

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**«Efectroscopía dieléctrica y otras
propiedades físicas de tartrados simples:
puros y dopados»**

**Autor: Manuel Eulalio Torres Betancor
Director: Dr. D. José F. Peraza Hernández**

Departamento de Física Fundamental y Experimental

D. José Fernando Peraza Hernández, Catedrático de Física Aplicada del Departamento de Física Básica de La Universidad de La Laguna,

CERTIFICO: Que D. Manuel Eulalio Torres Betancort, Licenciado en Ciencias Físicas, ha realizado bajo mi dirección la presente memoria titulada **“Espectroscopía dieléctrica y otras propiedades físicas de tartratos simples: puros y dopados”**, para optar al grado de doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, autorizo la presentación de la misma y firmo la presente certificación.

En La Laguna, a 24 de Septiembre de 1999.

Fdo.: José Fernando Peraza Hernández

A Margarita, y a mis hijas Laura y Elisa.

A mis padres.

Agradecimientos

Resulta muy difícil poder expresar en pocas y acertadas palabras, mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años me han ofrecido su ayuda y sobre todo, su amistad. Sin ellas no hubiera podido realizar este trabajo.

En primer lugar quiero expresar agradecimiento a mi director José Peraza Hernández, por la confianza depositada en mí desde el primer momento y por su constancia y ánimos dados durante estos años. También gracias a él y a Josefina Stockel por haberme incorporado en el Grupo de Crecimiento Cristalino de la Facultad de Física de esta Universidad.

A mis compañeros del laboratorio de Crecimiento Cristalino, Josefina Stockel y Trinidad López, por haber sintetizado los compuestos estudiados en esta memoria. También a ellos y en especial a Carlos Yanes les agradezco la ayuda prestada tanto en las labores de docencia como en investigación. Gracias por vuestros consejos y enseñanzas durante la realización del presente trabajo.

A Jean-Paul Parneix, director del "Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux", por su disposición y amabilidad durante mis estancias en este centro. También quiero expresar mi agradecimiento a mi amigo Pascal, becario de este centro, por su apoyo moral.

A Pablo A. Lorenzo, Cristina González, Catalina Ruiz y a Xavier Solans por su colaboración en la realización y discusión de algunos de los resultados experimentales presentados en esta memoria.

A Eduardo Hernández Bocanegra, del Dpto. de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco, por su disponibilidad a la hora de realizar algunas medidas experimentales y por la ayuda prestada en la interpretación de sus resultados.

A mis compañeros Ulises, Victor, ChENCHI y a Vicente por la amistad y la ayuda prestada en todo momento. También a ellos tengo que agradecerles los buenos ratos que hemos pasado juntos.

A Pedro Nuñez y Pedro Martín, por su amable disposición para la utilización de algunos equipos experimentales del Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Química.

A Manolo y Pedro, por los ánimos que me han infundido y por sus ayudas informáticas.

A Abelardo Díaz, del I.A.C., por la ayuda prestada en la fabricación de la celda de medidas dieléctricas y por su trato siempre afable.

A Margarita, mi esposa, pilar fundamental en el desarrollo de esta memoria. Ella ha sabido comprender lo difícil que es la realización de un trabajo de este tipo. Además quiero agradecerle el ánimo y apoyo dado en todo momento, así como, llevar el mayor peso de la educación de nuestras hijas Laura y Elisa, durante la realización de este trabajo.

A todos ellos muchísimas gracias.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 2. ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA	7
2.1. Polarización dieléctrica.....	9
2.2. Respuesta dieléctrica universal.....	18
2.3. Dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura.....	44
2.4. Referencias.....	47
Capítulo 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	49
3.1. Obtención y preparación de los materiales.....	51
3.1.1. Crecimiento cristalino: técnica de gel. Síntesis de tartratos.....	51
3.1.1.1. Síntesis de tartratos de calcio, zinc y cadmio.....	52
3.1.1.2. Síntesis de tartratos dopados.....	53
3.1.2. Elaboración de las muestras.....	53
3.2. Técnicas de caracterización de los materiales.....	54
3.2.1. Difracción de rayos X.....	54
3.2.2. Análisis térmico.....	54
3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	57
3.2.4. Espectroscopía dieléctrica. Métodos de medida de la permitividad dieléctrica.....	58
3.2.4.1. Técnica utilizada: analizador de impedancias.....	59
3.2.4.2. Celda de medida: diseño y calibrado.....	62
3.2.4.2a. Determinación experimental de los elementos del circuito equivalente.....	64
3.2.4.2b. Muestras patrones.....	64

3.2.4.2c. Determinación capacidad activa y residual.....	65
3.2.4.2d. Medida de la permitividad dieléctrica.....	66
3.2.4.3. Efecto de contacto electrodo-muestra.....	66
3.2.4.3a. Contacto óhmico.....	67
3.2.4.3b. Contacto no óhmico.....	70
3.2.4.4. Control y medida de la temperatura.....	74
3.2.4.5. Automatización del dispositivo experimental.....	75
3.3. Referencias.....	76

Capítulo 4. **RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA TARTRATOS**

SIMPLES PUROS	77
4.1. Introducción.....	79
4.2. Tartratos de elementos de transición.....	80
4.2.1. Tartrato de cadmio.....	80
4.2.1.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal.....	80
4.2.1.2. Estudio dieléctrico.....	83
4.2.2. Tartrato de zinc.....	88
4.2.2.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal.....	88
4.2.2.2. Análisis térmico: TG yDSC.....	89
4.2.2.3. Análisis dieléctrico.....	90
4.3. Discusión.....	91
4.4. Referencias.....	93

Capítulo 5. **RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA TARTRATOS**

DE CALCIO DOPADOS.....	95
5.1. Tartrato (L) de calcio tetrahidratado.....	97
5.1.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal.....	97
5.1.2. Análisis térmico: TG, DTG y DSC.....	102
5.1.3. Estudio dilatométrico.....	104

5.1.4. Estudio dieléctrico.....	106
5.2. Tartratos (L) de calcio dopados.....	109
5.2.1. Tartrato de calcio dopado con cobalto.....	112
5.2.1.1. Análisis térmico: TG y DSC.....	112
5.2.1.2. Estudio dilatométrico.....	113
5.2.1.3. Estudio dieléctrico.....	114
5.2.2. Tartrato de calcio dopado con zinc.....	117
5.2.2.1. Análisis térmico: TG y DSC.....	117
5.2.2.2. Estudio dilatométrico.....	118
5.2.2.3. Estudio dieléctrico.....	119
5.2.3. Tartrato de calcio dopado con cadmio.....	123
5.2.3.1. Análisis térmico: TG y DSC.....	123
5.2.3.2. Estudio dilatométrico.....	123
5.2.3.3. Estudio dieléctrico.....	124
5.2.4. Tartrato de calcio dopado con estroncio.....	128
5.2.4.1. Análisis térmico: TG y DSC.....	128
5.2.4.2. Estudio dilatométrico.....	128
5.2.4.3. Estudio dieléctrico.....	129
5.2.5. Tartrato de calcio dopado con bario.....	133
5.2.5.1. Análisis térmico: TG y DSC.....	133
5.2.5.2. Estudio dilatométrico.....	134
5.2.5.3. Estudio dieléctrico.....	135
5.3. Determinación de las energías de activación.....	139
5.4. Discusión.....	143
5.5. Referencias.....	147
Capítulo 6. CONCLUSIONES.....	149
Apéndice A. PLANOS DE CELDA DE MEDIDAS DIELECTRICAS.....	155
Apéndice B. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS C_0 Y C_a.....	171
Apéndice C. EFECTO DE LA HUMEDAD EN LAS MEDIDAS DIELECTRICAS.....	203

**Apéndice D. ESPECTROS RAMAN DE TARTRATOS
DE CALCIO DOPADOS.....209**

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El crecimiento cristalino y caracterización de sales tartrato, siguen siendo objeto de intensa investigación, y últimamente ha formado parte de los experimentos realizados a bordo de los programas espaciales europeos Spacelab. Algunos compuestos de esta familia son muy conocidos en el contexto de la industria agroalimentaria, en particular en el campo enológico, y otros en el dominio de la tecnología por sus propiedades piro, piezo y ferroeléctricas; no en vano el tartrato de sodio y potasio, más conocido como sal de Rochelle, fue el primer material en el que se descubrieron propiedades ferroeléctricas.

La fórmula general de los tartratos es $M_2C_4H_4O_6$, donde M es un elemento alcalino monovalente: Li, Na, K y/o un grupo amonio (NH_4), o $YC_4H_4O_6$ en el caso en que Y es un elemento divalente como Ca, Ba, Sr ... En algunos casos las moléculas de tartrato son hidratadas pudiendo contener una, dos, tres y hasta cuatro moléculas de H_2O , que pueden perderse con cierta facilidad al elevar su temperatura. Esta posibilidad, junto a las que ofrece el poder disponer de un gran número de elementos mono y/o divalentes con radios iónicos y números de coordinación similares, abre un interesante campo de estudio de propiedades físicas correlacionadas con propiedades de estructura para estos materiales; así como en el papel jugado por el ion tartrato y los diferentes cationes, en el cómo actúan los dopantes sobre la red, y en todos los detalles que permiten abundar en el conocimiento de los mecanismos físicos involucrados en las transiciones de fase, y en los que determinan sus propiedades de transporte y relajación dieléctrica.

Para estos fines, en nuestro grupo de trabajo hemos desarrollado una sistemática de investigación acerca de estos compuestos, en la que una vez determinada la técnica más adecuada para su obtención como material monocristalino. Realizada ésta, se procede a su caracterización estructural, análisis de composición e investigación de sus propiedades físicas, en particular a temperaturas próximas a las de las transiciones de fase asociadas a las pérdidas de moléculas de agua en la molécula del tartrato.

Para desarrollar esta estrategia, nos hemos formulado dos tipos de objetivos:

- el primero, de carácter experimental, consistente en la puesta a punto de diferentes técnicas de crecimiento cristalino por solución-gel, adecuadas para cada material, tanto si es puro como dopado; el desarrollo de una celda de medida de parámetros dieléctricos adecuada para el caso de muestras tipo pastilla, y finalmente, la utilización de una serie de equipos comerciales para obtener los parámetros físicos de nuestro interés.
- el segundo, de carácter más básico, es tratar de dar respuesta coherente a los resultados experimentales obtenidos, proponiendo nuevas hipótesis explicatorias o contrastando con otras ya existentes en la literatura cuando ello es posible.

En esta memoria mostramos los resultados obtenidos para los tartratos simples puros de Cd, Zn y Ca, y para los de Ca dopados con Ba, Sr, Co, Zn y Cd, algunos de los cuales ya han sido publicados. Dado que nuestro interés prioritario lo hemos establecido en términos de interpretar los espectros dieléctricos a la luz de las modernas teorías de la respuesta dieléctrica universal; por ello, en todos los casos estudiados, la información procedente de las diferentes técnicas utilizadas, aún cuando podría ser un fin en sí mismo, se ha utilizado como de apoyo a ese objetivo. Ello ha motivado que la presentación de la información obtenida para todos los compuestos estudiados haya seguido la secuencia: crecimiento, estructura, composición, análisis térmico y espectroscopía dieléctrica.

De ordinario, los resultados experimentales que se muestran en la literatura no dan cuenta de las numerosas dificultades inherentes a la aparición de efectos no deseados habitualmente presentes, como, por ejemplo, los derivados de la influencia de la humedad relativa ambiente, del efecto electrodo. Es por ello que hemos considerado oportuno tratar estos problemas con atención, y exponerlos en los oportunos apéndices a final de esta memoria, haciendo hincapié en las correspondientes precauciones experimentales y en su eliminación de la interpretación de magnitudes atribuibles a propiedades intrínsecas del material.

A continuación comentaremos, muy brevemente, el contenido de cada uno de los capítulos en los que está dividida la presente memoria.

En el Capítulo 2 se describen los fundamentos de la espectroscopía dieléctrica y las teorías de la respuesta dieléctrica universal. Se realiza un análisis de las funciones empíricas propuesta por Debye, Cole-Cole, Cole-Davison y Havriliak-Negami, para explicar la relajación dieléctrica.

El Capítulo 3 se dedica a explicar la técnica de crecimiento cristalino utilizada para la obtención de los tartratos y a la preparación de muestras aptas para las medidas dieléctricas, las cuales constituyen el eje central de esta tesis. Estas medidas han sido realizadas con una celda "pastilla", que ha sido diseñada y puesta a punto en nuestros laboratorios. También, en este capítulo, se describen otras técnicas experimentales que se han utilizado en la caracterización de estos materiales, indicando las condiciones experimentales en las que se han utilizado.

En el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados experimentales de la caracterización dieléctrica de los tartratos de cadmio y zinc. Estos resultados son contrastados con técnicas de difracción de rayos X y de análisis térmico. Se hace especial hincapié en la transición de fase estructural que presenta el tartrato de cadmio.

En el Capítulo 5 se estudia de forma detallada el tartrato de calcio puro para, posteriormente, determinar el efecto de los dopantes: estroncio, bario, cadmio, zinc y cobalto en él. Para ello se realiza, en primer lugar, un análisis de la presencia de los dopantes mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y Raman. A posteriori, se hace un estudio de sus propiedades dieléctricas; discutiendo los posibles mecanismos de conducción a través de sus energías de activación.

Finalmente, el Capítulo 6 de esta memoria ha sido dedicado a la exposición de las conclusiones más interesantes que se pueden extraer de la labor realizada.

Además de estos capítulos se han incluido cuatro apéndices. En el Apéndice A se presentan los planos correspondientes al diseño de la celda de medidas dieléctricas. En el Apéndice B se muestran las curvas de calibración de la celda con muestras patrones. El Apéndice C se dedica a explicar el efecto de la humedad en las medidas dieléctricas de estos compuestos. Y por último, el Apéndice D contiene los espectros Raman de los diferentes dopajes introducidos en el tartrato de calcio.

ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA

Un estudio de espectroscopía dieléctrica trata de obtener la respuesta de los materiales cuando se les aplica un campo eléctrico variable con el tiempo. Esta respuesta se expresa en términos de una magnitud macroscópica, la permitividad dieléctrica (ϵ), de cuyo análisis en función de la temperatura y frecuencia se obtiene información acerca de magnitudes microscópicas.

En este capítulo se describen los fundamentos de la espectroscopía dieléctrica, introduciendo las teorías de la respuesta dieléctrica universal para explicar el origen de las contribuciones a la permitividad estática y dinámica. Así mismo, se detallan las funciones empíricas propuestas por Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson y Havriliak-Negami para explicar la relajación dieléctrica.

2.1. Polarización dieléctrica

Considerando que un material dieléctrico está constituido por moléculas, y éstas por átomos e iones en un marco de linealidad en la relación causa-efecto, aproximación válida para campos poco intensos. Cuando sobre el material se aplica un campo externo, en sus unidades locales se induce un momento dipolar en la dirección del campo local asociado con la redistribución de las nubes electrónicas de los átomos, con desplazamientos iónicos, o por un efecto neto de carácter estadístico, resultado de la competición entre la energía de desorden térmico y la energía de ordenamiento debida a la interacción dipolo-campo cuando se trata de moléculas polares, que en todos los casos es proporcional al campo local actuante. Este es el campo promedio espacio-temporal que "ve" esa especie polarizable, siendo la constante de proporcionalidad (polarizabilidad) en primera aproximación independiente de la temperatura para el caso iónico y electrónico, e inversamente proporcional a la temperatura absoluta T , para temperaturas del orden de la ambiente o superiores, para el caso de moléculas polares [1].

Un primer aspecto a considerar es la no coincidencia, sobre todo para materiales de carácter polar, entre el campo aplicado y el campo local, que conduce a las aproximaciones de Mossotti válida para sistemas muy diluidos y no polares, y la de Onsager para sistemas dieléctricos polares diluidos, o sea, de pequeña interacción, que ha sufrido posteriores aproximaciones (Fröhlich, Kirkwood) [2].

Otros problemas, de no menor interés, están relacionados con la existencia de inhomogeneidades como, por ejemplo, defectos, diferentes conectividades en las interfases, y un largo etcétera. Todo ello altera el orden local en las estructuras y provocan numerosos efectos expúreos en el sentido de no estar relacionados directamente con las denominadas propiedades de volumen del material.

En particular, en el caso de medios granulares existen diversas aproximaciones en el marco de las teorías del medio efectivo [3-7], que pretenden obtener la

permitividad del material, pero todas exigen el conocimiento de la morfología de los granos constituyentes [8]. En este tipo de materiales se presentan además dos efectos importantes: la posibilidad de difusión de moléculas del medio exterior hacia su interior, y la relajación de carga espacial o interfacial [9]; que pueden enmascarar el comportamiento de las propiedades de volumen, sobre todo en el rango de muy baja frecuencia.

Obviando estas dificultades, desde un punto de vista macroscópico, la polarización puede representarse por el vector polarización \vec{P} , definido como la suma promedio por unidad de volumen, extendida a un pequeño volumen, aunque suficientemente grande desde el punto de vista microscópico, de todos los momentos dipolares de las especies polarizables contenidas en su interior, que resulta obviamente proporcional al campo aplicado, pudiendo escribirse:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \mathbf{c} \vec{E} \quad (2.1)$$

Siendo χ la susceptibilidad dieléctrica, que en la situación más general tendrá carácter tensorial. Como sabemos el vector desplazamiento eléctrico \vec{D} , está relacionado con la densidad de carga libre ρ mediante la ecuación de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$, y con el vector polarización a través de $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, con lo que $\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \mathbf{c}) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E}$, siendo ϵ la permitividad dieléctrica del medio.

Aunque la respuesta del material depende también de diversas magnitudes como temperatura, presión, etc., se consideran sólo los aspectos temporales-frecuenciales de dependencia con las características del campo eléctrico, en el caso de un campo aplicado estático, ignorando el transitorio, al tratarse de un problema que ignora la variable tiempo; sólo ha de considerarse la situación de equilibrio final, no incluyendo la dinámica de los sistemas polarizables y con ello sus tiempos característicos. Por ello, resulta imposible una discriminación de participación en el resultado final, de modo que si queremos información acerca de esta dinámica, la cual nos permitirá inferir sobre la

naturaleza y mecanismos de cambio de las especies polarizables involucradas en el material, hemos de estudiar la respuesta de los materiales sometidos a campos variables con el tiempo, y caracterizarla adecuadamente.

En una situación dinámica, la relación entre \vec{E} y \vec{D} adopta la forma:

$$\vec{D}(t) = \mathbf{\epsilon}(t)\vec{E}(t) \quad (2.2)$$

donde ahora $\epsilon(t)$ representa la permitividad dieléctrica del material en cada instante.

Como una señal de campo aplicado que tenga una forma funcional de dependencia temporal cualquiera, y en particular una de tipo armónico, puede obtenerse por superposición de pulsos rectangulares de duración infinitesimal, consideraremos sucesivamente que ocurre cuando seguimos la secuencia pulso rectangular, impulsión(función δ), función armónica [10].

Comenzamos analizando el caso más sencillo, consistente en la aplicación sobre el dieléctrico de un pulso eléctrico rectangular definido por: $\vec{E}(t) = \vec{E}_0$, para un tiempo t comprendido entre θ y $\theta + d\theta$, y por $\vec{E}(t) = 0$ para el resto. Esta función se puede descomponer en una suma de dos funciones escalón, $\Gamma(t)$, resultando:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 [\Gamma(t - \mathbf{q}) - \Gamma(t - \mathbf{q} - d\mathbf{q})] \quad (2.3)$$

La respuesta a este estímulo se puede separar en dos componentes: una respuesta instantánea debido a la polarización inducida (electrónica o iónica), caracterizada por una constante dieléctrica ϵ_∞ , y por otro lado una respuesta más lenta debida al mecanismo de polarización orientacional, definida por la constante ϵ_s . La incorporación de las componentes instantánea y lenta a un mecanismo concreto de polarización depende de la rapidez de variación del campo. Por ello, vamos a considerar

que el tiempo de subida del campo eléctrico es inferior al tiempo de oscilación propia de los iones y de las cargas electrónicas en los dieléctricos.

Con estas consideraciones el vector desplazamiento eléctrico vendrá dado por:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_1(t) + \vec{D}_2(t) \quad (2.4)$$

siendo \vec{D}_1 y \vec{D}_2 las respuestas al escalón creciente $[E_0\Gamma(t-\mathbf{q})]$ y al escalón decreciente $[-E_0\Gamma(t-\mathbf{q}-d\mathbf{q})]$ del campo eléctrico respectivamente:

$$\vec{D}_1(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}_0 \Gamma(t-\mathbf{q}) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \vec{E}_0 f(t-\mathbf{q}) \quad (2.5)$$

$$\vec{D}_2(t) = -\mathbf{e}_\infty \vec{E}_0 \Gamma(t-\mathbf{q}-d\mathbf{q}) - (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \vec{E}_0 f(t-\mathbf{q}-d\mathbf{q}) \quad (2.6)$$

En cada una de estas dos expresiones el primer sumando representa la respuesta instantánea, mientras que el segundo da cuenta de una respuesta más lenta (polarización retardada). Este último efecto está caracterizado, matemáticamente, por una función temporal $f(t)$, cuyos límites de variación han de ser 0 para $t=0$ y 1 para $t \rightarrow \infty$, ya que se admite que para intervalos de tiempo t , suficientemente largos, la polarización retardada alcanza su valor máximo de saturación.

Para pulsos eléctricos de duración suficientemente corta (función delta de Dirac), podemos expresar:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_1(t) + \vec{D}_2(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}(t) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \vec{E}_0 f'(t-\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (2.7)$$

donde $f' = -\frac{df}{dt}$

Las ecuaciones (2.5) y (2.6) han sido obtenidas considerando que el dieléctrico es lineal y que se cumple el principio de superposición.

Debido a los límites de variación de $f(t)$ y dado que ésta ha de ser una función que crece monótonamente hasta alcanzar un valor de saturación, la función $f'(t)$ ha de ser necesariamente una función decreciente que se anula en el infinito. A la función $\Phi(t) = f'(t)$, se le denomina función respuesta del dieléctrico. Tendremos, por tanto, que el valor de $\vec{D}(t)$, correspondiente a un campo eléctrico $\vec{E}(t)$ en forma de pulso rectangular de duración infinitesimal iniciado en el tiempo $t = \mathbf{q}$, es

$$\vec{D}(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}(t) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \vec{E}_0 \Phi(t - \mathbf{q}) \quad (2.8)$$

donde \vec{E}_0 es la altura del pulso.

De acuerdo con esto, cualquier campo variable $\vec{E}(t)$, aplicado desde un tiempo $t = -\infty$, siempre puede ser descompuesto en una suma de infinitos pulsos rectangulares de duración $d\theta$. De acuerdo con el principio de superposición, el vector desplazamiento eléctrico en un instante t vendrá dado por la suma, en forma integral, de todas las contribuciones previas correspondientes a cada uno de los pulsos rectangulares:

$$\vec{D}(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}(t) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_{-\infty}^t \Phi(t - \mathbf{q}) \vec{E}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (2.9)$$

y haciendo el cambio de variable $u = t - \mathbf{q}$, resulta

$$\vec{D}(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}(t) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \vec{E}(t - u) du \quad (2.10)$$

El primer sumando de esta ecuación da cuenta de la respuesta instantánea del sistema, mientras que el segundo corresponde a la respuesta retardada debido al efecto de la polarización orientacional. El resultado anterior expresa cómo se puede obtener la

respuesta del dieléctrico $\vec{D}(t)$, a un campo variable cualquiera $\vec{E}(t)$ si se conoce la función respuesta a la polarización $\Phi(u)$.

La integral que aparece en la ecuación (2.10) representa un producto de convolución entre $\Phi(t)$ y $\vec{E}(t)$, es decir:

$$\vec{D}(t) = \mathbf{e}_\infty \vec{E}(t) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) [\Phi(t) \otimes \vec{E}(t)] \quad (2.11)$$

Aplicando la transformación de Fourier a los dos miembros de esta igualdad, se obtiene:

$$D(\omega) = \mathbf{e}_\infty E(\omega) + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) E(\omega) \Phi(\omega) \quad (2.12)$$

donde $D(\omega)$, $E(\omega)$, $\Phi(\omega)$, son las transformadas de Fourier de las funciones $\vec{D}(t)$, $\vec{E}(t)$ y $\Phi(t)$ respectivamente. La transformada de Fourier de una función es una operación matemática a través de la cual se obtiene otra función que representa el espectro continuo de frecuencias, ω , de la primera. La ecuación (2.12) indica que cada componente de Fourier $E(\omega)$ del campo aplicado, $\vec{E}(t)$, origina su propia respuesta $D(\omega)$ a través de la función respuesta $\Phi(\omega)$, con independencia de las demás componentes.

La determinación de la respuesta dieléctrica cuando se aplica un campo sinusoidal alterno de frecuencia ω , $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, se puede obtener de manera análoga al caso anterior, partiendo de la ecuación (2.10). El vector desplazamiento eléctrico vendrá, así, dado por:

$$\vec{D}(t) = \left[\mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) e^{-i\omega u} du \right] \vec{E}(t) \quad (2.13)$$

La ecuación (2.13) expresa la relación de proporcionalidad entre \vec{D} y \vec{E} para dieléctricos lineales. Dado que esta relación de proporcionalidad es un número complejo, se podrá escribir de forma general, para campos alternos:

$$\vec{D}(\mathbf{w}, t) = \mathbf{e}^*(\mathbf{w})\vec{E}(\mathbf{w}, t) \quad (2.14)$$

siendo $\mathbf{e}^*(\mathbf{w})$ la permitividad dieléctrica compleja para una frecuencia ω , definida por dos componentes, $\mathbf{e}'(\mathbf{w})$ y $\mathbf{e}''(\mathbf{w})$ que corresponden a la parte real e imaginaria respectivamente de $\mathbf{e}^*(\mathbf{w})$:

$$\mathbf{e}^*(\mathbf{w}) = \mathbf{e}'(\mathbf{w}) - i\mathbf{e}''(\mathbf{w}) \quad (2.15)$$

Las ecuaciones anteriores expresan un hecho fundamental del comportamiento bajo la acción de campos alternos sinusoidales, que se manifiesta en la aparición de un desfase entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta del dieléctrico expresada por $\vec{D}(t)$. Este desfase es consecuencia del retraso de la polarización respecto al campo aplicado, lo cual implica también que la permitividad dieléctrica compleja este determinada por dos componentes, tal como se indica en la ecuación (2.15).

Partiendo de las ecuaciones (2.13) a (2.15) se pueden obtener las componentes de la permitividad dieléctrica compleja. Así se tiene:

$$\mathbf{e}^*(\mathbf{w}) = \mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) e^{-i\mathbf{w}u} du \quad (2.16)$$

de donde resulta

$$\mathbf{e}'(\mathbf{w}) = \mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \cos(\mathbf{w}u) du \quad (2.17)$$

$$\mathbf{e}''(\mathbf{w}) = (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \text{sen}(\mathbf{w}u) du \quad (2.18)$$

Las dos últimas ecuaciones indican que, salvo términos constantes, las componentes $\mathbf{e}'(\omega)$ y $\mathbf{e}''(\omega)$ de la permitividad dieléctrica son, respectivamente, la transformada de Fourier, seno y coseno, de la función respuesta, $\Phi(u)$.

Según el principio de superposición tendremos que la permitividad dieléctrica es la suma de diferentes contribuciones que no están acopladas entre sí. Por ello, la permitividad dieléctrica total se puede obtener a partir de la ecuación:

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + \sum_k [\mathbf{e}'_k(\omega) - i\mathbf{e}''_k(\omega)] \quad (2.19)$$

Cada contribución tendrá su propia frecuencia y cada mecanismo contribuirá de forma aditiva, en una cantidad \mathbf{e}'_k , al valor total de la parte real de la permitividad en la región de baja frecuencia. A medida que se aumenta la frecuencia del campo eléctrico, los mecanismos de polarización orientacional, iónica y electrónica, por este orden, dejan sucesivamente de contribuir en las regiones de micro-ondas, IR, y visible, respectivamente, lo cual da lugar a una disminución escalonada de la parte real de permitividad. En cuanto a la parte imaginaria, los diferentes mecanismos de polarización dan una contribución \mathbf{e}''_k , limitada a un cierto margen de frecuencias, siendo su contribución prácticamente nula fuera de este margen [11].

Por lo que respecta a la conductividad, si consideramos un condensador que tenga como medio un material dieléctrico, cuando éste se encuentre sometido a un campo externo, el vector densidad de corriente total \vec{J} , de acuerdo con la ecuación de Maxwell, $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}$, se puede expresar como:

$$\vec{J} = \vec{J}_{cond} + \vec{J}_{desp} = \vec{J}_{cond} + \frac{\vec{\mathcal{D}}}{\mathcal{I}t} \quad (2.20)$$

donde \vec{J}_{cond} representa la densidad de corrientes de conducción y $\frac{\vec{\mathcal{D}}}{\mathcal{I}t}$ la densidad de corriente de desplazamiento.

Haciendo uso de la notación compleja, podemos expresar la conductividad \mathbf{s}^* como:

$$\mathbf{s}^* = \mathbf{s}' + i\mathbf{s}'' \quad (2.21)$$

pudiéndose, entonces, expresar $\vec{\mathbf{J}}_{\text{cond}}$ como:

$$\vec{\mathbf{J}}_{\text{cond}} = (\mathbf{s}' + i\mathbf{s}'')\vec{\mathbf{E}} \quad (2.22)$$

por otro lado, teniendo en cuenta las ecuaciones (2.14) y (2.15) y suponiendo un campo aplicado $\vec{\mathbf{E}}(t) = \vec{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega t}$, podemos expresar $\vec{\mathbf{J}}_{\text{desp}}$ como:

$$\vec{\mathbf{J}}_{\text{desp}} = (\mathbf{w}\mathbf{e}'' + i\mathbf{w}\mathbf{e}')\vec{\mathbf{E}} \quad (2.23)$$

Luego introduciendo las ecuaciones (2.22) y (2.23) en (2.20) se tiene

$$\vec{\mathbf{J}} = (\mathbf{s}' + \mathbf{w}\mathbf{e}'')\vec{\mathbf{E}} + i(\mathbf{s}'' + \mathbf{w}\mathbf{e}')\vec{\mathbf{E}} \quad (2.24)$$

Esta expresión nos pone de manifiesto, explícitamente, la existencia de una componente de la densidad de corriente en fase con el campo, dada por: $(\sigma' + \omega\epsilon'')E$ y de otra en cuadratura: $(\mathbf{s}'' + \mathbf{w}\mathbf{e}')E$.

En el rango de bajas frecuencias, podemos suponer que $\mathbf{s}''(\omega)$ es despreciable frente a $\mathbf{s}'(\omega)$, y en particular es nula para $\omega = 0$, lo que nos permite considerar $\mathbf{s}' \approx \mathbf{s}_{dc}$, siendo \mathbf{s}_{dc} la conductividad en corriente continua. Esta consideración nos permite definir la parte real de la conductividad total

$$\mathbf{s}'_t(\omega) = \mathbf{s}_{dc} + \mathbf{w}\mathbf{e}''(\omega) \quad (2.25)$$

y en consecuencia podemos expresar la permitividad dieléctrica compleja, medida por un puente de impedancia u otro instrumento, como

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + \mathbf{e}'(\omega) - i \left[\mathbf{e}''(\omega) + \frac{\mathbf{S}_{dc}}{\omega} \right] \quad (2.26)$$

donde se ha añadido la contribución \mathbf{S}_{dc}/ω a la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del material. Esta ecuación indica que el orden de magnitud de la conductividad en corriente continua es bastante importante en la región de baja frecuencia, y desde el punto de vista experimental, es necesario conocer esta contribución para poder determinar las pérdidas dieléctricas.

2.2. Respuesta dieléctrica universal

La respuesta dieléctrica de sólidos, líquidos y gases continúa siendo objeto de intensa investigación, dado su carácter de materia de conocimiento básico en cuanto a aportaciones sobre los mecanismos moleculares que se implican en la relajación dieléctrica. Los datos experimentales que suministra la bibliografía son muy abundantes y en relación a un comportamiento frecuencial, cubren un intervalo que va desde 10^{-6} Hz hasta 10^{16} Hz, con sólo pequeños lapsos, lo que supone, si añadimos resultados en d.c., cubrir prácticamente todo el espectro electromagnético hasta el visible.

Las interpretaciones teóricas de las propiedades de gases y líquidos, en el rango que va desde microondas hasta la región óptica, han conducido a modernas aproximaciones bastante aceptables. En cambio, para sólidos dentro del dominio de los subGHz, donde su importancia es más notoria, se ha permanecido dentro de ciertas aproximaciones ad hoc para cada material en particular; basándose las explicaciones en modelos que en la mayoría de los casos resultan arbitrarios o de carácter analítico, con la consiguiente incomprensión de los mecanismos fundamentales que originan esa respuesta dieléctrica.

Una revisión de datos experimentales [12] ha puesto de manifiesto que un

conjunto muy considerable de sólidos muestran, por encima de la frecuencia angular ω_p , asociada al cambio de pendiente en la representación $\text{Log } c''(\omega) - \text{Log } \omega$, una respuesta dieléctrica debida a la contribución de un único mecanismo elemental, a una temperatura dada, de la forma indicada en la figura 2.1. Se observa, en cambio, que materiales con respuesta de baja frecuencia dominada por portadores de carga para los cuales no es discernible el pico de pérdidas por la adición de una conductividad de corriente continua, que contribuye con un término s_{dc}/ω , exhiben para frecuencias angulares menores que ω_p un comportamiento distinto al del resto.

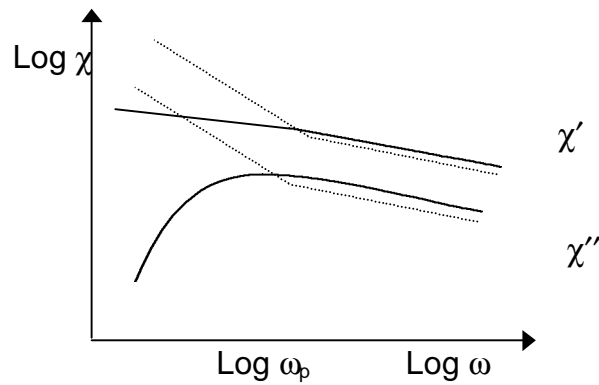


Figura 2.1. Respuesta dieléctrica debida a la contribución de un único mecanismo elemental (línea continua). La línea discontinua corresponde a la respuesta de baja frecuencia dominada por portadores de carga.

Así pues, para ambas clases de materiales, el comportamiento por encima de ω_p es similar, no ocurriendo lo mismo para frecuencias inferiores a ese límite. De modo, que aunque el comportamiento indicado a trazo continuo es ajustable mediante la ley empírica:

$$c''(\omega) \propto \frac{\omega^m}{(\omega_p^2 + \omega^2)^{\frac{1-n+m}{2}}} \quad (2.27)$$

con $0 < m < 1$ y $0 < n < 1$, el de puntos, no lo es en su totalidad, pudiéndose utilizar no obstante, para la región de más altas frecuencias dentro del espectro considerado

Los parámetros m y n describen el comportamiento pre y post-pico respectivamente. Tanto la frecuencia angular de cambio de pendiente ω_p (‘‘crossover’’, en la literatura) como el conjunto de parámetros m y n dependen de la temperatura; observándose que ω_p se desplaza hacia las frecuencias más altas con el aumento de temperatura.

Fijándonos únicamente en la región post-pico ($\omega > \omega_p$), la relación empírica antes propuesta, se reduce a:

$$c''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad (2.28)$$

ley propuesta por Jonscher como ‘‘universal’’. Dentro de la hipótesis de linealidad y para sistemas como los materiales dieléctricos, que obedecen al Principio de Causalidad, la aplicación de las relaciones de Kramers-Krönig nos permiten obtener la misma forma funcional para $\chi'(\omega)$, resultando que sí:

$$c''(\omega) = A\omega^{n-1} \Rightarrow c'(\omega) = A \operatorname{tg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \omega^{n-1} \quad (2.29)$$

y por tanto

$$\frac{c''(\omega)}{c'(\omega)} = \cot g\left(\frac{n\pi}{2}\right) = cte \quad (2.30)$$

resultado que está en franca contradicción con las predicciones de un comportamiento tipo Debye, para el cual

$$\frac{c''(\omega)}{c'(\omega)} = \omega t \quad (2.31)$$

Una consecuencia inmediata de las ecuaciones (2.28) y (2.30), es que si denotamos por W_d a la energía disipada o perdida por ciclo, y por W_a la almacenada en igual período de tiempo, resulta que:

$$\frac{W_d}{W_a} = cte \quad (2.32)$$

O sea, que el inverso del factor de calidad Q asociado al dieléctrico, ha de ser, en ese intervalo de frecuencias para el que se establece la validez de la ‘ley universal’, independiente de ω . Lo que nos proporciona un nuevo punto de vista en el que el problema habría de plantearse, dada la evidencia soportada con experimentalidad que conduce a (2.27), en términos de conocer un mecanismo físico que pudiera conducirnos a (2.32), dependiendo solamente de hipótesis muy básicas y, por tanto, muy generales sobre la constitución de la materia.

Históricamente se han seguido dos criterios relativamente diferenciados que intentan una explicación de la relajación dieléctrica y que, básicamente, se diferencian en el planteamiento del problema: así, mientras que en unos casos se proponen funciones empíricas para comportamientos simétricos del tipo Debye, Cole-Cole, o para comportamientos asimétricos contemplados en las propuestas por Cole-Davidson, o Havriliak-Negami, que nos conducen a la correspondiente función de distribución de tiempos de relajación; en otros se propone una función de distribución de tiempos de relajación ad hoc que ajuste el comportamiento experimental observado en la respuesta dieléctrica [4]. Hagamos un análisis más detallado de estos modelos de relajación dieléctrica, siguiendo un orden cronológico y según consideremos un único tiempo de relajación o una distribución de tiempos de relajación:

Modelo de Debye.

Este modelo [13] considera un medio formado por un conjunto de moléculas polares idénticas que no interaccionan eléctricamente y que se pueden mover libremente en un medio viscoso.

La función respuesta $\Phi(t)$, para este modelo, se puede expresar como:

$$\Phi(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{t} \quad (2.33)$$

donde la constante de tiempo τ representa el tiempo de relajación del sistema, y está relacionado con la viscosidad del medio y la temperatura.

Introduciendo esta expresión en la ecuación (2.13) se obtiene para la permitividad dieléctrica compleja

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \Phi(t) e^{-i\omega t} dt = \mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \frac{e^{-t(\frac{1}{\tau} + i\omega)}}{t} dt \quad (2.34)$$

de donde se obtiene que:

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + \frac{\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.35)$$

y separando parte real y parte imaginaria e igualando a la ecuación (2.15) se obtienen las ecuaciones de Debye:

$$\mathbf{e}'(\omega) = \mathbf{e}_\infty + \frac{\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.36)$$

$$\mathbf{e}''(\omega) = \frac{(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.37)$$

La representación de $\mathbf{e}'(\omega)$ y $\mathbf{e}''(\omega)$ frente al logaritmo de la frecuencia muestra, como consecuencia de la relajación dipolar, una disminución de la permitividad y la aparición de un pico de absorción en las pérdidas dieléctricas, simétrico y centrado en $\frac{1}{\tau}$.

Un método práctico para determinar si un dieléctrico se adapta o no al modelo de Debye consiste en representar los valores \mathbf{e}'' en función de los de \mathbf{e}' para cada una de las frecuencias (diagrama de Argand o representación de Cole-Cole), obteniéndose

así un círculo centrado en el eje e' según se indica en la figura 2.2. La ecuación del círculo, obtenida eliminando $\omega\tau$ de las ecuaciones (2.36) y (2.37), viene dada por:

$$\left[e' - \frac{e_s + e_\infty}{2} \right]^2 + e''^2 = \left[\frac{e_s - e_\infty}{2} \right]^2 \quad (2.38)$$

De acuerdo con las ecuaciones (2.36) y (2.37), se tiene que $e'(w=0) = e_s$ y $e'(w=\infty) = e_\infty$. Además cuando $w = \frac{1}{t}$, e'' alcanza el valor máximo $\left(\frac{e_s - e_\infty}{2} \right)$ y $e' = \frac{e_s + e_\infty}{2}$.

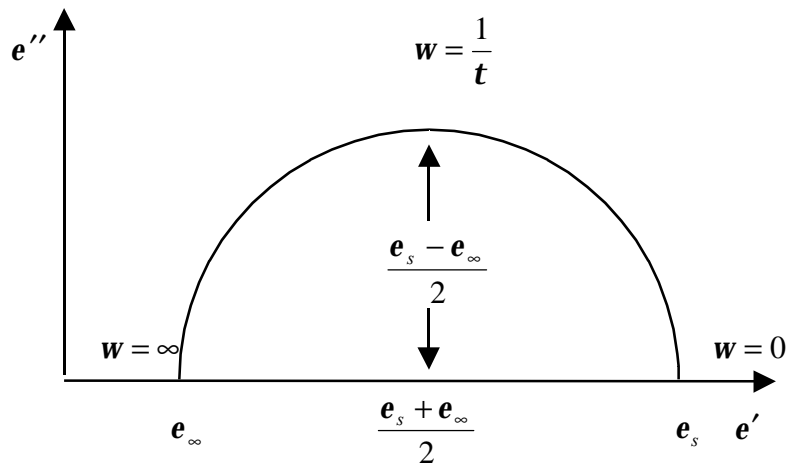


Figura 2.2. Diagrama de Argand para un material dieléctrico que obedece al modelo de Debye.

Al aplicar el modelo de Debye a muchos sólidos se ha encontrado discrepancias entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas de éste. Esta situación no es sorprendente debido a que la respuesta dieléctrica surge como consecuencia de la interacción de muchas partículas, y ésta, es precisamente, la parte que se desprecia en el modelo de Debye. Esto ha llevado a considerar la posibilidad de la existencia de múltiples tiempos de relajación, debido a que cada uno de los dipolos presentes en una molécula puede tener una interacción diferente con el resto de los átomos o moléculas del material.

Las discrepancias, anteriormente comentadas, se manifiestan por la aparición de más de un máximo al representar ϵ'' en función de la frecuencia, o por el ensanchamiento del pico en dicha representación respecto del comportamiento ideal de Debye.

Wagner [14] para tener en cuenta estos fenómenos, propuso el uso de una distribución continua de tiempos de relajación $g(t)$, la cual está relacionada con la permitividad dieléctrica compleja por:

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \int_0^\infty \frac{g(t)}{1 + i\omega t} dt \quad (2.39)$$

donde $\int_0^\infty g(t) dt = 1$

Para el cálculo de la función de distribución $g(t)$ se necesita introducir una fórmula empírica de $\mathbf{e}^*(\omega)$, en el cual los parámetros son ajustados a los resultados experimentales. Las fórmulas empíricas más usadas son las propuestas por Cole-Cole, Cole-Davidson y Havriliak-Negami.

Función de Cole-Cole

En algunos dieléctricos la respuesta a campos eléctricos alternos se aproxima a la de Debye, en el sentido de que presentan picos simétricos en la curva de $\mathbf{e}''(\omega)$, aunque los picos son algo más amplios que los que predice la ecuación (2.37). Este hecho se corresponde con un desplazamiento del centro del círculo de Cole-Cole sobre una recta formando un cierto ángulo, $\alpha p / 2$ con el eje \mathbf{e}' , tal como se indica en la figura 2.3. El comportamiento de estos dieléctricos ha sido descrito por la función empírica propuesta por Cole-Cole [15]:

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}_\infty + \frac{\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.40)$$

donde $0 \leq a < 1$. Para $a = 0$, se obtiene la ecuación de Debye.

Separando parte real e imaginaria e igualando a la ecuación (2.15), se tiene

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \left[1 + (\omega\tau)^{(1-a)} \operatorname{sen} \frac{ap}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-a)} \operatorname{sen} \frac{ap}{2} + (\omega\tau)^{2(1-a)}} \quad (2.41)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(\omega\tau)^{(1-a)} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-a)} \operatorname{sen} \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-a)}} \quad (2.42)$$

Haciendo el cambio $(\omega\tau)^{(1-a)} = e^z$ y haciendo uso de las funciones hiperbólicas, se obtiene la ecuación de un círculo, dada por la expresión (2.43), de radio $\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \operatorname{sec} \frac{ap}{2}$, estando el centro del círculo por debajo del eje de la parte real de la permitividad.

$$\left[\epsilon' - \frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_{\infty}) \right]^2 + \left[\epsilon'' + \frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \operatorname{tg} \frac{ap}{2} \right]^2 = \left[\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \operatorname{sec} \frac{ap}{2} \right]^2 \quad (2.43)$$

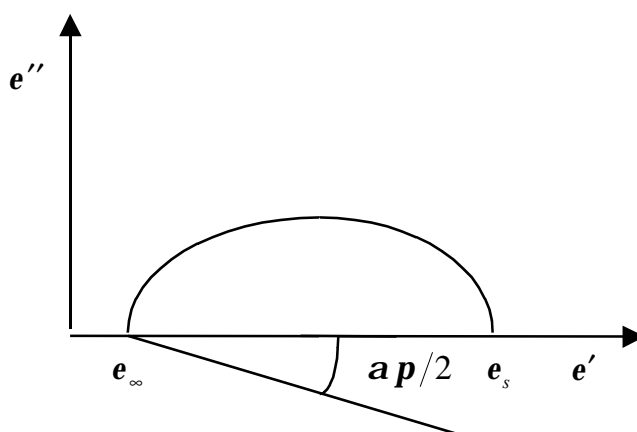


Figura 2.3. Diagrama de Argand para un dieléctrico que se ajusta a la función de Cole-Cole.

Función de Cole-Davidson

Una desviación muy común del modelo de Debye consiste en una asimetría en la forma del pico de $\epsilon''(\omega)$, lo cual se traduce en el diagrama de Argand en un arco oblicuo, según se muestra en la figura 2.4. En este caso, Cole y Davidson [16,17] propusieron la siguiente fórmula empírica:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^b} \quad (2.44)$$

donde $0 < b \leq 1$. Para $b = 1$, se tiene el comportamiento de Debye

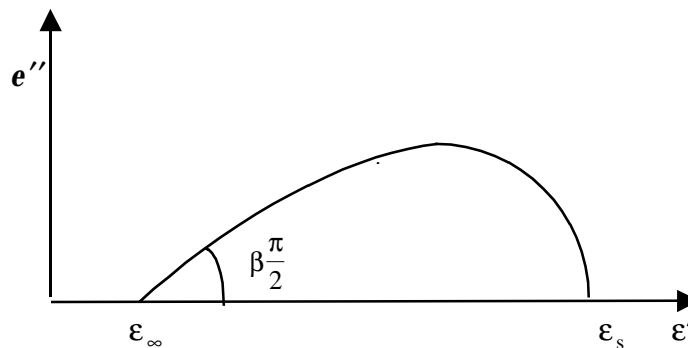


Figura 2.4. Diagrama de Argand para un dieléctrico que obedece a la función de Cole-Davidson.

Función de Havriliak-Negami

S.Havriliak y S. Negami propusieron la siguiente función empírica [18]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-a}\right]^b} \quad (2.45)$$

$$e'(w) = e_{\infty} + \frac{(e_s - e_{\infty}) \cos(\mathbf{bj})}{\left[1 + 2(\mathbf{wt})^{(1-a)} \operatorname{sen}\left(\mathbf{a} \frac{\mathbf{p}}{2}\right) + (\mathbf{wt})^{2(1-a)} \right]^{b/2}} \quad (2.46)$$

$$e''(w) = \frac{(e_s - e_{\infty}) \operatorname{sen}(\mathbf{bj})}{\left[1 + 2(\mathbf{wt})^{(1-a)} \operatorname{sen}\left(\mathbf{a} \frac{\mathbf{p}}{2}\right) + (\mathbf{wt})^{2(1-a)} \right]^{b/2}} \quad (2.47)$$

donde $\mathbf{j} = \operatorname{arctg} \left[\frac{(\mathbf{wt})^{(1-a)} \cos\left(\mathbf{a} \frac{\mathbf{p}}{2}\right)}{1 + (\mathbf{wt})^{(1-a)} \operatorname{sen}\left(\mathbf{a} \frac{\mathbf{p}}{2}\right)} \right]$

Esta función representa una ley general a partir de la cual se pueden obtener las ecuaciones de Debye ($\mathbf{a} = 0$ y $\mathbf{b} = 1$), Cole-Cole ($0 \leq \mathbf{a} < 1$ y $\mathbf{b} = 1$) y Cole-Davidson ($\mathbf{a} = 0$ y $0 < \mathbf{b} \leq 1$).

Nuestra principal objeción a estos planteamientos radica en que un error en el ajuste de los datos experimentales introducidos en la función empírica que se utiliza para obtener la función de distribución de tiempos de relajación, puede conducir a una indeterminación en la forma funcional de ésta. De otra parte, una elección adecuada en los parámetros que definen algunas de las distribuciones de tiempos de relajación más usuales, produce formas indistinguibles de estas funciones, lo que se traduce en ambas situaciones en la subsiguiente dificultad para asignarles un significado físico[19].

Recientemente el esfuerzo redoblado del análisis de los resultados experimentales, en situaciones atribuibles a muy diversos mecanismos físicos (hopping, estados localizados, rotación dipolar, etc.), ha conducido a modelos teóricos de carácter cualitativo [20], que posteriormente se han corroborado desde un análisis cuantitativo [21,22], de los que se ofrece un interesante compendio en [23].

- El modelo cualitativo de Jonscher de la carga apantallante.

Jonscher propone la siguiente explicación, muy simple y de carácter eminentemente empírico e intuitivo pero sustanciosa, del comportamiento observado en la región post-pico a través de un mecanismo de "salto apantallado":

A diferencia de lo que acontece con los medios poco densos, los dipolos en los sólidos no pueden rotar libremente como requiere un comportamiento tipo Debye, sino que están obligados a unas orientaciones discretas respecto a sus vecinos más próximos, y tanto si el sólido es cristalino como si es amorfo, las transiciones entre estas orientaciones discretas ocurren "bruscamente", de modo análogo a un salto de portador de carga entre posiciones localizadas.

Supongamos un material en el que existen densidades significativas de carga localizada (electrones, portadores iónicos), capaces de saltar al azar entre posiciones localizadas. Estos estados localizados habrán de considerarse como niveles energéticos localizados, es decir, localizados en posición espacial y energía.

Si consideramos el salto de una carga $+q$, entre dos posiciones localizadas i, j , separadas una distancia r_{ij} y con una frecuencia natural de salto $1/\tau_o$, donde τ_o es el tiempo transcurrido entre saltos sucesivos, estaríamos ante un sistema biestable; el equivalente más simple del salto dipolar, viniendo las pérdidas caracterizadas, si no se hace ningún otro tipo de consideración adicional, por la ecuación:

$$c''(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau_o} \quad (2.48)$$

Ahora bien, una carga $+q$ localizada en una posición i impone un potencial coulombiano en su entorno material, y éste tiende a repeler cargas del mismo signo y atraer cualquier tipo de partícula cargada de signo contrario que se encuentre en su

proximidad, lo que se traduce en un apantallamiento de la carga en cuestión. En la situación de equilibrio el potencial coulombiano apantallado requiere una solución autoconsistente obtenida considerando la interacción entre el potencial y los portadores de carga.

En el caso límite de un gas de portadores libres, obtendríamos tal grado de apantallamiento del potencial que la carga efectiva decrecería rápidamente hasta anularse mas allá de unas pocas longitudes de Debye. En cambio, para un sistema de portadores de carga localizados, el apantallamiento no puede ser tan completo, dado que estas no poseen movilidad suficiente como para satisfacer la densidad local exacta exigida por el valor local del potencial, de modo que podemos suponer que el valor de la carga $+q$ en la posición i se reduce, por efecto del apantallamiento parcial, a un valor $p \cdot q$, siendo $p \leq 1$.

Obsérvese que un sistema de dipolos "ideales", es decir, con una estructura de distribución de carga rígida, no permite una variación del apantallamiento al verse imposibilitada una transferencia de carga. Por suerte, los dipolos moleculares reales tienen una longitud finita dentro de una escala atómica, e invariablemente uno de sus polos está más rígidamente fijado a la red que el otro, de modo que para estos dipolos la respuesta al campo no puede ser puramente orientacional, sino que conlleva también una inseparable traslación de carga.

Volviendo al planteamiento inicial, supongamos que la carga $+q$ efectúa una transición por salto rápido a la posición j , a una distancia r_{ij} , de modo que en la carga pantalla debe operarse un reajuste, tanto en la posición i como en la nueva posición j . Imaginemos que el reajuste tiene lugar mediante un proceso que podemos caracterizar con una constante de tiempo τ_r , sin que esto nos haga presuponer ningún tipo particular de dependencia temporal de este. Una vez que el portador se encuentra en la posición j , pueden darse dos posibilidades:

- 1- Que el portador de carga permanezca en la posición j un tiempo mayor que

τ_r ($\tau_r < \tau_o$), dando tiempo a la carga pantalla para ajustarse gradualmente a la nueva exigencia local de potencial y, en consecuencia, una disminución de la polarización en relación a la variación de polarización debida a la transición rápida \vec{P}_o de $\vec{P} = p\vec{P}_o$ ($0 \leq p \leq 1$), aunque se ignore la ley exacta de evolución de esta magnitud.

2- Que el portador de carga permanezca en la posición j un tiempo menor que τ_r ($\tau_o < \tau_r$). Ahora la carga $+q$ vuelve a saltar antes de que se reajusten las cargas espacio-apantallantes. La imagen es cualitativamente diferente, aunque el resultado final relativo al balance energético sea el mismo; en efecto, como la carga espacio-apantallante no puede seguir las transiciones individuales del tipo $i-j$ se autoajusta al promedio temporal de las probabilidades de ocupación f_i y f_j , correspondientes a ambas posiciones.

Si aplicamos un campo eléctrico externo, tendremos la reducción de una de las probabilidades a favor de la otra, resulta así un cambio neto en la probabilidad de ocupación $\pm f'$ respecto a la de equilibrio en ausencia de campo. Cada transición individual entre estos estados localizados, puede considerarse como la transferencia de una carga q , a través de la distancia r_{ij} , dando lugar el subsiguiente reajuste de la carga pantalla, a una polarización final:

$$\vec{P} = p\vec{P}_o f' \quad (2.49)$$

Siendo \vec{P}_o la polarización inicial producida por la excitación de la carga antes de producirse el apantallamiento. Como estas transiciones netas ocurren bajo la acción de un campo \vec{E} , la energía obtenida del campo será:

$$W_o = \vec{E} \cdot \vec{P}_o f' \quad (2.50)$$

en tanto que la energía almacenada en el sistema después de la relajación es:

$$W_a = p\vec{E} \cdot \vec{P}_o f' \quad (2.51)$$

y en consecuencia la energía disipada, W_d , será:

$$W_o - W_a = W_d = \vec{E} \cdot \vec{P}_o (1 - p) f' \quad (2.52)$$

con lo que
$$\frac{W_d}{W_a} = \frac{1 - p}{p} = cte .$$

Así pues, el establecimiento de un estado de polarización \vec{P} en el sistema de cargas que saltan debe dar lugar a un aumento en las pérdidas de energía, que es proporcional a la energía almacenada y que no depende del ritmo con que este estado de polarización ha sido alcanzado.

La energía disipada W_d , procedente del mecanismo de apantallamiento propuesto, es adicional a cualquier otra pérdida producida en un campo eléctrico externo, procedente de un retardo normal tipo Debye de cargas que saltan, y que dan una contribución predicha por la ecuación (2.48); pudiéndose considerar despreciable una a dos décadas en frecuencia por debajo de la frecuencia $\frac{1}{t_o}$. Aquí hemos hablado de pérdidas que se producen a frecuencias mucho menores.

A fin de asignar un significado físico a n , exponente de la ley empírica “universal”, en el marco de este modelo, consideremos que:

$$\frac{W_d}{W_a} = \frac{c''(\omega)}{c'(\omega)} \quad (2.53)$$

luego

$$\cot g\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right) = \frac{1 - p}{p} \quad (2.54)$$

resulta:

$$\frac{1}{p} = 1 + \frac{1}{\operatorname{tg}\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right)}$$

estableciéndose así una relación entre n y p , que nos permite asignar al parámetro n un carácter de "indicador" del grado de apantallamiento existente en el sistema.

En este orden de cosas, conocer si existen variaciones de n con la temperatura del sistema para un material determinado, en particular en el caso en que se operen cambios estructurales [24], como es el caso de los tartratos en estudio, puede permitirnos aseverar sobre la posible existencia de algún mecanismo responsable de la relajación de baja frecuencia.

En la región prepico ($\omega < \omega_p$) la relación empírica (2.27) se reduce a $\mathbf{c}''(\omega) \approx \omega^m$, y la relación (2.30) no se verifica, lo que conlleva a que el criterio energético (2.32) y en definitiva el mecanismo propuesto no sea válido, por cuanto aquel es consecuencia directa de éste.

Se podría objetar, desde un punto de vista estrictamente matemático, que las relaciones de Kramers-Krönig se aplican a un dominio de frecuencias en el cual la ley empírica (2.28) no se verifica. Pero tal salvedad no existe, ya que únicamente se considera la respuesta dieléctrica del mecanismo propuesto en su región de validez, considerándolo inoperante en cualquier otra región en la que se le supone una contribución nula.

Resulta llamativa la universalidad de este modelo construido sobre la base de un mínimo de hipótesis acerca de propiedades específicas, aunque hay que entender que esta interpretación cualitativa no nos permite llegar a como es el tipo de interacción entre las partículas cargadas y su dinámica, análisis que requiere considerar el problema dentro del marco de las interacciones de muchos cuerpos.

Un asunto importante que no se resuelve en este contexto es la consideración de

las posibles variaciones espacio-temporales del campo local que "ve" la partícula que salta, y cómo pasar del comportamiento de una carga microscópica, o una probabilidad de densidad de carga localizada, a la consideración macroscópica de la polarización P.

- El modelo de Ngai de divergencia infrarroja.

Con la introducción del formalismo de interacción de muchos cuerpos en la interpretación de la respuesta dieléctrica universal de sólidos, se ha observado un paralelismo con el problema de la divergencia infrarroja, que conduce a expresiones teóricas de la respuesta en el dominio temporal análogas a la ley de la corriente de despolarización de Curie-von-Schweidler:

$$I(t) \propto t^{-n} \quad (2.55)$$

que se corresponde, en el dominio temporal, con la ley empírica universal expresada por la ecuación (2.27) en el dominio frecuencial, y aunque en ambos fenómenos los dominios de tiempos están separados en muchos ordenes de magnitud, la similitud de los resultados han sugerido una explicación tipo divergencia infrarroja [25] del mecanismo que hemos invocado.

Antes de un desarrollo más formal, expondremos sucintamente las dos ideas básicas en que se fundamenta:

1- Los dipolos o cargas responsables de la polarización realizan saltos o transiciones súbitas entre sitios de orientaciones preferidas. Los tiempos característicos de estas transiciones son muy pequeños, o lo que es lo mismo, transiciones muy rápidas, en comparación con los restantes procesos que tienen lugar en el material, y en particular con las variaciones del campo aplicado. Así pues, la naturaleza de estas transiciones es completamente diferente de los lentos movimientos de dipolos Debye en un medio viscoso.

2- En un sistema interactivo cualquier cambio en una parte induce cambios en el resto. Cualquier súbita transición de un dipolo o carga individual, excita una respuesta mucho más lenta y retrasada de la totalidad de los dipolos o cargas vecinas a través de interacciones cooperativas de muchos cuerpos.

Cualitativamente, los sistemas que presentan divergencia infrarroja tienen en común el que la aplicación de un potencial o cualquier cambio brusco del hamiltoniano propicia la respuesta de baja energía del sistema; que, lógicamente, en el dominio temporal debe considerarse como una respuesta transitoria. Más concretamente, la divergencia infrarroja ocurre cuando un cambio repentino de potencial V excita alguna excitación de baja energía, con una densidad de estados $N(E)$ para la energía de excitación E que satisface:

$$V^2 N(E) = nE \quad (2.56)$$

siendo n constante.

En estos sistemas hay una alta probabilidad de excitación cuando la energía de excitación es pequeña, y esto origina una respuesta en el dominio de frecuencias que sigue una ley de potencias divergentes, siendo en el dominio del tiempo, del tipo Curie-von-Schweilder para tiempos "grandes".

Existen niveles que dan lugar a una excitación arbitraria de baja energía, observados en dieléctricos que presentan estados electrónicos autoatrapados, y también en los que presentan interacción átomo-átomo, molécula-molécula, ión-ión, y dipolo-dipolo [25], a los que se denominan "estados correlacionados". Los cuales se pueden considerar generalmente como estados localizados acoplados, que se asocian a una configuración de energía local mínima, consecuencia de una amplia coordinación (nuclear, enlazante, electrónica) de interacción compleja, cuya excitación de baja energía vendrá dada por un acoplamiento de un estado ocupado a un estado no ocupado, permitido por transiciones tunel de suficiente baja energía. Sobre éstos,

actúan los cambios bruscos de potencial, originados por transiciones rápidas inducidas por partículas cargadas o dipolos responsables de la polarización, entre estados u orientaciones preferidas, tal que, el tiempo invertido en una transición es despreciable frente al tiempo medio de ocupación de los estados preferidos y frente al tiempo característico de la excitación de baja energía de los estados correlacionados. La respuesta de baja frecuencia de los dieléctricos al cambio de potencial consiste en la excitación de baja energía de los antedichos estados, con una densidad de estados $N(E)$ proporcional a la energía de excitación E , verificándose (2.56), ya que así el cambio de potencial será independiente de E . Como se ha indicado [19], en general, en los dieléctricos con diversos tipos de interacciones existirá invariablemente alguna excitación de muy baja frecuencia que responde de una forma tipo divergencia infrarroja a las transiciones "rápidas" de especies polarizantes, que contribuirá como t^{-n} , para tiempos grandes, a una función de correlación.

La polarización total inducida \vec{P} en el dieléctrico por la acción del campo $\vec{E}(t)$, se puede obtener, en el marco de la respuesta lineal, considerando el hamiltoniano de interacción:

$$H_{\text{int}} = -\vec{P} \cdot \vec{E}(t) \quad (2.57)$$

como una perturbación que induce una densidad de polarización,

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \vec{P} \rangle_o + \int_{-\infty}^t \vec{y}(t-t') \vec{E}(t') dt \quad (2.58)$$

donde

$$\vec{y}(t-t') = -\langle \langle \vec{P}(t) \vec{P}(t') \rangle \rangle$$

es el tensor de polarizabilidad dieléctrica, y $\langle \vec{P} \rangle_o$ es la densidad de polarización en el estado de equilibrio correspondiente a campo nulo, que puede ser distinta de cero para algunos dieléctricos, como es el caso de los ferroeléctricos. Si, por simplicidad, consideramos diagonal el tensor dieléctrico, y dentro del marco de la mecánica

estadística clásica, aproximación suficiente para describir el comportamiento dieléctrico a temperaturas ordinarias; la respuesta dieléctrica se reduce a la función de correlación temporal

$$\mathbf{y}_{ii}(t-t') = \mathbf{b} \langle P_i(t) \dot{P}_i(t') \rangle_o \quad (2.59)$$

donde $\langle P_i(t) \dot{P}_i(t') \rangle_o$ denota un promedio con la función de distribución del equilibrio, $\mathbf{b} = 1/k_B T$, y $\dot{P}_i(t')$ es la derivada de $P_i(t')$ respecto a t' .

Aunque a priori todos los valores de polarización son posibles, si consideramos la aproximación de que $P_i(t)$ adopta uno de los dos valores $\pm P_o$, y efectúa transiciones de un valor a otro, como es el caso de un sistema de partículas con momento dipolar, o el de partículas cargadas que pueden ocupar uno de los dos estados alternativos, entonces \mathbf{y}_{ii} se puede calcular considerando una frecuencia de salto en las transiciones dependiente del tiempo $W(\mathbf{t})$ siendo $(\mathbf{t} = t - t')$, mediante la expresión:

$$\mathbf{y}_{ii}(\mathbf{t}) = 2\mathbf{b}P_o^2 W(\mathbf{t}) \exp\left[-2 \int_o^{\mathbf{t}} W(\mathbf{t}) d\mathbf{t}\right] \quad (2.60)$$

que nos da la dependencia temporal de la función respuesta dieléctrica, reduciéndose el problema al cálculo de $W(\mathbf{t})$.

Consideremos $\mathbf{f}(\mathbf{t})$ para describir la respuesta temporal de los estados correlacionados a un salto instantáneo de un electrón (dipolo) de una posición a otra; ya que consideramos excitaciones y desexcitaciones de los estados correlacionados y éstos satisfacen la condición de divergencia infrarroja, $\mathbf{f}(\mathbf{t})$ deberá adoptar la forma:

$$\mathbf{f}(\mathbf{t}) = n \operatorname{Re} al[\mathbf{g} - \ln(iE_c \mathbf{t}) + E_1(iE_c \mathbf{t})] \quad (2.61)$$

siendo $g = 0.572$ (constante de Euler), y $E_1(iE_c t)$ una integral tabulada que decae a cero conforme crece su argumento, y E_c es la energía de corte, por encima de la cual los estados correlacionados de excitación no tienen una densidad de estados proporcional a E . La frecuencia de salto es:

$$W(t) = W_o \exp(-f(t)) \quad (2.62)$$

siendo W_o independiente de t y definiendo un tiempo t_o tal que

$$\frac{1}{t_o} = 2W_o \quad (2.63)$$

Cuando $E_c \tau \gg 1$, y suponiendo $n < 1$, nos queda

$$y_{ii}(t) = \left[\frac{bP_o^2}{t_o} \right] e^{-ng} [E_c t]^{-n} \exp \left[-e^{-ng} t^{1-n} / (1-n)t_o E_c^n \right] \quad (2.64)$$

y donde podemos observar que $[E_c t]^{-n}$ determina la dependencia inicial de la función temporal $\psi_{ii}(\tau)$, dándonos la ley de Curie-von-Schweidler, aunque para valores suficientemente grandes de τ ($\tau > \tau_p$), domina la forma exponencial, siendo el valor que nos marca el límite τ_p dado en primera aproximación por

$$t_p \approx \left[(1-n)e^{ng} t_o E_c^n \right]^{1/(1-n)} \quad (2.65)$$

La susceptibilidad dieléctrica compleja $\chi_{ii}^*(\omega)$ se obtiene de $\Psi_{ii}(\tau)$ mediante la correspondiente transformada de Fourier, que habitualmente se resuelve mediante métodos numéricos.

El pico que aparece en $c''(\omega)$ corresponde en esta aproximación a la frecuencia

angular ω_p que depende de la temperatura T como:

$$\omega_p \propto \exp[-E_a / (1-n)k_B T] \quad (2.66)$$

siendo E_a la energía de activación para τ_0 , dándonos el desplazamiento lateral del pico de pérdidas hacia las altas frecuencias conforme aumenta la temperatura.

Solamente se han considerado transiciones de salto entre dos estados preferidos, mecanismo representativo de las transiciones dieléctricas de tipo dipolar, lo que excluye el comportamiento dieléctrico cuya polarización se asocia a los saltos al azar de portadores de carga entre lugares preferidos. Si se consideran también transiciones de salto entre varios estados, entonces las pérdidas dieléctricas son proporcionales a la probabilidad de excitación de baja energía de los estados correlacionados, esto es:

$$c''(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} e^{-f(t)} dt \quad (2.67)$$

Para valores grandes de $E_c \tau$ podemos aproximar

$$c''(\omega) \propto \frac{1}{p} E_c^{-n} e^{-ng} \text{sen}(n\mathbf{p}) \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \quad (2.68)$$

que nos proporciona la ley universal (2.28). Para estos materiales se observa, según aumenta la frecuencia, dos regiones de validez de la ley empírica aunque con distinto índice, n_1 , n_2 uno para baja frecuencia y otro para frecuencias mayores, siendo $0 < n_1 < n_2$; comportamiento que se explica considerando dos tipos de estados correlacionados que contribuyen a la divergencia infrarroja. Esta segunda ley se puede considerar como la parte post-pico de un proceso dipolar, siendo la ley pre-pico consecuencia de la contribución de los saltos de portadores.

- El modelo de Dissado-Hill: Sistema de dos niveles acoplados.

En esta línea se ha propuesto una explicación alternativa [22], profundizando

cualitativa y cuantitativamente en la estructura microscópica y su dinámica, para dieléctricos con mecanismo de tipo dipolar, basada en la correlación de un sistema de dos niveles, con dos mecanismos independientes de decaimiento en la respuesta temporal, que se manifiestan si existe un pico de pérdidas o una fuerte dispersión en frecuencia.

También, en esta teoría el concepto principal es la existencia de estados correlacionados que proviene de la interacción entre cargas o dipolos individuales en el sistema interactivo. Estos estados forman una estrecha banda de energía, más estrecha que la energía térmica kT a temperatura ambiente, tienen una ocupación parcial, y su excitación sólo puede tener lugar a través de la acción de cambios súbitos del potencial resultantes de una transición de carga o dipolo. La excitación de los estados correlacionados puede poner en juego una cantidad considerable de energía dado su elevado número, aunque cada uno posea una energía pequeña.

El sistema colectivo puede representarse esquemáticamente en un diagrama de energías a través del doble pozo de potencial de la figura 2.5.

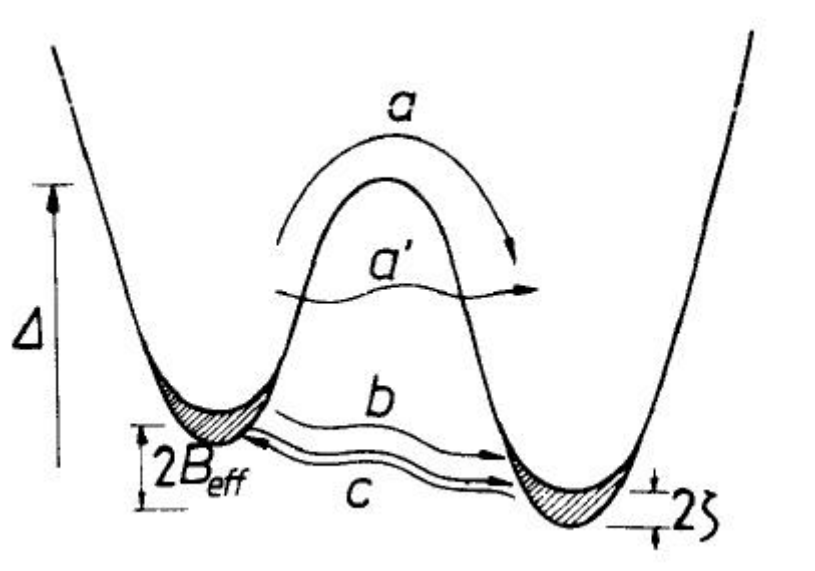


Figura 2.5. Diagrama de energía de un sistema colectivo a través de un doble pozo de potencial. Las transiciones de una partícula con excitación térmica se denotan con (a) y las de tuneo parcial con (a'). Las transiciones (b, c) corresponden a un

tuneleo configuracional.

donde cada uno de ellos corresponde a orientaciones preferidas del sistema, estando la polarización total determinada por la probabilidad relativa de ocupación de los pozos.

El modelo D-H, distingue tres tipos de transiciones:

1- Transición "larga" de una partícula, involucrando típicamente un espaciado interatómico, sobre la altura de la barrera Δ , del orden de 1 eV, y activadas térmicamente (denotada por (a) en la figura 2.5); y por otro lado, transiciones con tuneleo parcial (a').

2- Transiciones flip, y 3- Transiciones flip-flop. Estas dos transiciones no involucran necesariamente excitación térmica. Corresponden a un tuneleo configuracional en el que un gran número de partículas interactuantes colectivamente equivaldrían a una gran transición de una sola partícula. El tuneleo configuracional se hace más fácil cuanto más desordenado es el sistema, y no queda restringido a partículas ligeras como los electrones pudiendo involucrar partículas de gran masa como iones y dipolos.

Tomando como punto de partida este mecanismo, se puede explicar el comportamiento de dieléctricos polares. Un dieléctrico dipolar se puede representar como un doble mínimo en la energía libre respecto a la posición. A cada mínimo se le considera asociado un conjunto de configuraciones de dipolos locales con sus orientaciones en una de las dos direcciones posibles. Así, una configuración está determinada por un conjunto de niveles con unas determinadas orientaciones de los dipolos locales simultáneamente ocupados; correspondiente a esta configuración existirá la opuesta, dada por un conjunto de niveles con orientación opuesta simultáneamente vacíos, y ambas configuraciones estarán separadas por una barrera de potencial, correlacionándose por procesos de activación térmica y túnel.

A un sistema local de dos niveles [12,22] que puede representar un grupo de átomos, iones o moléculas que posean dos configuraciones de equilibrio, separados por una diferencia de energía pequeña, y acoplados por transiciones túnel locales, se le asocia un dipolo. Este dipolo, en nuestra aproximación, podrá adoptar dos orientaciones (igual que en el caso de espines), y su interacción se puede considerar como una perturbación a un sistema de dos niveles de energía $\pm B_1$ acoplados mediante transiciones locales. Esta interacción posee tres contribuciones:

1- La interacción cooperativa dipolo-dipolo.

2- La interacción flip-flop que hace que dos dipolos intercambien sus orientaciones sincrónicamente sin alterar M (valor medio de la componente según el campo de la polarización); y conectará, para tiempos suficientemente grandes, los niveles de energía cuya diferencia es menor que la energía de interacción flip-flop, será la causante de fluctuaciones de M_e (promedio térmico macroscópico de M), en torno a un valor medio bien definido.

3- Finalmente, mediante el acoplamiento de operadores de creación y aniquilación con M , se producen excitaciones y desexcitaciones del sistema local, generando oscilaciones de frecuencia que van desde cero hasta un máximo, lo que supone un comportamiento del tipo de respuesta lenta.

Volviendo a nuestro sistema dieléctrico tipo dipolar, con la idea básica de que una pequeña desviación del equilibrio, provocada por un estímulo externo ocasiona que éste tienda a retornar a un equilibrio que fluctúa un tiempo relativamente grande, si aplicamos una perturbación externa se tienen dos procesos de relajación que, a la vez, dan lugar a fluctuaciones que son: la activación térmica saltando la barrera de separación y los acoplos locales túnel.

Sea M' la desviación del valor del equilibrio de M , que en el proceso térmico evoluciona como:

$$\frac{dM'}{dt} = -\mathbf{w}_p M' \quad (2.69)$$

Mediante acoplos resonantes flip-flop se intercambian dipolos entre los dominios generándose nuevas configuraciones, de modo que después de cada flip-flop tendremos una configuración debida a una excitación de un dipolo de un estado ocupado a uno no ocupado. Se crea un estado metaestable transitorio que decae según t^{-m} para frecuencias menores que las correspondientes a la energía de interacción flip-flop máxima, $V_{\text{ffmáx}}$. (10^8 - 10^{10} Hz), donde el parámetro m es la relación de la energía media de interacción flip-flop y la energía de interacción flip-flop máxima, al cuadrado.

Durante la transición de desexcitación se producen fluctuaciones de los múltiples pares de dipolos locales conectados entre las configuraciones que deben seguir una evolución tipo:

$$(t - t_1)^m t_1^{-m} \quad (2.70)$$

así que la evolución inicial del estado t_1^{-m} genera un balance en las configuraciones $(t - t_1)^m$ que dan lugar a un nuevo estado macroscópico compatible con la definición de promedio. Luego, la ecuación de evolución temporal la tenderemos que promediar en esta fluctuación, para todos los flip-flop, pues el reordenamiento en las configuraciones estará conectado a la desviación del equilibrio M' de M , dándonos esta fluctuación una contribución a la relajación.

Un proceso de relajación independiente viene dado por acoplamiento túnel locales, dado por el paso de un dipolo mediante efecto túnel de un mínimo a otro en un tiempo $1/n_0$, creando una configuración metaestable que decae según una ley de potencias de la forma:

$$\cos\left(\frac{n}{2}\right) (xt)^{-n} \quad (2.71)$$

que nos describe la relajación mediante un proceso túnel de la desviación M del valor

del equilibrio.

El parámetro n está relacionado con el cambio de configuración producido por la excitación de un dipolo, dividido por el cambio máximo posible, dándonos, el grado de cooperación por dipolos túnel a la variación de la configuración.

El proceso túnel contribuirá simultáneamente con el proceso térmico a la relajación de la desviación del equilibrio de la magnitud considerada. Por ello, el valor de la corriente de despolarización, teniendo en cuenta las dos contribuciones y promediando para las fluctuaciones consideradas, vendrá dado por [22]:

$$\left\langle \frac{dM'}{dt} \right\rangle = -\frac{\Gamma(m-n+1)}{\Gamma(1+m)\Gamma(2-n)} \mathbf{w}_p \cos\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right) \exp(-\mathbf{w}_p t) t^{-n} {}_1F_1(1-m; 2-n; \mathbf{w}_p t) \quad (2.72)$$

expresión que nos da idea de dos mecanismos de decaimiento claramente diferenciados. Para tiempos pequeños ($t \rightarrow 0$) tenemos que:

$$\left\langle \frac{dM'}{dt} \right\rangle \propto (\mathbf{w}_p t)^{-n} \quad (2.73)$$

Para tiempos grandes ($t \rightarrow \infty$), tomando el valor asintótico de la función hipergeométrica ${}_1F_1(1-m; 2-n; \mathbf{w}_p t)$, obtenemos:

$$\left\langle \frac{dM'}{dt} \right\rangle \propto (\mathbf{w}_p t)^{-(1+m)} \quad (2.74)$$

La susceptibilidad dieléctrica compleja se obtendrá, como es habitual, a través de la transformada de Fourier de la corriente de despolarización, obteniéndose:

$$\mathbf{c}^*(\mathbf{w}) \propto \frac{\mathbf{w}_p^{1-n}}{(\mathbf{w}_p + i\mathbf{w}_p)^{1-n}} {}_2F_1\left(1-n, 1-m, 2-m; \frac{\mathbf{w}_p}{\mathbf{w}_p + i}\right) \quad (2.75)$$

donde ${}_2F_1$ es la función hipergeométrica gaussiana.

Tomando el comportamiento asintótico $\omega > \omega_p$ obtenemos:

$$\mathbf{c}^*(\mathbf{w}) \propto (i\mathbf{w})^{n-1} \quad (2.76)$$

que separando en parte real e imaginaria,

$$\mathbf{c}''(\mathbf{w}) \propto \cos\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right) \mathbf{w}^{n-1} \quad (2.77)$$

$$\mathbf{c}'(\mathbf{w}) \propto \text{sen}\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right) \mathbf{w}^{n-1} \quad (2.78)$$

que nos conduce a la relación (2.30).

Para frecuencias bajas $\omega < \omega_p$,

$$\mathbf{c}''(\mathbf{w}) \propto \mathbf{w}^m \quad (2.79)$$

que está en acuerdo con la relación empírica (2.27).

Finalmente, considerando que la conductividad $\mathbf{s}^* = \mathbf{s}_{dc} + i\mathbf{w}\mathbf{c}^*$, en la región de frecuencias en que es válida la ley universal, obtenemos:

$$\mathbf{s}'(\mathbf{w}) = \mathbf{s}_{dc} + A(T) \cos\left(\frac{n\mathbf{p}}{2}\right) \left(\frac{\mathbf{w}}{\mathbf{w}_p}\right)^n \quad (2.80)$$

expresión análoga a la obtenida por otros autores[26], aunque no podemos identificar nuestra constante A(T) con σ_{dc} como se propone en [27].

Subyacente al modelo de dos niveles cooperativos está la respuesta de un estado local metaestable, constituido por los estados excitados del subsistema rápido y los estados no excitados del subsistema lento. Estos estados metaestables son estados correlacionados que, cuando se excitan con la adecuada baja energía, dan lugar a una respuesta tipo divergencia infrarroja.

Así pues, la explicación del modelo cooperativo conlleva implícitamente la idea de estados correlacionados, suministrándonos una explicación cuantitativa de la interacción compleja de su correlación.

En el modelo de "carga apantallada", la interacción se considera implícitamente como una idea cualitativa de apantallamiento, cuyo grado nos lo mide n . Esto se recoge en el modelo de los niveles cooperativos como interacciones entre los dos niveles que, a su vez producen reordenamientos en las correspondientes configuraciones mínimas. Esto se mide mediante los coeficientes m y n introducidos: m da el grado de ajuste estructural requerido por la interacción flip-flop y por tanto una medida de la correlación, mientras que n da el grado de ajuste estructural exigido por la interacción de creación-aniquilación.

El modelo de dos niveles cooperativos recoge la idea cualitativa del apantallamiento, consecuencia de una interacción vaga entre los portadores o dipolos, dada por el modelo de carga apantallada, asignándola a procesos específicos de interacción entre ellos. Profundiza más en la esencia del mecanismo de modo que, en definitiva, se puede afirmar la compatibilidad de las tres explicaciones consideradas.

2.3. Dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura.

La permitividad dieléctrica es una función compleja de al menos dos variables, que son frecuencia y temperatura, aunque la presión puede ser considerada como otra variable física.

De entre las expresiones de tiempos de relajación en función de la temperatura que se han propuesto [28], nosotros vamos a citar dos:

Fórmula de Arrhenius

Arrhenius propuso una fórmula general del tiempo de relajación τ en función de la temperatura para un dieléctrico que presenta un sólo tiempo de relajación en todo el dominio de temperaturas. Esta expresión tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{t}(T) = \mathbf{t}_0 \exp(E_a / kT) \quad (2.81)$$

donde E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y \mathbf{t}_0 es el tiempo de relajación para una temperatura infinita. Esta ley pone de manifiesto la existencia de una barrera de potencial entre dos estados de equilibrio. Los parámetros de relajación están ligados a las características locales del dipolo. Del mismo modo, $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ está relacionado con el momento de cada uno de los dipolos, así como, de su número por unidad de volumen N por la relación de Langevin:

$$\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty = \frac{Np^2}{3kT\epsilon_0} \quad (2.82)$$

donde p es el momento dipolar microscópico.

El estudio de la variación de la permitividad en función de la frecuencia, para diferentes temperaturas, permite obtener la frecuencia de relajación.

Fórmula de Vögel-Fulcher-Trammann

En ciertos casos, en particular en las proximidades de transiciones de fases, la ley de Arrhenius no es suficiente para tener en cuenta la variación del tiempo de relajación en función de la temperatura. En estos casos, el tiempo de relajación puede ser expresado por la relación de Vögel-Fulcher-Trammann:

$$\mathbf{t}(T) = \mathbf{t}_0 \exp\left[\frac{W}{k(T - T'_c)}\right] \quad (2.83)$$

W es la energía de activación y T'_c es la temperatura de transición de fase.

2.4. Referencias

- [1] R.S. Elliot : "Electromagnetics". Mc Graw Hill, 1966.
- [2] A. Chelkowsky: "Dielectric Physics". Elsevier, 1980.
- [3] D.A. Bruggeman, *Ann. Physik*, **24** (1935) 636.
- [4] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 779.
- [5] M. Hori, F. Yonezawa, *J. Appl. Phys.* **10** (1977) 229.
- [6] W.E. Kohler, G.C. Papanicolaou: "In Multiple Scattering and Waves in Random Media". North Holland. New York, 1981.
- [7] F. Yonezawa, M.H. Cohen, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2895.
- [8] A.N. Norris, P. Sheng, A.J. Callegari, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 1990.
- [9] H.D. Park. Tesis Doctoral. Universidad de Illinois. U.S.A. (1980).
- [10] C.J.F Böttcher, P. Bordewijk: "Theory of Electric Polarization". Elsevier, 1978.
- [11] S.Wang : "Solid State Electronics". Mc Graw Hill, 1966.
- [12] A.K. Jonscher: "Dielectric Relaxation in Solids". Chelsea Dielec. Press, London, 1983.
- [13] P. Debye: "Polar Molecules". Dover, 1929.
- [14] K.W. Wagner, *Ann. Physik*, **4-40** (1913) 817.
- [15] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
- [16] D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 1417.
- [17] D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1484.
- [18] S.Havriliak, S. Negami, *J. Polymer Sci.* **C14** (1966) 99
- [19] J. Peraza, J.de Dios Solier, M.A.Pérez Jubindo, J. Mañas Alcón, J. Fernández. "La Respuesta Dieléctrica Universal". GEEM de la RSEFQ. Vigo, 1981.
- [20] A.K. Jonscher, *Nature* **250** (1974) 191.

-
- [21] K.L. Ngai, *Comments Sol. State Phys.* **9** (1979) 127.
- [22] L.A. Dissado, R.M. Hill, *Nature* **279** (1979) 685.
- [23] T.V. Ramakrishnan, M. Raj Lakshmi: "Non Debye Relaxation in Condensed Matter". World Scientific, 1987
- [24] J.de Dios Solier, J. Peraza. "Estudio del Comportamiento de la Carga Apantallante en el Ferroeléctrico Selenato de Triglicina". Bienal RSEFQ. Burgos 1982.
- [25] K.L. Ngai, C.T. White, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 2475.
- [26] R. Jimenez, *Solid State Ionics* **90** (1996) 233.
- [27] C. León, M.L. Lucía, J. Santamaria, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 882.
- [28] A. Mouhsen. Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos I. (1995).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe la técnica de crecimiento cristalino utilizada para la obtención de los tartratos, así como el procedimiento seguido para la elaboración de muestras aptas para la realización de las medidas dieléctricas, las cuales constituyen el tema central de esta memoria. Estas medidas han sido realizadas con una celda "pastilla", la cual ha sido diseñada y puesta a punto en nuestros laboratorios.

También se hace una breve descripción de otras técnicas experimentales complementarias, tales como, difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, que se han utilizado para la caracterización de estos materiales.

3.1. Obtención y preparación de los materiales

La fórmula química general de los tartratos simples es $M_2 C_4 H_4 O_6 \cdot X H_2O$ donde M es un ion monovalente (Na, K, Rb,...y/o NH_4) y X = 0, 1, 2,... es el número de moléculas de agua. Si el ion es divalente se tiene $Y C_4 H_4 O_6 \cdot X H_2O$ donde Y puede ser Ca, Mg, Sr,... Para el caso de tartratos dobles la fórmula química puede ser expresada como $M M' C_4 H_4 O_6 \cdot X H_2O$ donde M' es otro ion monovalente.

Algunos de estos compuestos presentan interesantes propiedades físicas, tales como piroelectricidad, piezoelectricidad y ferroelectricidad.

3.1.1. Crecimiento cristalino: técnica de gel. Síntesis de tartratos

De las técnicas de crecimiento en solución: gel, descenso lento de temperatura, gradiente de temperatura y evaporación isoterma, hemos tenido que utilizar la primera, ya que con las restantes, tras unas pruebas previas, no hemos obtenido resultados satisfactorios.

El crecimiento cristalino mediante la técnica de gel [1] es un método de crecimiento en solución a baja temperatura, aunque las condiciones en la que se produce son bastantes diferentes de las empleadas en los métodos convencionales de crecimiento a partir de soluciones.

En un gel, la solución se encuentra atrapada en pequeños poros situados en el seno de la trama de un polímero y permanece estancada. El papel del gel consiste, por tanto, en suprimir la convección y la advección, de manera que el único mecanismo disponible para la transferencia de masa es la difusión.

Las propiedades de transporte del gel dependen de su naturaleza y del método de preparación que son los que determinan la configuración del medio, es decir, el número, tamaño, forma y conectividad de los poros.

El mecanismo de crecimiento está basado en la precipitación lenta por difusión controlada de la sustancia, lo que permite crecer a velocidad muy baja, obteniéndose en consecuencia, cristales perfectos y ópticamente limpios. Sin embargo, este medio puede interaccionar con el cristal, dando lugar a la aparición de lugares preferentes de nucleación o incorporándose el gel al cristal durante el crecimiento. Estos efectos se pueden controlar variando las propiedades del gel (concentración, pH, temperatura, etc.). En cualquier caso, el control difusional del transporte convierte al medio gel en el único adecuado para crecer, a partir de soluciones a baja temperatura, monocristales de sustancias de solubilidad extremadamente baja, lo que no le invalida como medio de crecimiento de sustancias más solubles.

Entre los geles, más usados para el crecimiento destacamos:

- el gel de sílice, generalmente preparado a partir de una solución de metasilicato.
- el agar, que es un polímero carbohidratado.
- la gelatina.

En todos los casos la formación de los geles se realiza a partir de suspensiones o soluciones, gracias al establecimiento de un sistema tridimensional de enlaces cruzados entre las moléculas de uno de los componentes. El segundo componente, comúnmente agua, confiere a la trama el carácter de una fase continua. El proceso de gelificación puede realizarse de diferentes maneras: mediante el enfriamiento de un sol, por reacción química o mediante la adición de agentes precipitantes. En nuestro caso el gel utilizado, para la obtención de los tartratos, fue el gel de sílice. Este fue obtenido, mediante la neutralización de una solución de metasilicato sódico.

3.1.1.1. Síntesis de tartratos de calcio, zinc y cadmio

Una solución acuosa 1 M de ácido L-tartárico fue valorada con una solución de metasilicato sódico noahidratado hasta un pH comprendido entre 4 y 5. La gelificación se llevó a cabo a temperatura ambiente en un periodo de 48 horas. A

continuación, una solución 1 M de cloruro del metal elegido fue añadida gota a gota por las paredes del tubo de ensayo, encima del gel, para no dañar su superficie, y mantenidas las muestras a temperatura de 40 °C. Al cabo de unas semanas aparecen pequeños cristales, de dimensiones lineales del orden de 0.1 mm, del tartrato correspondiente, en el interior del gel.

3.1.1.2. Síntesis de tartratos dopados

Los dopantes en la forma de cloruros o nitratos fueron incorporados en la solución que sobrenada al gel. La concentración del dopante fue del 5% M con respecto al elemento metálico.

3.1.2. Elaboración de las muestras

Dadas las dimensiones de los cristales, como la espectroscopía dieléctrica de baja frecuencia, no se puede realizar con la técnica convencional de condensador plano, es preciso recurrir a la elaboración de muestras con una geometría adecuada al dispositivo de medida, usando la técnica de "pastilla". A tal fin los cristales obtenidos en nuestro laboratorio, son finamente triturados en un mortero de cerámica y el polvo resultante se comprime usando un molde de 13 mm. de diámetro y espesores que oscilan entre 1 y 2 mm. dependiendo de la presión a que son sometidos con la prensa hidráulica y del tipo de material. La prensa hidráulica lleva incorporado un sistema que permite realizar un pequeño vacío durante la compresión.

La pastilla resultante se introduce en un desecador, para eliminar la humedad, y posteriormente sus superficies planas son pintadas con tintura de plata, e introducidas en una estufa, para obtener la máxima adhesión y conductividad de la tintura de plata en la superficie de la pastilla. Las características técnicas de la tintura de plata son:

- 56 % de contenido en plata.
- Viscosidad: 4.0-6.0 Kcps.
- Tamaño de grano: 18 μm .

- Resistividad: inferior a $10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$.

3.2. Técnicas de caracterización de los materiales

3.2.1. Difracción de rayos X

Las dimensiones de los cristales seleccionados eran, aproximadamente, de 0.1x0.1x0.2 mm. y se montaron en un difractómetro de cuatro círculos (Enraf-Nonius CAD4). Los parámetros de celda se determinaron al centrar automáticamente 25 reflexiones con ángulo $12 < 2\theta < 21^\circ$ y fueron refinadas por método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron recogidas utilizando un monocromador de grafito para radiación MoK_α , usando la técnica de barrido ω - 2θ . Las reflexiones se consideraban observadas para el refinamiento cuando $I > 2\sigma(I)$. Tres reflexiones eran medidas, cada dos horas, como control de intensidad y orientación, y no se observó ningún decaimiento de la intensidad. Se hizo corrección de Lorentz y de polarización pero no hubo corrección de absorción.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos usando el programa SHELXS [2] y refinadas por mínimos cuadrados con el programa SHELX93 [3].

3.2.2. Análisis térmico

De manera amplia, podemos definir los métodos termoanalíticos como todos aquellos en los que el empleo de la energía térmica produce variaciones en algunas de las propiedades físico-químicas de un compuesto [4-8].

En realidad, casi todas las propiedades de las sustancias se ven afectadas por este tipo de interacciones energéticas, pero comúnmente, se acepta que consisten en tres tipos de técnicas: calorimétricas, termogravimétricas y dilatométricas. Dado que a

lo largo de esta memoria se han utilizado las tres, haremos una breve descripción de cada una de ellas.

Técnicas calorimétricas

Las más utilizadas son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (ATD). Aunque a primera vista, la información que suministran es la misma (entalpías de transición, capacidades caloríficas, conductividades térmicas y magnitudes asociadas), el mecanismo físico de la toma de datos es diferente en cada una de ellas.

En calorimetría diferencial de barrido, una vez programada una determinada velocidad de calentamiento o enfriamiento existe un circuito que compara constantemente la temperatura de la muestra y la de una referencia inerte; en el momento en que se detecta una diferencia entre ellas, se suministra la energía necesaria para compensarla. Por consiguiente, lo que se mide directamente son energías.

En el análisis térmico diferencial, también bajo una determinada velocidad de calentamiento, se suministra una cantidad fija de energía a la muestra y se miden los cambios de temperatura con relación a una muestra inerte a la que se le suministra la misma cantidad de energía. Las diferencias de temperaturas son transformadas, por medio de un algoritmo característico de cada equipo, en energías.

Actualmente, estas dos técnicas cuentan con una nueva modificación, que consiste en la adición de una señal modulada que se superpone a la rampa de calentamiento o enfriamiento. Esta modulación permite observar aquellos procesos en los que la existencia de fenómenos de relajación pueden producir un cierto desfase en las respuestas térmicas. Las ventajas de este nuevo procedimiento aún no están completamente explotadas, debido fundamentalmente a su complejidad y al relativamente poco tiempo que ha transcurrido desde su implantación experimental.

Técnicas termogravimétricas

Se basan en el registro de la masa de una sustancia en función de la temperatura. Consisten, en esencia, de un horno con una adecuada programación de temperatura, que tiene adosado una balanza de precisión. Suministra información sobre la estabilidad térmica del compuesto, de la que puede deducirse su grado de pureza o su composición. Del estudio de las curvas de descomposición puede determinarse la cinética que sigue este proceso.

El análisis termogravimétrico y calorimétrico de los compuestos descritos en esta memoria se realizó en régimen dinámico, a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en atmósfera de nitrógeno (N-50) a velocidad de flujo de $70\text{ cm}^3/\text{min}$, con una termobalanza Netzsch STA 409 EP. Las medidas de DSC es por flujo de calor.

El equipo fue calibrado con cinco sustancias patrones: KNO_3 , In, KClO_4 , K_2SO_4 , BaCO_3 y en cápsula abierta. Tanto para la muestra como para la referencia se usaron cápsulas de alúmina.

Técnicas dilatométricas

En esencia, consisten en registrar las variaciones en las dimensiones de un cuerpo, en función de la temperatura. Existen muchos tipos de dilatómetros, según cual sea el mecanismo físico utilizado para determinar esta variaciones de longitud. En la actualidad, además de los dilatómetros clásicos, existen los llamados analizadores termomecánicos dinámicos, en los que se somete a la muestra a un esfuerzo periódico, variándose la frecuencia, la temperatura y la fuerza que se ejerce. En este caso, además de los cambios dimensionales, se analiza el desfase entre la señal aplicada y la respuesta.

Esta técnica permite obtener información sobre las principales propiedades mecánicas de las muestras, así como detectar la existencia de determinadas transiciones de fase que llevan aparejadas cambios en las dimensiones de la celda elemental, que se

traducen macroscópicamente en dilataciones o compresiones lineales. Naturalmente, en este último caso es preciso orientar la muestra convenientemente.

Todas las medidas dilatométricas presentes en esta memoria, se hicieron a una velocidad de $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica utilizada en distintos análisis químicos en superficies. Este análisis de superficie consiste en irradiar un sólido, en vacío, con una radiación X monoenergética y analizar la energía de los electrones emitidos.

El espectro que se obtiene representa el número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. Cada elemento posee un único espectro, de tal forma que para una mezcla de elementos será aproximadamente la suma de los picos de los componentes individuales.

Puesto que los electrones detectados se organizan sólo a partir de las capas atómicas superficiales, es posible, por tanto, obtener datos cuantitativos a partir de las alturas de los picos ó bien del área de estos. El estado de oxidación del elemento es obtenido mediante la medida de la posición del pico así como de las separaciones entre éstos.

La energía de los electrones emitidos vendrá dada por la ecuación $E = h\nu - E_l - \phi_s$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_l la energía de ligadura del orbital atómico, a partir de la cual, se generan los electrones y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de ligadura es un término que nos permite discernir si un elemento está en forma de una u otra especie.

Dependiendo de cada átomo, es posible la existencia de varios estados finales de los iones por lo que existirá la misma variedad de energías cinéticas para los electrones

emitidos. Además de los fotoelectrones emitidos existen otros electrones emitidos, que reciben el nombre de electrones Auger, los cuales se originan debido a que existe una relajación de los iones excitados y que permanecen después de haberse producido la fotoemisión.

Esta técnica la hemos utilizado para detectar la presencia del dopante respecto del calcio en los cristales de tartratos (L) de calcio estudiados en esta memoria.

El equipo experimental utilizado era un espectrómetro Physical Electronics 5700 con fuente de rayos X, con dos fuentes de excitación ($\text{MgK}\alpha$, $h\nu = 1253.6$ eV y $\text{AlK}\alpha$, $h\nu = 1486.6$ eV) y un analizador electrónico 80-365B multicanal.

3.2.4. Espectroscopía dieléctrica. Métodos de medida de la permitividad dieléctrica

El estudio de la dependencia de la permitividad (ϵ' , ϵ'') con la frecuencia y la temperatura no puede ser estudiado para todas las frecuencias con la misma técnica:

- Desde continua a algunos centenares de MHz, la longitud de onda de la señal es generalmente mucho mayor que las dimensiones del sistema de medida, con lo cual se puede hablar de propagación instantánea, y la descripción puede hacerse en términos de circuitos eléctricos con parámetros concentrados. En este rango, la medida de la permitividad dieléctrica se fundamenta en la medida de la impedancia del sistema que contiene a la muestra objeto de estudio, que se realiza a través de un analizador de impedancias.

- A frecuencias superiores, hasta algunas decenas de GHz, las dimensiones de la celda de medida serán comparables en orden de magnitud a la longitud de onda e incluso mayor, con lo cual tendremos que hablar de circuitos con parámetros distribuidos. En esta situación las pérdidas por radiación comienzan a ser importantes y se hace necesario apantallar el sistema, confinando la energía electromagnética en una línea de transmisión. En este método, el material a caracterizar es colocado en el

extremo de una línea coaxial, y de la medida de las posiciones y las amplitudes de los máximos y mínimos de la onda estacionaria que se forma en la línea, se puede determinar la permitividad.

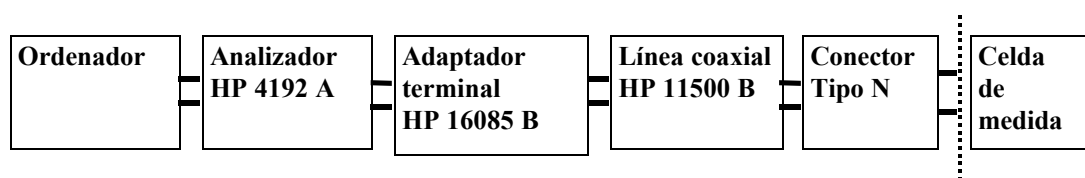
- Al aumentar aún más la frecuencia, cualquier aproximación de teoría de circuitos deja de ser utilizable y tendremos que utilizar la teoría de campos y hablar de una onda electromagnética. En este caso, para la medida de la permitividad, se emplean guías de onda o cavidades resonantes; el método de medida depende de la naturaleza y de la cantidad de material a caracterizar. En el caso de disponer de una pequeña cantidad de material, se utilizan cavidades resonantes. Cuando la cavidad resonante es perturbada por la introducción de una pequeña muestra dieléctrica, su frecuencia de resonancia se desplaza. La permitividad del material es obtenida mediante la medida del desplazamiento de frecuencia y de la variación del factor Q de la cavidad. Si se dispone de mucha cantidad de material, se emplean técnicas de guías de onda, donde el material rellena completamente toda la sección transversal de la guía.

La caracterización dieléctrica de los materiales, estudiados en este trabajo, ha sido realizada en el rango de bajas frecuencias (400Hz-1MHz) utilizando un analizador de impedancias, que a continuación pasamos a describir.

3.2.4.1. Técnica utilizada: analizador de impedancia

La medida de la permitividad dieléctrica ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) se ha realizado utilizando el analizador de impedancia HP 4192 A. Este abarca el rango de frecuencias desde 5 Hz a 13 MHz y permite variar la amplitud de la señal de voltaje aplicado entre 5 mV y 1.1 V. Además el analizador permite aplicar una tensión DC superpuesta de hasta 35 V, lo que supone que para las muestras por nosotros elaboradas, que tienen espesores típicos entre 1 y 2 mm, se obtengan campos máximos del orden de 35 kV/m. La resolución es de hasta 0.1 pF en medidas de capacidad y hasta 10^{-4} en medidas de $\text{tg } d$. La capacidad en los cables se compensa automáticamente si su longitud es de un metro y están apantallados.

El esquema de bloques del montaje experimental para la medida de la permitividad dieléctrica es mostrado en la figura 3.1.



Plano de medida

Figura 3.1. Esquema del dispositivo experimental para la medida de la permitividad.

El analizador de impedancia mide la impedancia de entrada del cuadripolo pasivo constituido por el sistema de elementos acoplados: adaptador, línea coaxial, conector y celda de medida. Para determinar la permitividad del material contenido en la celda es necesario conocer la admitancia de la celda, siendo para ello necesario caracterizar el sistema de acoplamiento a cada frecuencia. El sistema de acoplo (ver figura 3.2) es un cuadripolo pasivo que se puede caracterizar mediante una matriz híbrida simétrica H . Esta matriz se calcula a partir de la medida de la admitancia del sistema cuando en su extremo se coloca sucesivamente una carga de impedancia nula (cortocircuito), un circuito abierto y una carga puramente óhmica de 50Ω . Esta operación de calibrado nos va permitir definir el plano de medida a la entrada de la celda.

El esquema equivalente del sistema de acoplamiento está representado en la figura 3.2.

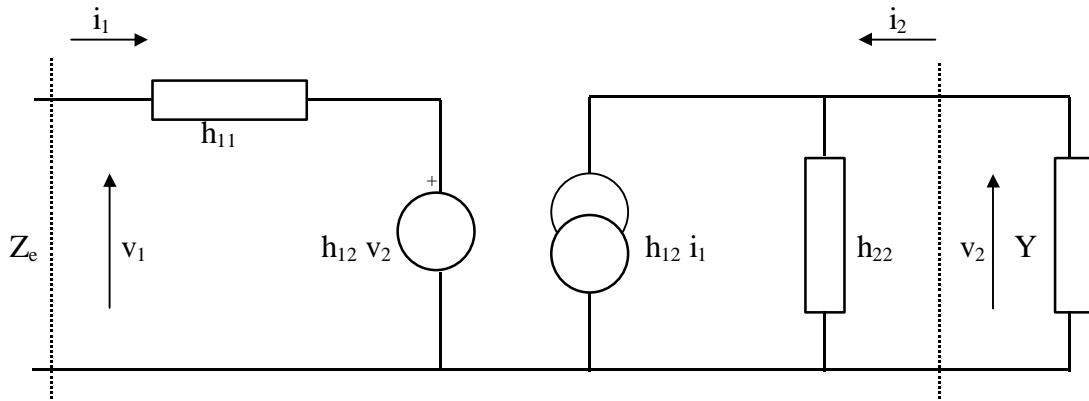


Figura 3.2. Esquema equivalente para la caracterización del sistema de acoplamiento.

Las tensiones y las corrientes son tales que

$$v_1 = h_{11}i_1 + h_{12}v_2 \tag{3.1}$$

$$i_2 = h_{21}i_1 + h_{22}v_2 \tag{3.2}$$

siendo $h_{12} = h_{21}$ por ser el circuito pasivo.

La impedancia de entrada (Z_e) y la admitancia desconocida (Y) verifican las relaciones:

$$Z_e = \frac{v_1}{i_1} = h_{11} - \frac{h_{12}^2}{h_{22} + Y} \tag{3.3}$$

donde $Y = -\frac{i_2}{v_2}$

La ecuación (3.3) nos permite determinar los elementos h_{11} , $h_{12} = h_{21}$ y h_{22} , mediante las tres condiciones experimentales antes expuestas:

- corto-circuito ($Y = \infty$) luego

$$Z_e = h_{11} \tag{3.4}$$

- circuito abierto (en este caso, $Y = jC\omega$ con $C = 0.08$ pF) entonces

$$Y_{eca} = \frac{h_{22} + jC\mathbf{w}}{h_{11}(h_{22} + jC\mathbf{w}) - h_{12}^2} \quad (3.5)$$

- carga de 50Ω : la impedancia es $Y = G_c = 20 \text{ mS}$. y por tanto la admitancia en la carga es

$$Y_{e50} = \frac{h_{22} + G_c}{h_{11}(h_{22} + G_c) - h_{12}^2} \quad (3.6)$$

Así que:

$$h_{22} = \frac{jC\mathbf{w}(Y_{eca} h_{11} - 1)Y_{e50} - G_c(Y_{e50} h_{11} - 1)Y_{eca}}{Y_{e50} - Y_{eca}} \quad (3.7)$$

$$h_{12} = \left[\frac{(Y_{e50} h_{11} - 1)(G_c + h_{22})}{Y_{e50}} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

El programa que controla el analizador desde un ordenador permite obtener y almacenar los parámetros de la matriz H a cada frecuencia de medida para posteriormente utilizarlos en el cálculo de la admitancia desconocida Y a través de la siguiente relación, obtenida de (3.3):

$$Y = G + jC\mathbf{w} = \frac{h_{12}^2}{h_{11} - Z_e} - h_{22} \quad (3.9)$$

3.2.4.2. Celda de medida: diseño y calibrado

La espectroscopía dieléctrica se ha realizado utilizando una celda pastilla desarrollada en nuestro laboratorio, con la colaboración del I.A.C. El material a caracterizar es colocado en "sandwich" entre el extremo del conductor central de una línea coaxial y un cortocircuito colocado en el borde de la línea. El diseño de esta celda

es mostrado en la figura 3.3 y el despiece de ésta es mostrado en los planos que se adjuntan en el APÉNDICE A.

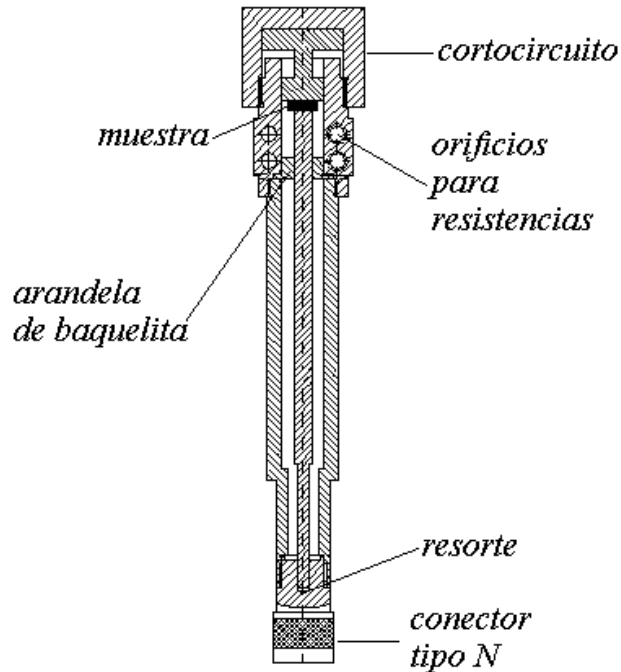


Figura 3.3. Celda de medida.

La celda está constituida por tres partes:

- a) cuerpo de la celda propiamente dicho.

El cuerpo de la celda, realizado en latón, está constituido por cinco orificios para la colocación de cuatro resistencias de calentamiento y una sonda de control de temperatura.

- b) un cortocircuito con sistema mecánico de fijación.

El cortocircuito está rigurosamente ajustado para que haya un buen contacto eléctrico con el cuerpo de la celda. El cortocircuito puede desplazarse a lo largo de un tramo de la celda, permitiendo la colocación de la muestra entre él y el conductor central, dando lugar a un condensador plano con la muestra como dieléctrico. El

conductor central lleva incorporado un resorte para garantizar el contacto eléctrico de la muestra con la celda.

c) una transición térmica.

Esta realizada en acero inoxidable. Su función es conectar el cuerpo de la celda con la línea coaxial, a través del conector tipo N (ver figura 3.1), y evitar que dicho contacto supere los 50 °C (temperatura máxima de trabajo para el conector).

3.2.4.2a. Determinación experimental de los elementos del circuito equivalente

El esquema eléctrico equivalente para esta celda pastilla es el representado en la figura 3.4.

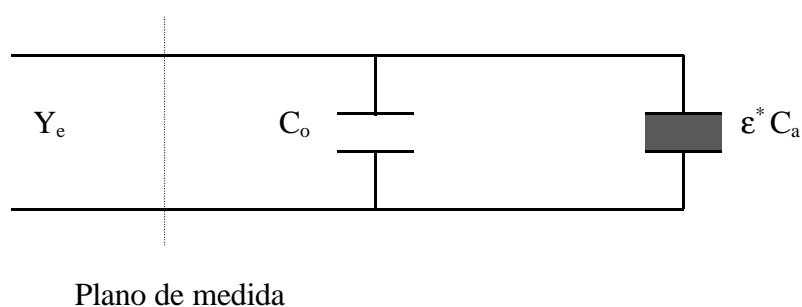


Figura 3.4. Esquema equivalente de la celda.

C_o representa la capacidad residual o de la línea en vacío, C_a la capacidad activa o geométrica del espacio ocupado por la muestra y Y_e es la admitancia en el plano de medida a la entrada de la celda.

Los parámetros C_o y C_a son determinados realizando un calibrado de la celda, para lo cual es necesario disponer de muestras de referencia con permitividades bien conocidas en todo el rango de frecuencias y temperaturas de medida.

3.2.4.2b. Muestras patrones

Para el calibrado de la celda se utilizan muestras patrones con ϵ' bien conocida y constante y $\epsilon'' \cong 0$ en el rango de frecuencias de 10^2 Hz a 10^7 Hz y en el intervalo de temperaturas de estudio. Estos materiales, que han sido suministrado por el Profesor Jean-Paul Parneix miembro del Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCP), Laboratoire PIOM, son los siguientes:

Teflón ($\epsilon' \cong 2.1$)

Alúmina ($\epsilon' \cong 9.5$)

K30 ($\epsilon' \cong 30$)

K70 ($\epsilon' \cong 70$)

Los materiales utilizados, en el calibrado de la celda, tienen forma de discos cilíndricos de diámetros de 13 y 7 mm., y espesores que oscilan entre 1 y 4 mm. con un paso de 0.5 mm.

3.2.4.2c. Determinación capacidad activa y residual

El procedimiento seguido para el calibrado de la celda [9-11] fue el siguiente:

- 1- Se escogieron dos muestras patrones de igual diámetro y espesor y con distinta permitividad y se pintaron con tintura de plata sus superficies.
- 2- A continuación, se introduce una de las muestras en la celda y a diferentes temperaturas se hace un barrido en frecuencias y a diferentes frecuencias se hace un barrido en temperaturas. El procedimiento se repite con la otra muestra.
- 3- El programa que controla el analizador de impedancias nos determina la capacidad equivalente de la celda (C_e) para cada una de las dos muestras en función de la frecuencia:

$$C_e = C_o + \mathbf{e}'C_a \quad (3.10)$$

De acuerdo con esta ecuación, conocida \mathbf{e}' , y resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas resultante, se determina C_o y C_a , que de acuerdo con las gráficas (APÉNDICE B) y dentro de los errores experimentales admisibles resultan constantes.

4- El procedimiento se repite con todas las sustancias patrones y todos los espesores.

Los resultados obtenidos indican que tanto C_a como C_o permanecen prácticamente constantes en todo el intervalo de temperaturas y frecuencias objetos de esta memoria.

3.2.4.2d. Medida de la permitividad dieléctrica

Realizado el calibrado del acoplamiento electro-mecánico y el de la celda, el cálculo de la permitividad del material ($\mathbf{e}^* = \mathbf{e}' - j\mathbf{e}''$) se obtiene midiendo la admitancia de entrada de la celda Y_e según se indica en la figura 3.4.

$$Y_e = G_e + jB_e = jC_e w = jw[C_o + (\mathbf{e}' - j\mathbf{e}'')C_a] \quad (3.11)$$

Igualando parte real e imaginaria se tiene

$$\mathbf{e}' = \frac{C_e - C_o}{C_a} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{e}'' = \frac{G_e}{wC_a} \quad (3.13)$$

siendo $C_a = \frac{\mathbf{e}_0 p d^2}{4e}$

donde d y e son respectivamente el diámetro y el espesor de la pastilla y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

3.2.4.3. Efecto de contacto electrodo-muestra

El que exista un contacto adecuado electrodo-pastilla [12-16] es fundamental para la determinación correcta de la permitividad del material. Existen diferentes técnicas de metalización de las superficies de contacto entre los electrodos de la celda y la pastilla. Entre ellas podemos destacar dos:

- Evaporación en vacío de metal (oro, cobre, etc.)
- Aplicación con pincel de pinturas metálicas (oro, plata, cobre, etc.).

Nosotros hemos utilizado la técnica de metalización con pincel, debido a que la mayoría de los materiales que estudiamos contienen en su estructura moléculas de agua y esto impide la aplicación de técnicas de metalización que utilicen vacío.

Esta técnica puede presentar el inconveniente de la difusión del disolvente de fijación a través de la pastilla. En nuestras muestras esta posibilidad puede ser descartada, debido a que, una vez que la pastilla es metalizada se coloca dentro de una estufa. También podría ocurrir que hubiese difusión de plata a través de la muestra, aunque esta posibilidad era excluida, al realizar estudios de microscopía electrónica de barrido en las muestras metalizadas y observar que al practicar diferentes cortes transversales a dichas muestras, la tintura de plata queda en la superficie de la pastilla formando una capa bien diferenciada, y además se comprobó que el tamaño de los poros de las superficies de la pastilla era inferior al tamaño de los granos de la tintura de plata dada por el fabricante.

Para evidenciar la influencia de los efectos del contacto, se va a considerar el caso sencillo de un material que no presenta pérdidas por relajación dieléctrica. Se distinguen dos tipos de contactos: óhmico y no óhmico.

3.2.4.3a. Contacto óhmico

En este caso el efecto de contacto puede representarse por una resistencia pequeña (R_c) en serie con el esquema eléctrico equivalente de la estructura pastilla como se indica en la figura 3.5.

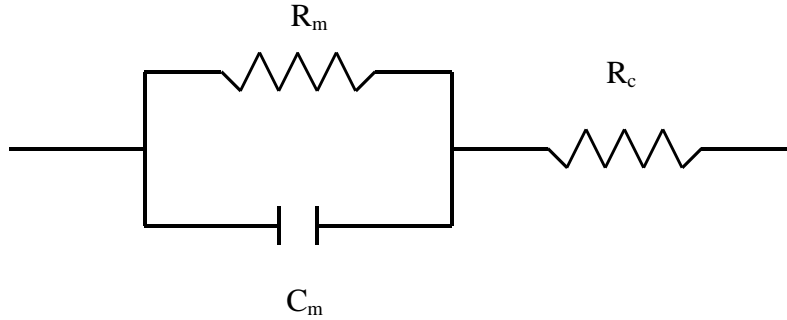


Figura 3.5. Esquema equivalente para una muestra con contacto óhmico

donde R_c representa la resistencia de contacto, R_m representa la resistencia equivalente de la muestra y C_m su capacidad.

Para el circuito equivalente anterior la admitancia se expresa:

$$Y(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) \quad (3.14)$$

donde

$$G(\omega) = \frac{R_c + R_m + R_c R_m^2 C_m^2 \omega^2}{(R_c + R_m)^2 + R_c^2 R_m^2 C_m^2 \omega^2} \quad (3.15)$$

$$B(\omega) = \frac{R_m^2 C_m \omega}{(R_c + R_m)^2 + R_c^2 R_m^2 C_m^2 \omega^2} = \omega C \quad (3.16)$$

Tres comportamientos pueden producirse, según la frecuencia considerada, en los casos donde $R_c < R_m$

$$\text{a) } \omega^2 \ll \frac{R_c + R_m}{R_c R_m^2 C_m^2} < \frac{(R_c + R_m)^2}{R_c^2 R_m^2 C_m^2}$$

$$G = \frac{1}{R_c + R_m} \approx \frac{1}{R_m} = \text{Cte} \quad (3.17)$$

$$C = \frac{R_m^2 C_m}{(R_c + R_m)^2} \approx C_m = \text{Cte} \quad (3.18)$$

de donde se tiene que la conductancia y la capacidad son constantes.

$$\text{b) } \frac{R_c + R_m}{R_c R_m^2 C_m^2} < \omega^2 < \frac{(R_c + R_m)^2}{R_c^2 R_m^2 C_m^2}$$

$$G = \frac{R_c + R_m + R_c R_m^2 C_m^2 \omega^2}{(R_c + R_m)^2} \approx \frac{1}{R_m} + R_c C_m^2 \omega^2 \quad (3.19)$$

$$C = \frac{R_m^2 C_m}{(R_c + R_m)^2} \approx C_m = \text{Cte} \quad (3.20)$$

donde la conductancia evoluciona según ω^2 y la capacidad permanece constante.

$$\text{c) } \omega^2 \gg \frac{(R_c + R_m)^2}{R_c^2 R_m^2 C_m^2}$$

$$G = \frac{R_c R_m^2 C_m^2 \omega^2}{R_c^2 R_m^2 C_m^2 \omega^2} \approx \frac{1}{R_c} = \text{Cte} \quad (3.21)$$

$$C = \frac{1}{R_c^2 C_m} \omega^{-2} \quad (3.22)$$

En este caso la conductancia es constante y la capacidad evoluciona según ω^{-2} .

La evolución de la conductancia y la capacidad al variar ω , se representa en la figura 3.6.

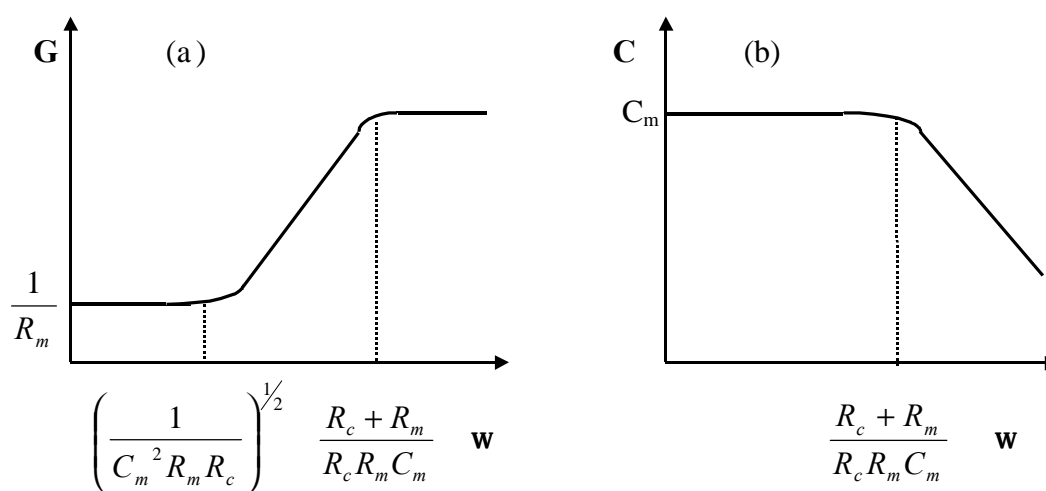


Figura 3.6. a) Evolución de la conductancia y b) de la capacidad frente a la frecuencia para el circuito de la figura 3.5.

La representación de la impedancia (Z) del circuito de la figura 3.5 en el plano de Nyquist (parte imaginaria (Z'') en función de su parte real (Z') es un semicírculo centrado en el eje de abscisa (figura 3.7). Los puntos de corte con el eje de abscisa nos permiten deducir R_c y R_m .

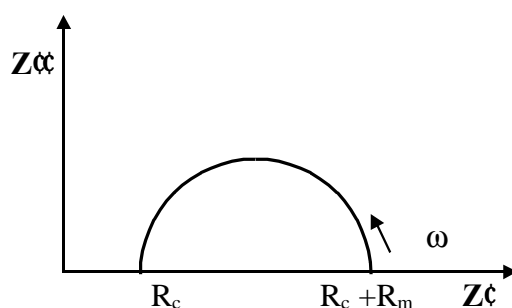


Figura 3.7. Representación de la impedancia del circuito de la figura 3.5 en el plano de Nyquist.

3.2.4.3b. Contacto no óhmico

Vamos a considerar el caso de contactos no óhmicos asociados a discontinuidades del tipo de láminas de aire. En esta situación, el contacto puede asimilarse, para frecuencias donde los efectos inductivos puedan despreciarse, a un doble efecto resistivo-capacitivo, mecanismos que actúan en paralelo, de modo que el esquema equivalente del dispositivo en conjunto es el indicado en la figura 3.8.

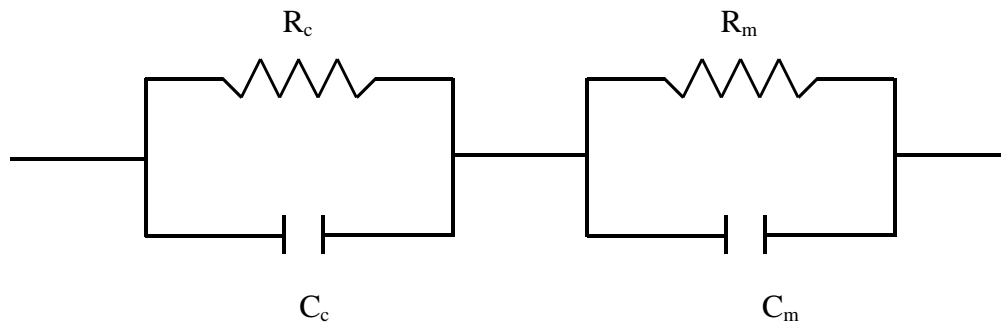


Figura 3.8. Esquema equivalente para la muestra con contacto no óhmico.

Donde, R_c y C_c representan la resistencia y la capacidad para este tipo de contactos.

La admitancia presentada por la muestra y sus contactos metálicos se puede expresar según la ecuación (3.14) donde:

$$G(\omega) = \frac{R_c + R_m + R_c R_m (R_c C_c^2 + R_m C_m^2) \omega^2}{(R_c + R_m)^2 + R_c^2 R_m^2 (C_c + C_m)^2 \omega^2} \quad (3.23)$$

$$B(\omega) = \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m + R_m^2 R_c^2 C_c C_m (C_c + C_m) \omega^2}{(R_c + R_m)^2 + R_c^2 R_m^2 (C_c + C_m)^2 \omega^2} = \omega C \quad (3.24)$$

donde R_c y C_c son las resistencias y capacidades de contacto y R_m y C_m las resistencias y capacidades de volumen. En función de la frecuencia, se pueden distinguir cuatro comportamientos para G y C :

$$\text{a) } \omega^2 < \frac{R_c + R_m}{R_c R_m (R_c C_c^2 + R_m C_m^2)}$$

$$G(\omega) = \frac{1}{R_c + R_m} \quad (3.25)$$

$$C(\omega) = \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m}{(R_c + R_m)^2} \quad (3.26)$$

cuando $R_c \gg R_m$ y $C_c \gg C_m$ la conductancia y la capacidad a bajas frecuencias son características de los contactos. El contacto enmascara el efecto de volumen.

$$\text{b) } \frac{R_c + R_m}{R_c R_m (R_c C_c^2 + R_m C_m^2)} < \omega^2 < \frac{(R_c + R_m)^2}{R_c^2 R_m^2 (C_c + C_m)^2}$$

entonces

$$G(\omega) = \frac{1}{R_c + R_m} + \frac{R_c R_m (R_c C_c^2 + R_m C_m^2)}{(R_c + R_m)^2} \omega^2 \quad (3.27)$$

$$C(\omega) = \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m}{(R_c + R_m)^2} \quad (3.28)$$

luego para esta situación, la conductancia varía con ω^2 aún cuando la capacidad permanece constante.

$$\text{c) } \frac{(R_c + R_m)^2}{R_c^2 R_m^2 (C_c + C_m)^2} < \omega^2 < \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m}{R_c^2 R_m^2 C_c C_m (C_c + C_m)}$$

$$G(\omega) = \frac{R_c C_c^2 + R_m C_m^2}{R_c R_m (C_c + C_m)^2} \quad (3.29)$$

$$C(\omega) = \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m}{\omega^2 R_c^2 R_m^2 (C_c + C_m)^2} \quad (3.30)$$

dando una desviación de la conductancia hacia un valor constante mientras la capacidad decrece con ω^2 .

$$d) \quad \omega^2 > \frac{R_c^2 C_c + R_m^2 C_m}{R_c^2 R_m^2 C_c C_m (C_c + C_m)}$$

donde la conductancia es idéntica a la expresión (3.29) y

$$C(\omega) = \frac{C_c C_m}{C_c + C_m} \quad (3.31)$$

C es equivalente a dos capacidades en serie.

La figura 3.9 muestra el comportamiento de la conductancia y la capacidad frente a la frecuencia para el circuito de la figura 3.8.

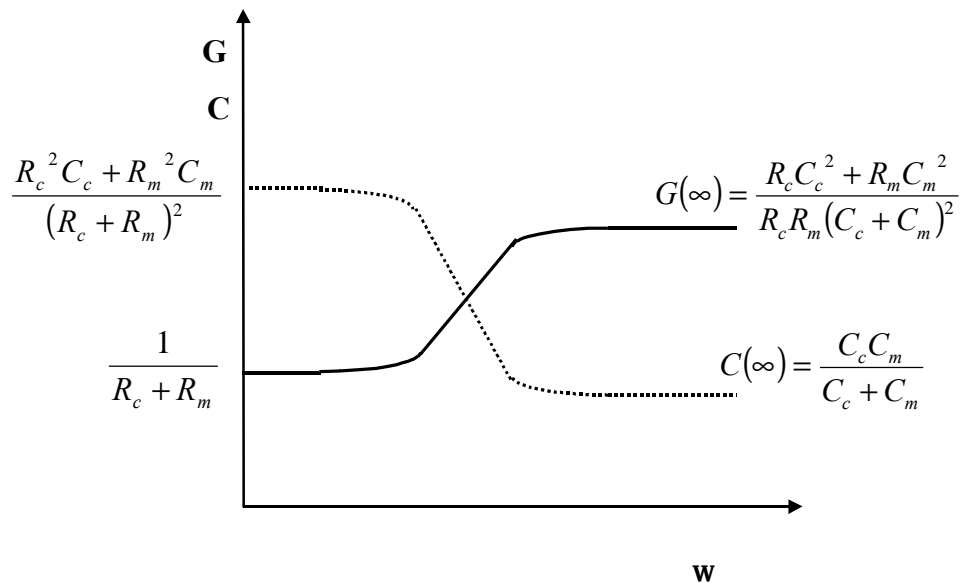


Figura 3.9. Evolución de la conductancia y de la capacidad frente a la frecuencia para el circuito de la figura 3.8.

La representación de la impedancia del circuito de la figura 3.8 en el plano de Nyquist nos conduce a la situación mostrada en la figura 3.10. En el caso que $R_c \gg R_m$ y $C_c \gg C_m$, la curva **I** en el plano de Z se desvía hacia la curva **II**. La yuxtaposición de los semicírculos muestra que los efectos de contactos y de volumen del material pueden ser separados. Para el caso en que $\omega > \frac{1}{R_m C_c}$, los parámetros aparentes son los del material.

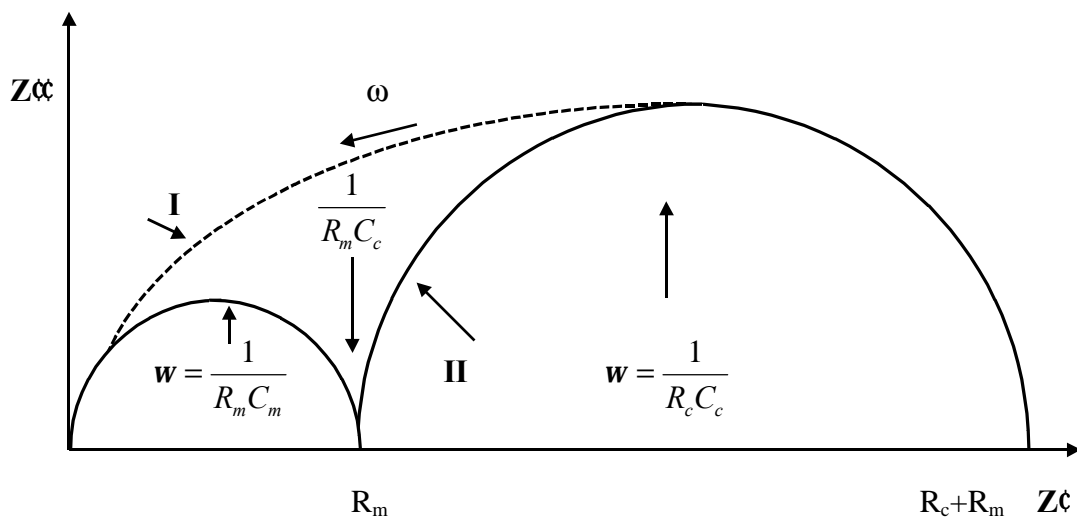


Figura 3.10. Representación de la impedancia del circuito de la figura 3.8 en el plano de Nyquist.

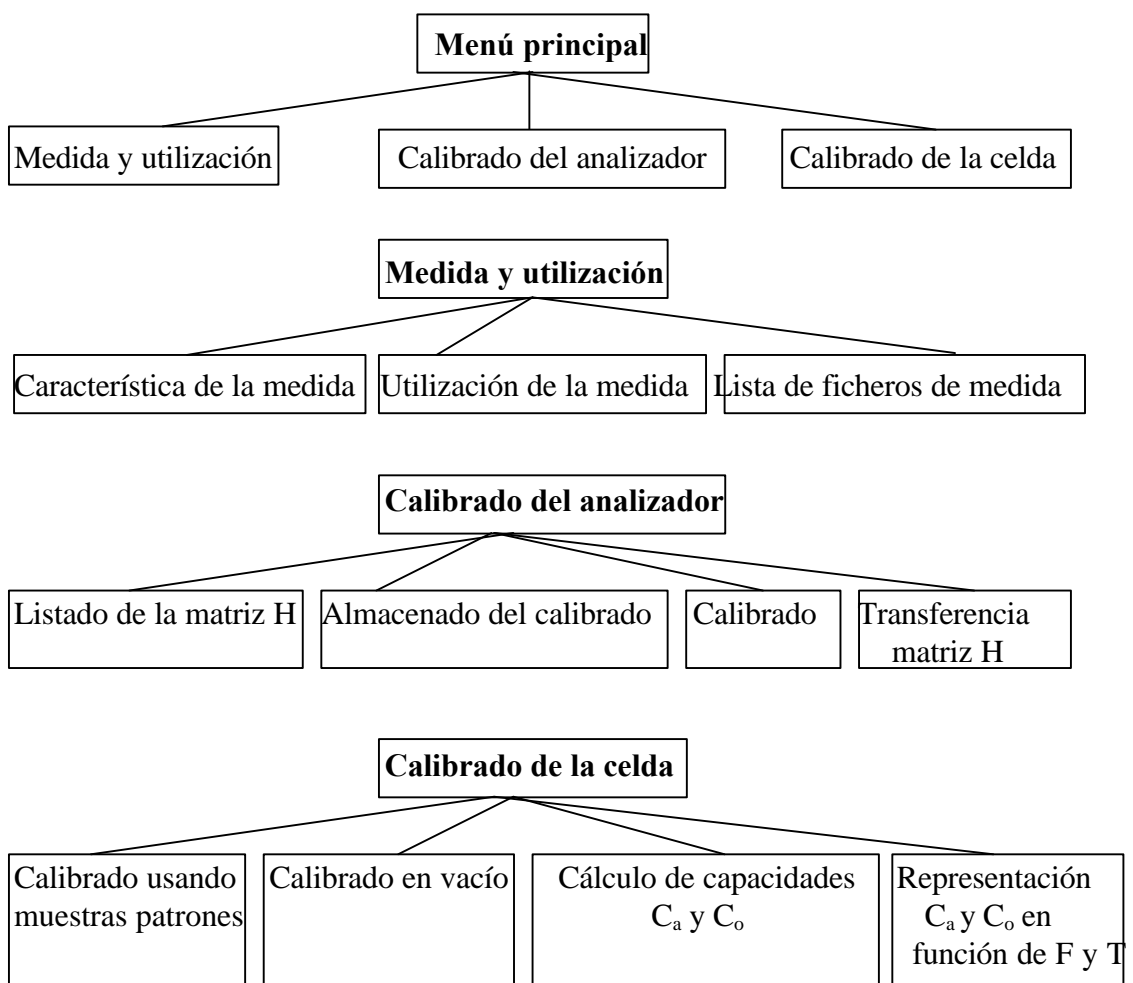
3.2.4.4. Control y medida de la temperatura

Las medidas dieléctricas se realizan en el rango de temperatura de 300 K a 413 K, para lo cual en el cuerpo de la celda se colocan cuatro resistencias (16 W- 220V). Luego, la celda con la muestra a caracterizar es introducida dentro de un recipiente aislado térmicamente. La medida de la temperatura se realiza con una resistencia de platino (Pt 100), y la velocidad de calentamiento del sistema es de $0.2 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$. El control de temperatura se realiza a través de un controlador “ Eurotherm 818 P ”.

3.2.4.5. Automatización del dispositivo experimental

El control del analizador de impedancia se realiza con un programa en HP BASIC, a través del procesador de lenguaje HP 82321 instalado en un PC. El programa ofrece la posibilidad del almacenamiento de los datos y su posterior tratamiento (curvas de evolución de la permitividad y de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, diagramas de Cole-Cole).

Además, el programa es utilizado para la calibración del sistema de acoplamiento y de la celda de medida.



3.3. Referencias

- [1] H.K. Henisch: "Crystal in Gels and Liesegang Rings". Cambridge University Press, 1988.
- [2] G.M Sheldrick, *Acta Cryst. A* **46** (1990) 467.
- [3] G.M Sheldrick. SHELXL93. Programa para el afinamiento de estructuras. Universidad de Göttingen. Alemania. 1993.
- [4] R.C. Mackenzie, *Thermochim. Acta.* **28** (1979) 1.
- [5] B. Wunderlich: "Thermal Analysis". San Diego. Academic Press, 1990.
- [6] W.W.Wendlandt: "Thermal Analysis". 3ª Ed. New York. Wiley, 1986.
- [7] M.E. Brown: "Thermal Analysis: Techniques and Applications". New York. Chapman and Hall, 1988.
- [8] C. M. Earnest, *Anal. Chem.* **56** (1984) 1471A
- [9] C. Legrand. Tesis Doctoral. Lille. Francia (1984).
- [10] A.R. Von Hippel: "Les diélectriques et leurs applications". Dunod.1961
- [11] A. M'Kadmi. Tesis Doctoral. Lille. Francia (1988).
- [12] J. R. Mac Donald, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 4982.
- [13] A. Piotrowska, A. Guivarc'h, C. Pelous, *Solids States Electronics* **26** (1983) 179.
- [14] H. Y. Way, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 1572.
- [15] D.P. Cann y C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1628.
- [16] K. Nakamura, T. Sakuma , Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2967.

RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA TARTRATOS SIMPLES PUROS

En este capítulo presentamos el estudio de dos tartratos de elementos de transición: cadmio y zinc. Estos compuestos, una vez sintetizados mediante la técnica de crecimiento en gel, se estudiaron mediante análisis elemental, técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopía dieléctrica de baja frecuencia.

Los resultados obtenidos nos han permitido establecer relaciones entre algunas de sus propiedades físicas con la estructura.

4.1. Introducción

El interés en estudiar estos compuestos reside en que algunos miembros de esta familia son ferroeléctricos. Entre ellos podemos destacar los siguientes tartratos:

- Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conocido como sal de Rochelle [1], muestra dos temperaturas de Curie (255 K y 297 K) presentando el estado ferroeléctrico en dicho intervalo. La simetría de la estructura cristalina en las dos fases paraeléctricas es ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12$ y en la fase polar es monoclinica con grupo espacial $P2_1$.
- Tartrato de litio y amonio monohidratado ($\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ferroeléctrico [2-3] por debajo de la temperatura de Curie (106 K). La estructura cristalina en dicha fase es monoclinica ($P12_11$) y en la fase paraeléctrica, ortorrómbica ($P2_12_12$).
- Tartrato de sodio y amonio tetrahidratado ($\text{NaNH}_4\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conocido como sal de Rochelle-amonio [4-5], el cual presenta su fase ferroeléctrica por debajo de 109 K. También aquí se observa un cambio de fase estructural de monoclinico ($P2_1$) a ortorrómbico ($P2_12_12$).

También hay otros miembros de esta familia que son piezoeléctricos, tales como el tartrato de cadmio pentahidratado ($\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [6], que cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1$, el tartrato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) [7], etc.

Así pues, los tartratos con propiedades ferroeléctricas encontrados hasta el momento son dobles. Esto hizo que, en un principio, nos dedicáramos a obtener este tipo de tartratos, pero esta tarea ha sido de momento poco fructífera aunque seguimos trabajando en ello. Paralelamente, hemos sintetizado tartratos simples [8-11] y dopados [12].

4.2. Tartratos de elementos de transición

La fórmula general de los tartratos de metales de transición divalente es: $M_2((R,R)\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_n \cdot N\text{H}_2\text{O}$, donde $M = \text{Ni, Cu, Mn, Zn, Cd}$, n es el número de aguas de coordinación y N el de aguas de hidratación

En esta memoria se han analizado los tartratos levógiros simples de los elementos Cd y Zn .

4.2.1. Tartrato de cadmio

4.2.1.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal

La estructura del tartrato (L) de cadmio $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ consiste de capas poliméricas onduladas de unidades diméricas $\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$ (figura 4.1) y tres moléculas de agua de cristalización.

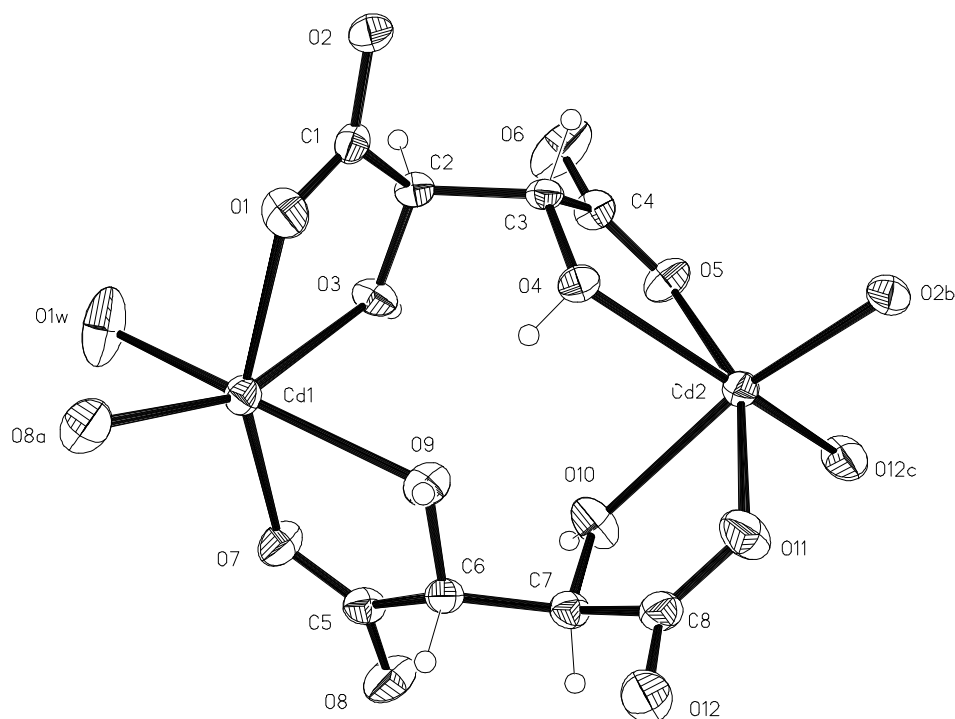


Figura 4.1. Entidad dimérica del tartrato de cadmio.

Este compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico [10] con celda unidad: $a = 7.654(2) \text{ \AA}$, $b = 11.578(2) \text{ \AA}$, $c = 17.771(3) \text{ \AA}$ y con grupo espacial $P2_12_12_1$, teniendo 8 iones Cd^{2+} , 4 iones tartrato $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ y 16 moléculas de agua por celda unidad ($Z=4$).

La geometría de enlaces de cada uno de los dos tartratos involucrados es usual, no desviándose significativamente de otros tartratos pseudoisomorfos: Ni [13], Cu [14], Zn [15] y Mn [16]. Las distancias y ángulos de enlace para los dos tartratos se presentan en la Tabla 4.I.

Tabla 4.I. Distancias y ángulos de enlace intermoleculares promediados para los dos tartratos.

C-C	1.529(5)Å
C=O(carboxilo)	1.254(5)Å
C-O(hidroxiilo)	1.419(4)Å
C-C-C	110.8(3)°
C-C-O(carboxilo)	117.5(3)°
C-C-O(hidroxiilo)	110.6(3)°
O-C=O	124.8(3)°

Coordinación del Cadmio: Cada ion Cd^{2+} está coordinado a dos mitades de dos diaaniones tartrato diferentes vía quelación a través de los grupos hidroxilo y carboxilo. Tales anillos quelato (-Cd-OCCO-) son casi planares. La geometría de coordinación octaédrica alrededor de uno de los átomos de Cadmio (Cd1) se completa con una molécula de agua (O1w) y un oxígeno carboxilo no quelato que pertenece a otro tartrato de otro dímero (O8a). La coordinación del otro átomo de Cadmio (Cd2) se completa con dos oxígenos carboxilo no *quelatos pertenecientes también de dos dímeros diferentes (O2b y O12c)* (ver figura 4.1 y Tabla 4.II).

Tabla 4.II. Enlaces de coordinación del Cadmio

Cd1-O8a $x+1/2, -y-1/2, -1-z$	2.188(3)Å	Cd2-O5	2.207(3)Å
Cd1-O7	2.217(3)Å	Cd2-O12c $x-1/2, -1/2-y, -1-z$	2.226(3)Å
Cd1-O1w	2.257(3)Å	Cd2-O2b $-x,y+1/2,-z-1/2$	2.244(3)Å
Cd1-O1	2.296(3)Å	Cd2-O11	2.247(3)Å
Cd1-O3	2.314(2)Å	Cd2-O10	2.406(3)Å
Cd1-O9	2.400(3)Å	Cd2-O4	2.425(3)Å

Empaquetamiento cristalino: Los cristales se pueden contemplar como apilamientos de capas poliméricas acanaladas de las unidades díméricas descritas anteriormente, y el resto de moléculas no coordinadas formando una red de puentes de hidrógenos intermoleculares. Dentro de cada capa, dos dímeros se enlazan a través de los oxígenos carboxilatos. La figura 4.2 muestra el empaquetamiento de los dímeros en capas poliméricas que se colocan una encima de otra en la dirección *c*.

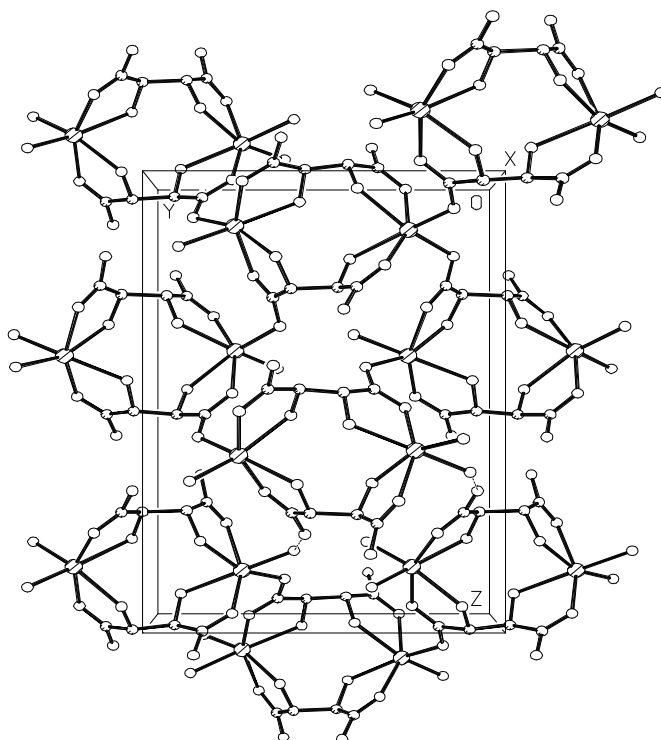


Figura 4.2. Proyección de la estructura cristalina del tartrato de cadmio a lo largo del eje *a*. Los átomos de H calculados han sido omitidos para más claridad.

Entre las capas, la interacción es por puentes de hidrógeno además de las fuerzas de Van der Waals (ver figura 4.3).

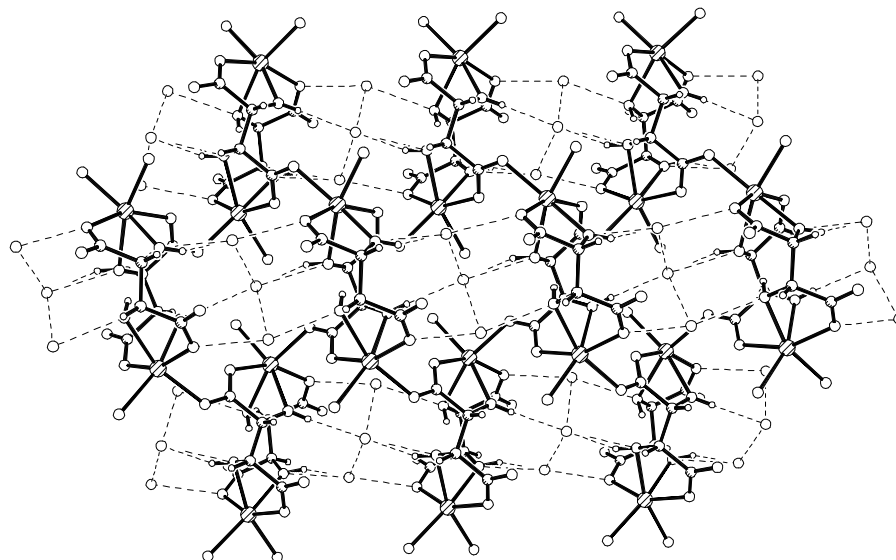


Figura 4.3. Vista de la estructura cristalina del tartrato de cadmio a lo largo del eje *c*, mostrando un esquema de puentes de hidrógeno entre las capas.

4.2.1.2. Estudio dieléctrico

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas

La variación de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de cadmio se presenta en la figura 4.4. Se ha representado esa dependencia por encima de 60 °C por las razones a las que hacemos referencia en el APÉNDICE C. Se observa que la máxima dispersión ($\Delta\epsilon' \approx 300$) tiene lugar para temperaturas en el entorno de 67 °C, manifestándose hasta frecuencias del orden de 4×10^5 Hz. A partir de este valor comienza a decrecer.

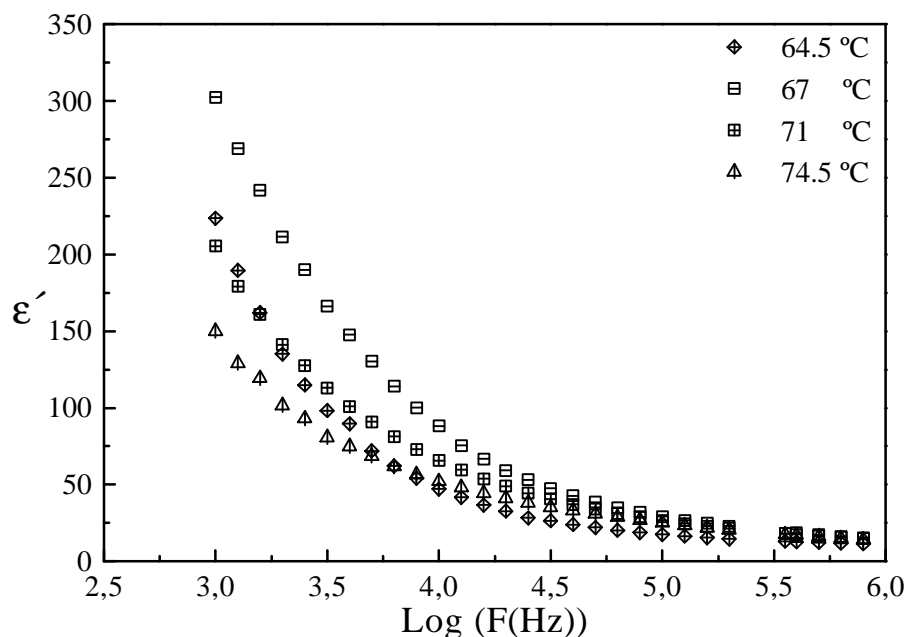


Figura 4.4. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de cadmio.

b) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias

La variación de la constante dieléctrica ϵ' con la temperatura a tres diferentes frecuencias (1, 10 y 100 KHz) se muestra en la figura 4.5. En dicha gráfica se observa que en el rango de temperatura entre 26 y 57 °C el valor ϵ' es prácticamente independiente de la temperatura. A partir de 57 °C se presenta un aumento brusco de la permitividad alcanzando su máximo en torno a 65 °C a la frecuencia de 1KHz. Este pico es seguido por la aparición de un hombro en torno a 79 °C, el cual es asociado a cambios en la masa debido a pérdida de moléculas de agua del compuesto. Esto es confirmado mediante análisis termogravimétrico.

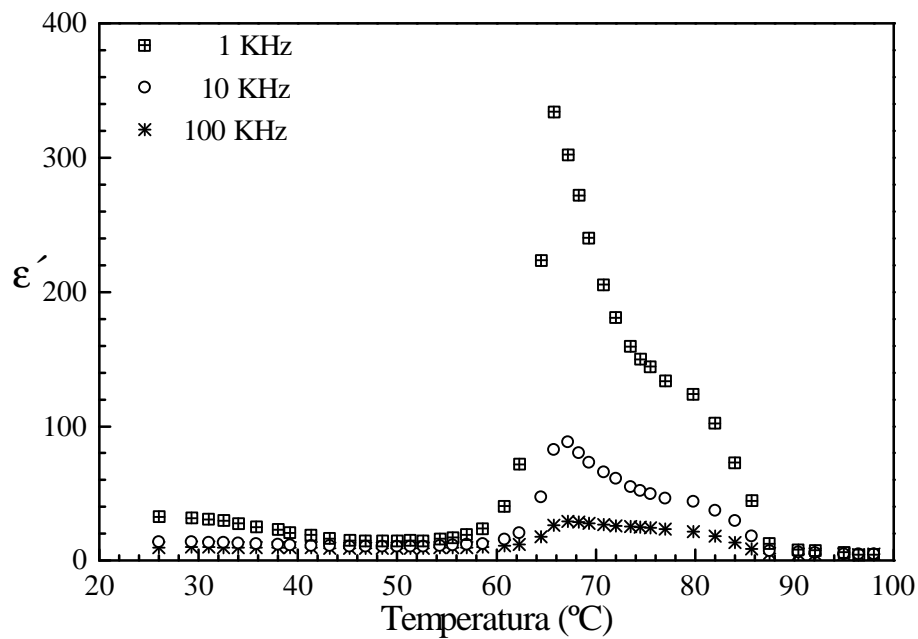


Figura 4.5. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a tres frecuencias fijas, para una pastilla de tartrato de cadmio.

El pico a 65 °C podría ser asignado a una transición de fase estructural. Para confirmar esta posibilidad se realizó un estudio de difracción de rayos X en polvo cristalino a diferentes temperaturas, obteniéndose que todos los patrones de difracción a diferentes temperaturas eran consistentes con tres grupos espaciales no equivalentes. Secciones de estos patrones de una misma muestra obtenidos a 25 °C, 60 °C y 70 °C durante la etapa de calentamiento y a 25 °C en la fase de enfriamiento son mostrados en las figuras 4.6a, 4.6b, 4.6c y 4.6d respectivamente.

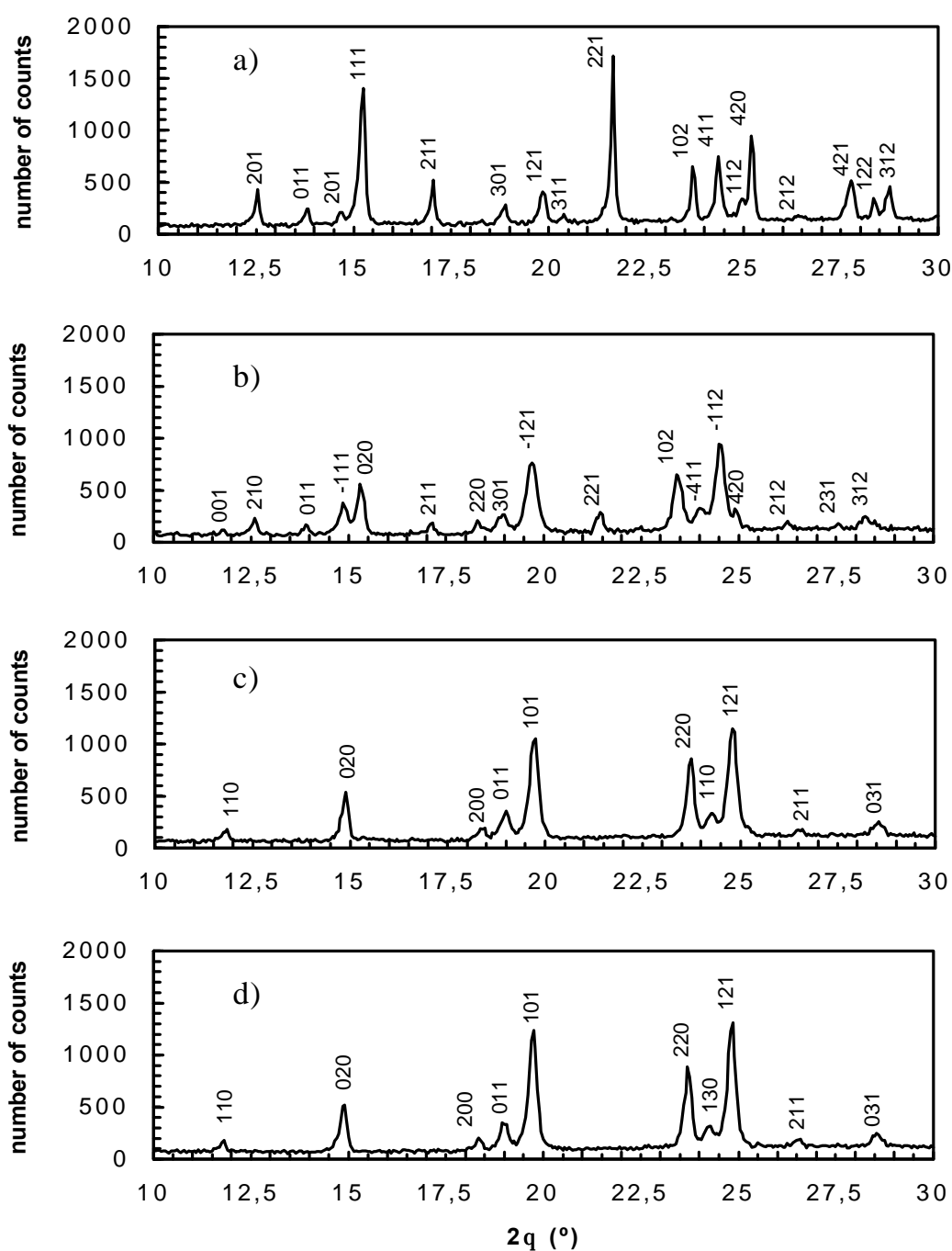


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X mostrando tres transiciones de fase estructural: a) a 25 °C durante la etapa de calentamiento; b) a 60 °C durante la etapa de calentamiento; c) a 70 °C en la etapa de calentamiento y d) a 25 °C en la etapa de enfriamiento.

Estos patrones indican diferencias entre las posiciones e intensidades de los picos como consecuencia de las esperadas transformaciones del compuesto. Los índices de Miller, calculados con el programa TREOR [17] son indicados en los picos más importantes. Los resultados del refinamiento de la celda, usando tales índices, en la etapa de calentamiento (25, 60 y 70 °C) y en la etapa de enfriamiento (25 °C), se muestran en la Tabla 4.III.

El patrón de difracción de rayos X, a temperatura ambiente, del tartrato de cadmio (figura 4.6a) se ajusta bastante bien al patrón teórico del tartrato de zinc, calculado mediante el programa POLVO [18], que presenta un grupo espacial $P2_12_12_1$.

Tabla 4.III. Resultados de refinamiento de la celda unidad del tartrato de cadmio.

Temperatura	25 °C,	60 °C, calentando	70 °C, calentando	25° C, enfriando
Grupo espacial	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 2_1$	$P n m n$	$P n m n$
Nº de observaciones	51	40	36	38
a (Å)	17.817(5)	17.721(8)	9.648(3)	9.660(2)
b (Å)	11.570(3)	11.565(7)	11.970(4)	11.895(3)
c (Å)	7.674(1)	7.679(3)	5.078(2)	5.070(1)
β (°)	90	91.0(4)	90	90
Volumen (Å ³)	1581.9	1573.5	583.4	583.5
$R = \sum_{k=1}^m \frac{(\theta_{obs}(k) - \theta_{calc}(k))^2}{(\theta_{obs}(k))^2}$	0.0007	0.0012	0.0008	0.0007
$\chi^2 = \sum_{k=1}^m \frac{(\theta_{obs}(k) - \theta_{calc}(k))^2}{N_{ref} - N_{par}}$	0.2366	0.4275	0.3324	0.2747

En torno a 70 °C, el volumen de la celda es más pequeño debido a la pérdida de las moléculas de agua, y los picos de Bragg corresponden con los del tartrato de manganeso en su fase anhidra [19] (grupo ortorrómbico $Pn\bar{m}n$). Cuatro iones cadmio y cuatro iones tartrato son calculados en la celda unidad. Cuando la temperatura desciende, la posición, número y forma de los picos coincide con la fase del compuesto a 70 °C, tal como se muestra en las figuras 4.6c y 4.6d. Este resultado corresponde a la esperada fase anhidra, la cual es encontrada, para este compuesto, en torno a 79 °C.

Sin embargo, a 60 °C (figura 4.6b) aparecen nuevos picos que no pueden ser indexados como un grupo ortorrómbico, pero si como un grupo monoclinico ($P2_1$), muy próximo a ortorrómbico, puesto que muchos planos monoclinicos coinciden con los planos ortorrómbicos.

4.2.2. Tartrato de zinc

4.2.2.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal

La estructura del tartrato (L) de zinc $[Zn_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ es muy similar a la del tartrato de cadmio. La subunidad estructural más pequeña aparece como una entidad dimérica (figura 4.7).

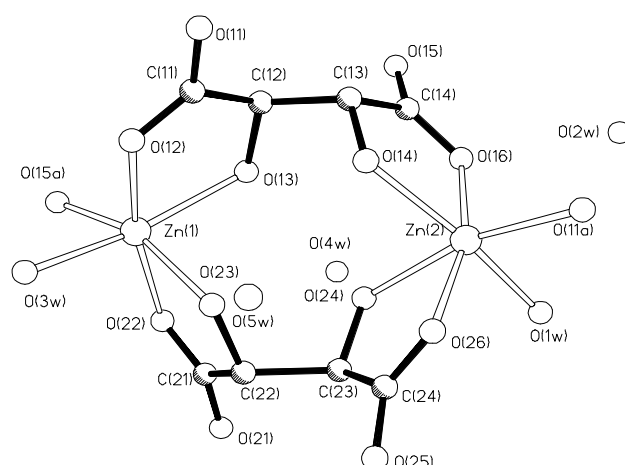


Figura 4.7. Entidad dimérica del tartrato de zinc. Las moléculas O2w, O4w y O5w son las moléculas de agua de hidratación.

Este compuesto tiene dos moléculas de agua de coordinación, en vez de una como el tartrato de cadmio. El tartrato de zinc, también, cristaliza en el sistema ortorrómbico [15] con celda unidad: $a = 11.256(3) \text{ \AA}$, $b = 18.021(7) \text{ \AA}$, $c = 7.960(3) \text{ \AA}$ y con grupo espacial $P2_12_12_1$.

4.2.2.2. Análisis térmico: TG y DSC

La caracterización térmica (TG y DSC) del tartrato de zinc, mostrada en la figura 4.8, se realizó utilizando muestras cristalinas. El análisis termogravimétrico, que se hizo en el intervalo comprendido entre temperatura ambiente y $190 \text{ }^\circ\text{C}$, indica que la descomposición del material comienza en torno a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza, aproximadamente, en $153 \text{ }^\circ\text{C}$. En esta etapa el material ha perdido cinco moléculas de agua (dos de coordinación y tres de hidratación), correspondiendo a una pérdida de masa calculada y real de 17.4% y 16.9% respectivamente.

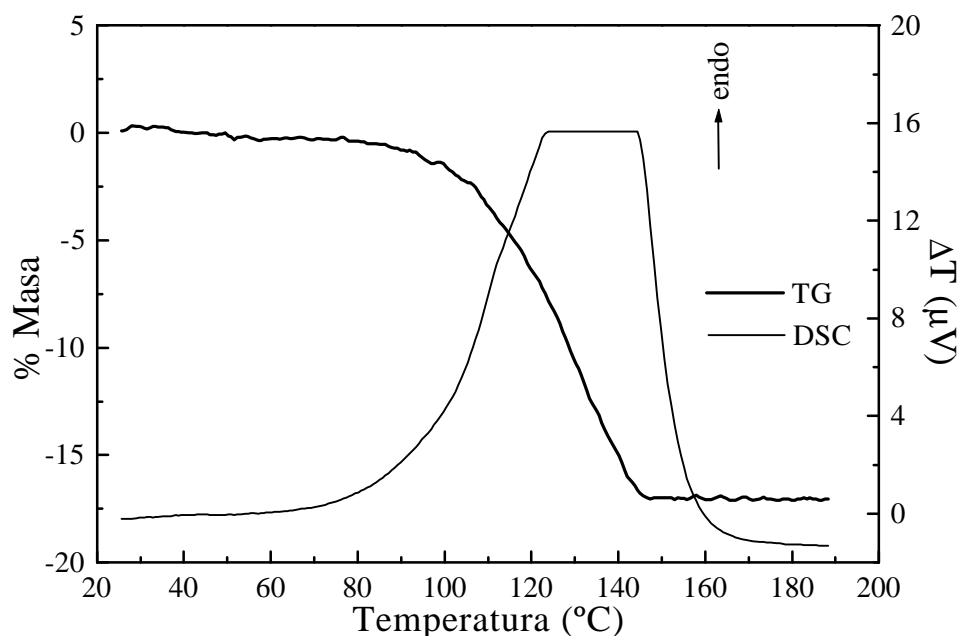


Figura 4.8. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de zinc.

4.2.2.3. Análisis dieléctrico

En la figura 4.9 se presentan los resultados de la medida de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a tres frecuencias fijas: 1, 5 y 10 KHz, para una pastilla de tartrato de zinc. Observándose que en el intervalo de temperaturas entre ambiente y aproximadamente 60 °C, ϵ' , es también prácticamente independiente de la temperatura. Por encima de 60 °C tiene lugar un aumento brusco de la parte real de la permitividad, tomando su máximo valor alrededor de los 80 °C a la frecuencia de 1KHz. Este pico es asociado con el cambio de masa producido en la muestra como consecuencia de la pérdida de sus moléculas de agua, tal como se observó en los análisis del TG y el DSC para esta muestra.

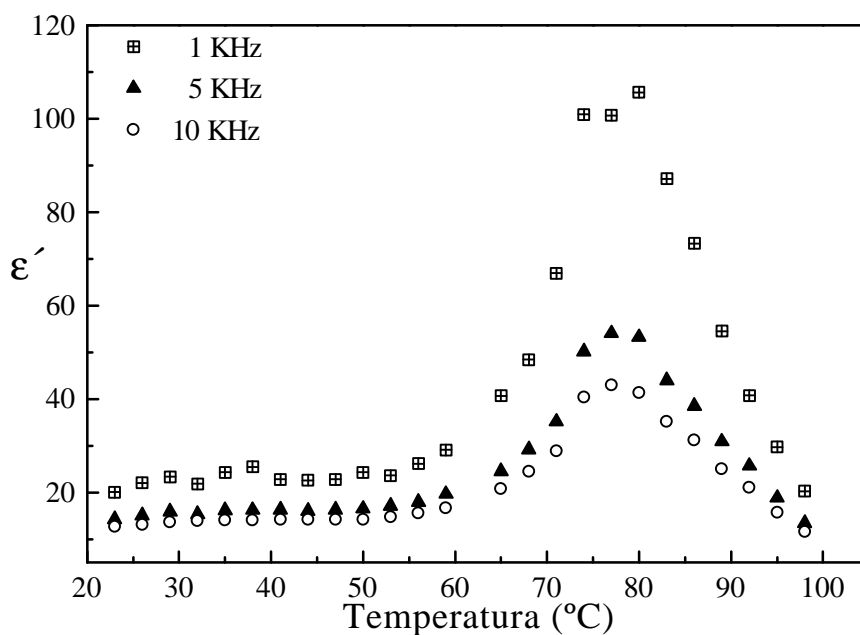


Figura 4.9. Variación con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica a 1, 5, 10 KHz para una pastilla de tartrato de zinc.

4.3. Discusión

Tal como comentamos en la introducción de este capítulo, nosotros hemos sintetizado varios tartratos simples [8-11] y les hemos hecho diferentes caracterizaciones (estructural, dieléctrica, TG y DSC), con el fin de estudiar sus propiedades y ver sus posibles aplicaciones. Aquí sólo hemos expuesto los resultados de dos de ellos, ya que los otros tartratos de elementos de transición estudiados (tartrato de cobre, níquel, y manganeso), presentan propiedades muy similares en el intervalo de temperaturas entre ambiente y 140 °C.

La fórmula general de los tartratos es $M_2((R,R)\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{NH}_2\text{O}$, donde $M = \text{Ni, Mn, Cu, Zn, Cd}$, n es el número de aguas de coordinación y N el de aguas de hidratación. La subunidad más pequeña consiste en un doble quelato cíclico, de modo que dos cationes M están coordinados a dos aniones tartrato, formando una unidad dimérica. Cada átomo M se enlaza vía quelación a través de un oxígeno de los grupos carboxilato y, a más distancia, a un oxígeno de los grupos hidroxilo de cada ion tartrato. La geometría octaédrica (coordinación 6) alrededor de cada ion M^{2+} se completa con una molécula de agua y un oxígeno carboxilato de otro dímero.

A medida que crecen los promedios de enlace $M \dots O$, esta entidad dimérica pierde simetría y pierde aguas de coordinación, de modo que uno de los cationes M no equivalentes completa su coordinación con un oxígeno carboxilato de una nueva unidad dimérica. Estas entidades diméricas construyen un esquema de enlaces a través de estos oxígenos de los grupos carboxilatos, para unirse a dos nuevos dímeros en dos direcciones perpendiculares, formando capas poliméricas bidimensionales. Las moléculas de agua, grupo hidroxilo y los grupos tartrato no establecen enlace entre los dímeros que no sean por puentes de hidrógeno. La red de puentes de hidrógeno que completan la estructura, también con nuevas aguas de cristalización es diferente dependiendo del catión.

En función del promedio decreciente de enlaces M...O, las estructuras se pueden ordenar jerárquicamente en función de pérdidas de simetría y del decrecimiento del número de aguas de coordinación y de cristalización (ver Tabla 4.IV).

Tabla 4.IV. Datos estructurales de tartratos simples.

	M = Ni	M = Cu	M = Zn	M = Mn	M = Cd
Promedio M...O	2.060 Å	2.085 Å	2.110 Å	2.196 Å	2.310 Å
Celda	a,b,c	a,b,c	a,b'=2b,c	a,b,c	a,b'=2b,c
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Aguas de coordinación	n = 2	n = 2	n = 2	n = 1	n = 1
Aguas de hidratación	N = 4	N = 4	N = 3	N = 3	N = 3

En cuanto a los resultados de los análisis térmicos, TG y DSC, en el intervalo de temperaturas entre ambiente y 150 °C, cabe indicar que para estos materiales, las pérdidas de todas sus moléculas de agua (hidratación y coordinación) tienen lugar en una sola etapa.

Los análisis dieléctricos nos indican que de todos los tartratos simples estudiados, el tartrato de cadmio es el que presenta transiciones de fase estructural, y el resto presenta transiciones de fase asociadas a la pérdida de moléculas de agua.

4.4. Referencias

- [1] J. Valasek, *Phys. Rev.* **17** (1921) 475.
- [2] B. T. Matthias, J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **82** (1951) 108.
- [3] W. J. Merz, *Phys. Rev.* **83** (1951) 656.
- [4] F. Jona R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **92** (1953) 1577.
- [5] Z. Brozek, Stadnicka, *Acta Cryst. B* **50** (1994) 59.
- [6] J.S. Hopwood A.W. Nicol, *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 437.
- [7] M.M. Abdel-Kader, F. El-Kabbany, S. Taha, A.M. Abosehly, K.K. Tahaon, A.A. El-Sharkawy, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 655.
- [8] A.C. Yanes, T. López, J. Stockel, J.F. Peraza, M.E. Torres, *J. Materials Science* **31** (1996) 2683.
- [9] T. López, J. Stockel, J. Peraza, M.E. Torres, A.C. Yanes, *Cryst. Res. Technol.* **30** (1995) 677.
- [10] M.E. Torres, T. López, J. Peraza, J. Stockel, A.C. Yanes, C. Gozález-Silgo, C. Ruiz-Pérez, P.A. Lorenzo-Luis, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5729.
- [11] M.E. Torres, A.C. Yanes, T. López, J. Stockel, J.F. Peraza. "3rd International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems". Vigo, 1997.
- [12] M.E. Torres, A.C. Yanes, T. López, J. Stockel, J. Peraza, *J. Crystal Growth.* **156** (1995) 421.
- [13] L.J. Bostelaar, R.A.G. deGraaff, F.B. Hulsbergen, J. Reedijk, W.M.H. Sachtler, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2294.
- [14] C.K. Prout, J.R. Carruthers, F.J.C. Rossoti, *J. Chem. Soc. A.* (1971) 3336.

- [15] L.K. Templeton, D.H. Templeton, D. Zhang, A. Zalkin, *Acta Cryst. C* **41** (1985) 363.
- [16] C. Ruíz-Pérez, M. Hernández-Molina, C. González-Silgo, T. López, C. Yanes, X. Solans, *Acta Cryst. C* **52** (1996) 2473.
- [17] X. Solans, C. González-Silgo, C. Ruiz-Pérez. *J. Solid State Chem.* **131** (1997) 350.
- [18] M.L. Valin, J. Solans. Programa POLVO. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Oviedo. 1983
- [19] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 1995.

RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA TARTRATOS DE CALCIO DOPADOS

En este capítulo vamos a estudiar como afecta a algunas propiedades físicas del tartrato de calcio, la introducción de los siguientes dopantes: Ba, Sr, Co, Zn y Cd, los cuales han sido elegidos en la hipótesis de sustitución únicamente del ion Ca.

Como sólo algunas de las propiedades físicas del tartrato de calcio han sido descritas en la literatura, a fin de poder establecer un elemento de comparación, que pueda además ser contrastado con resultados previos suministrados por otros autores, hemos comenzado nuestro trabajo experimental con un estudio detallado de las propiedades físicas del tartrato (L) de calcio, para proseguir analizando la evolución de éstas con la introducción, en su estructura, de los diferentes dopantes.

Dado que, hasta ahora, no se dispone de ninguna referencia sobre las propiedades de los tartratos de calcio dopados con la serie elegida, hemos tenido que extremar las precauciones experimentales por no tener posibilidad de contraste, y realizar todas las medidas en condiciones experimentales homologables, sobre todo en lo que se refiere a la aparición de efectos expúreos debidos a efecto electrodo o a la humedad [1-4] (APÉNDICE C); ya que al trabajar con pastillas, estos pueden enmascarar las magnitudes objeto de nuestro interés.

5.1. Tartrato (L) de calcio tetrahidratado

Sabíamos que el tartrato (L) de calcio tetrahidratado, de fórmula molecular ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cristaliza en el sistema ortorrómbico con celda unidad: $a = 9.24(2) \text{ \AA}$, $b = 10.63(2) \text{ \AA}$, $c = 9.66(2) \text{ \AA}$ y con grupo espacial $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ a temperatura ambiente [5].

Hace una década, se le asignó, un carácter ferroeléctrico [6,7] con una temperatura de Curie de $123 \text{ }^\circ\text{C}$, en la que se observó un pronunciado pico de la parte real de la permitividad dieléctrica ($\epsilon_r = 95$ a la frecuencia de 100 Hz , y $\epsilon_r = 30$ a la frecuencia de 1KHz), pero los resultados relativos a la obtención de la polarización espontánea, no se incluyeron en estas publicaciones. Estudios posteriores realizados por N. Nakatani [8] han cuestionado su ferroelectricidad.

Esta discrepancia nos ha motivado a realizar un estudio de este material, analizando sus propiedades estructurales, térmicas y dieléctricas, en particular en la región de temperaturas donde se supone habrá de tener lugar la hipotética transición ferro-paraeléctrica, utilizando para ello las tradicionales técnicas de difracción de rayos X en monocristal, termogravimetría (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC), dilatometría y espectroscopía dieléctrica de baja frecuencia, cuyos resultados pasamos a describir.

5.1.1. Análisis estructural: difracción de rayos X en monocristal

El tartrato (L) de calcio tiene 4 iones Ca^{2+} , 4 iones $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ y 16 moléculas de agua por celda unidad ($Z=4$).

Ion tartrato: La conformación del ion tartrato es similar en todos los tartratos estudiados (ver figura 5.1). Cada una de las mitades de la molécula que consisten en: un grupo carboxilato ($\text{O}(6)\text{-C}(4)=\text{O}(5)$ u $\text{O}(1)\text{-C}(1)=\text{O}(2)$), un carbono tetraédrico ($\text{C}(3)$ ó $\text{C}(2)$) y un oxígeno hidroxilo ($\text{O}(4)$ ó $\text{O}(3)$), respectivamente, son individualmente

planares (plano A y plano B). En la Tabla 5.I se muestran las distancias y ángulos de enlaces para el ion tartrato.

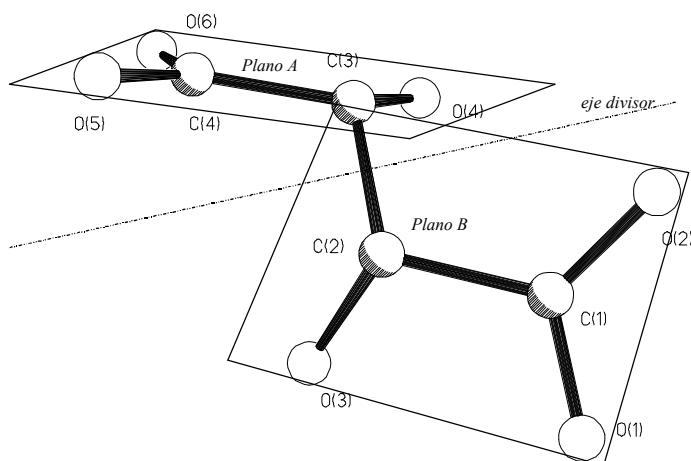


Figura 5.1. Disposición espacial del ion tartrato.

Tabla 5.I. Distancias y ángulos de enlaces intermoleculares promediadas.

C-C	1.50 (14)Å
C-O(carboxilo)	1.27 (14)Å
C-O(hidroxiilo)	1.435(14)Å
C-C-C	112.5°(10)
C-C-O(carboxilo)	118.5(10)°
C-C-O(hidroxiilo)	111.25(10)°
O-C=O	123.5(10)°

Los dos planos están orientados de tal forma que los cuatro carbonos quedan con una configuración plana en zig-zag. Una de las dos distancias del grupo carboxilo es mayor de 1.31Å sugiriendo que el átomo de oxígeno puede estar protonado. Los oxígenos dentro de cada grupo carboxilo están muy cercanos y también en la proximidad de grupos hidroxilos a distancias que sugieren la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares:

- distancia entre oxígenos del mismo grupo: O(1)...O(2) 2.22Å y O(5)...O(6) 2.25Å
- puentes de hidrógeno intermoleculares: O(1)...O(3) 2.61Å y O(4)...O(6) 2.65Å

Coordinación del Ca: El número de coordinación del calcio es 8 y el poliedro de coordinación es un dodecaedro distorsionado, con una distancia promedio de enlace ($\text{Ca}^{2+}\text{-O}$) de 2.47Å de acuerdo con otros ejemplos de compuestos de calcio con el mismo número de coordinación. El átomo de calcio queda involucrado en la formación de dos anillos quelato bidentados y planares con dos tartratos diferentes: CaO(1)C(1)C(2)O(3)) y (CaO(4)aC(3)aC(4)aO(6)a. Los planos de ambos anillos forman un ángulo de 81°.

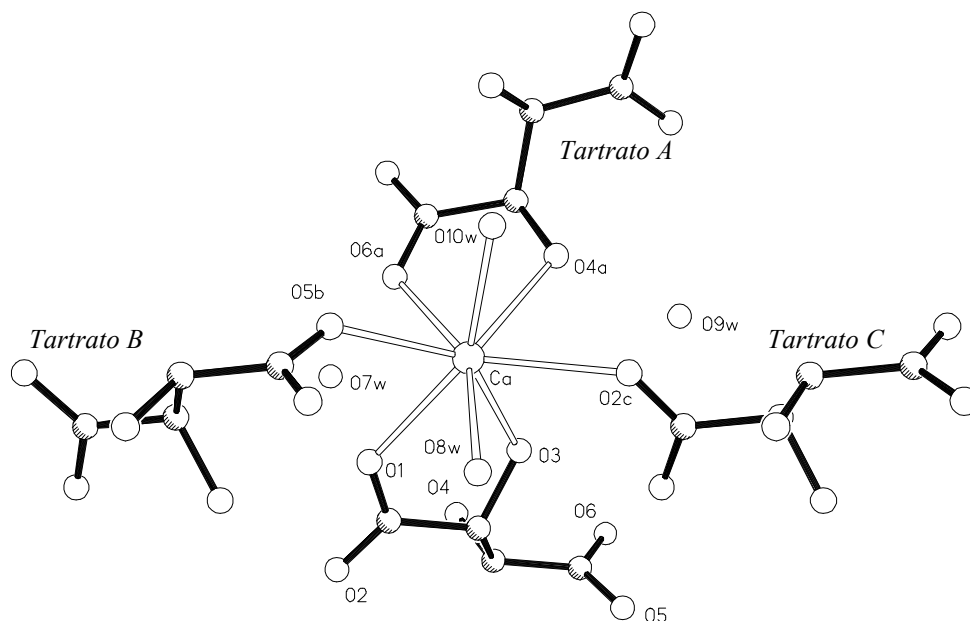


Figura 5.2. Coordinación del ion calcio.

También está coordinado a dos oxígenos O(2)c y O(5)b carboxílicos de otros dos tartratos diferentes. Así cada átomo de calcio enlaza a cuatro tartratos simétricamente equivalentes tal como se observa en la figura 5.2. La coordinación del Ca se completa con dos oxígenos pertenecientes a dos moléculas de agua O8w y O10w. En la Tabla 5.II se dan las distancias de enlaces de coordinación del calcio.

Tabla 5.II. Distancias de enlaces de coordinación del calcio.

Ca-O(1)		2.43Å
Ca-O(3)		2.54Å
Ca-O(2)c	$x+1/2, 1/2-y, -z+1$	2.52Å
Ca-O(5)b	$x-1/2, 1/2-y, -z+1$	2.42Å
Ca-O(4)a	$-x+1, y+1/2, 1/2-z$	2.47Å
Ca-O(6)a	$-x+1, y+1/2, 1/2-z$	2.51Å
Ca-OW(8)		2.48Å
Ca-OW(10)		2.36Å

Empaquetamiento cristalino: En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran dos proyecciones de la estructura cristalina del tartrato de calcio perpendiculares a las direcciones del eje **a** y del eje **b** respectivamente.

En la figura 5.3 se etiquetan las aguas de coordinación O8w y O10 y las de hidratación O7w y O9w.

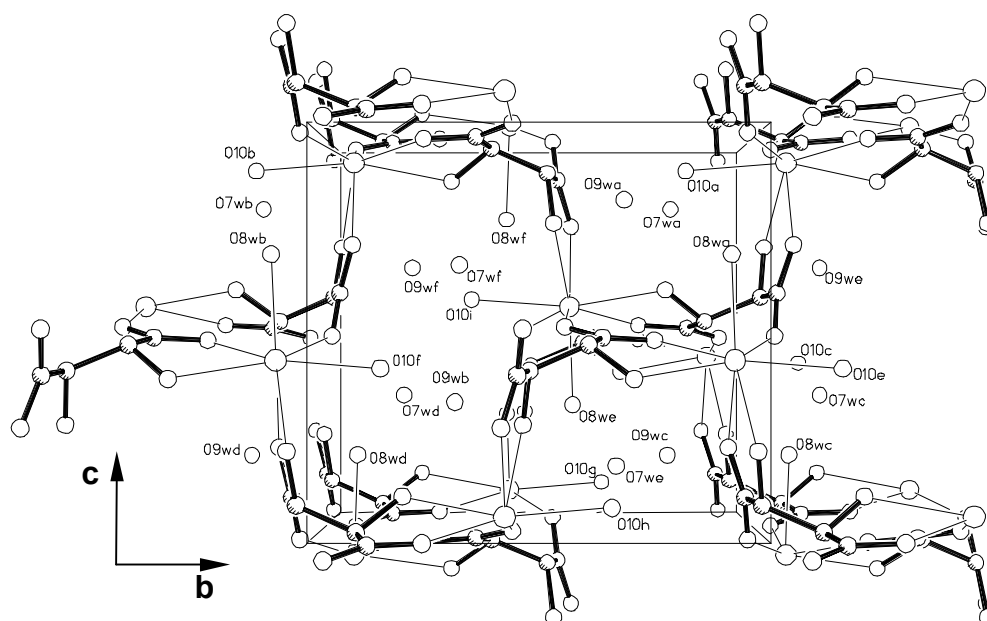


Figura 5.3. Proyección de la estructura cristalina del tartrato (L) de calcio perpendicular a la dirección del eje **a**.

Los tartratos se disponen dos a dos con los anillos quelato $\text{CaO(3)C(2)C(1)O(1)}$ perpendiculares al eje **c** invertidos respecto del eje **b** y unidos a través de átomos de Ca en la dirección **a**. Según esa disposición los anillos quelato $\text{CaO(4)C(1)C(2)O(6)}$ quedan perpendiculares a la dirección **b** pero en el mismo sentido respecto de la dirección **c**. Cada uno de estos pares de tartratos están conectados a través de los átomos Ca en la dirección **c** formando canales en la dirección **a** donde se sitúan las moléculas de agua.

En la figura 5.4 se observa la formación de canales en la dirección **b**, a través de los contactos de los tartratos con los átomos de Ca a lo largo del eje **a** y del eje **c** que ya hemos mencionado. El esquema de puentes de hidrógeno es bastante complejo, hemos destacado los puentes de hidrógeno a través de las moléculas de agua y se observa que dichos puentes estabilizan la estructura cristalina especialmente en la dirección **a**.

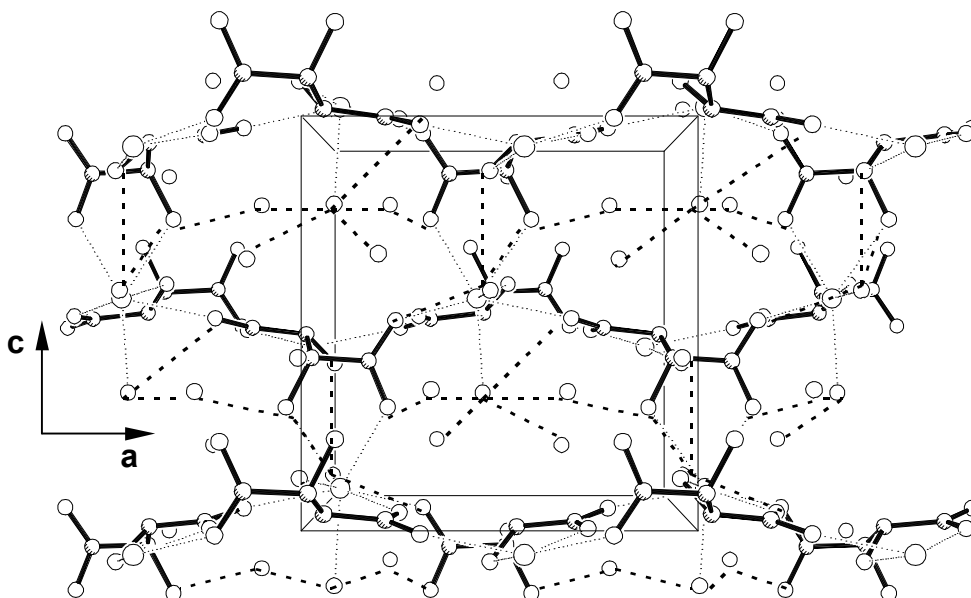


Figura 5.4. Proyección de la estructura cristalina del tartrato (*L*) de calcio perpendicular a la dirección del eje **b**.

5.1.2. Análisis térmico: TG, DTG y DSC

La caracterización térmica (TG, DTG y DSC) del tartrato de calcio tetrahidratado, mostrada en las figuras 5.5a y 5.5b, se realizó utilizando muestras cristalinas. El análisis termogravimétrico indica que, en la descomposición del material, entre 81 °C y 454 °C, se pueden distinguir cuatro etapas: la primera etapa (81-150 °C), corresponde a la pérdida de dos moléculas de agua; las pérdidas de masa calculada y real, para esta etapa, son 13.85 % y 10.22 % de la masa total tomada, respectivamente. La segunda etapa (150-209 °C), con una pérdida de masa de 27.7 % (la real es 23.87 %) respecto de la masa total tomada, está asociada a la eliminación de dos moléculas de agua, dando lugar a la formación del tartrato de calcio anhidro. En la tercera etapa (240-352 °C), el tartrato de calcio anhidro se reduce a oxalato de calcio; las pérdidas de masa calculada y real, son 50.8 % y 47.45 % respectivamente. La cuarta etapa (377-454 °C), corresponde a la reducción de oxalato de calcio a carbonato cálcico; las pérdidas de masa calculada y real son 61.6 % y 59.6 % respectivamente.

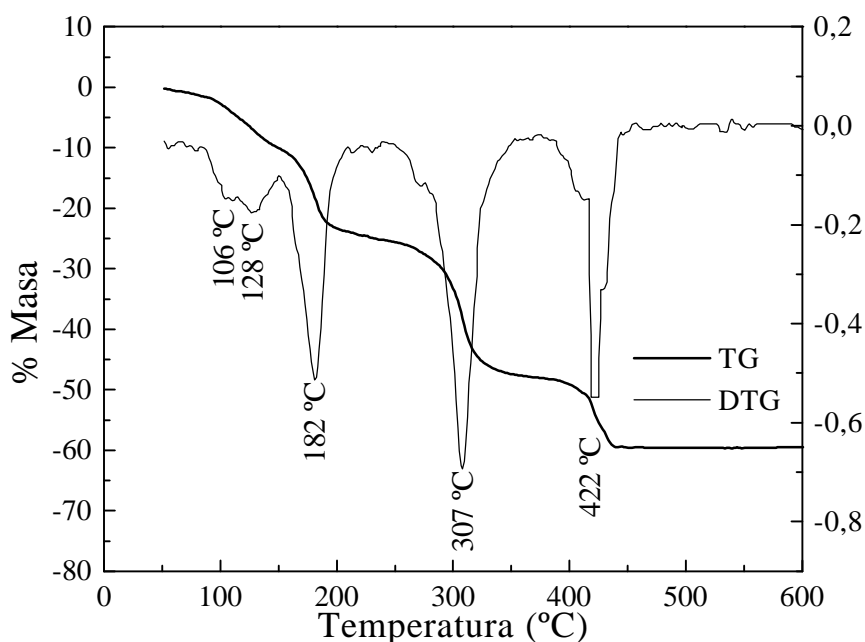


Figura 5.5a. Curvas de TG y DTG para un monocristal de tartrato (L) de calcio puro.

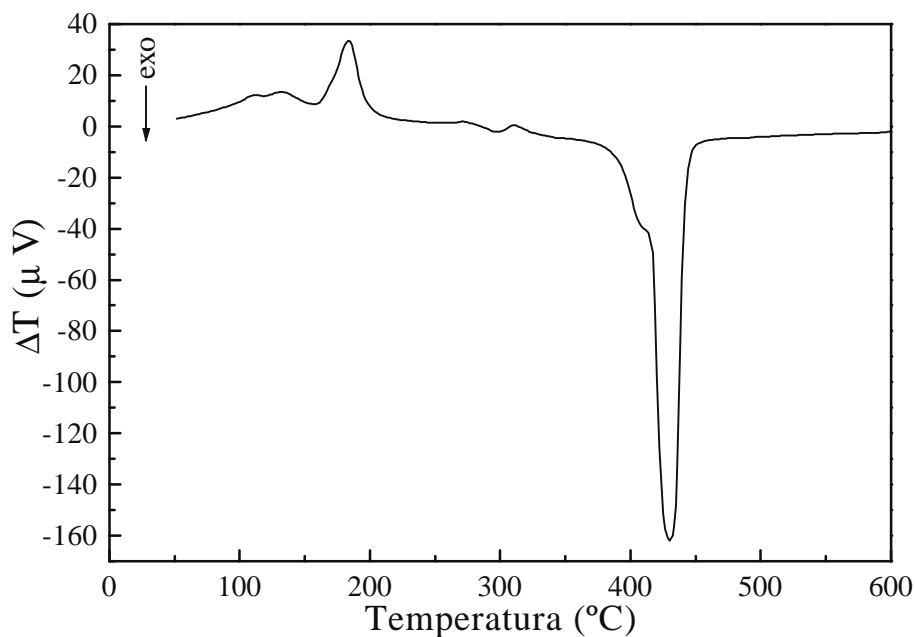


Figura 5.5b. Curva del DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio puro.

La curva de DSC muestra tres picos endotérmicos a 112, 132 y 183 $^{\circ}C$, los cuales son debidos a la eliminación del agua. También se observa un pico exotérmico a 430 $^{\circ}C$ el cual es debido a la reducción del oxalato de calcio a carbonato cálcico.

En la Tabla 5.III se indican las etapas de descomposición con sus correspondientes pérdidas de masas e intervalo de temperaturas en que tienen lugar.

Tabla 5.III. *Etapas de descomposición del tartrato (L) de calcio puro.*

Etapas	Intervalo de temperatura (°C)	Etapas de descomposición	Pérdida de masa calculada (%)	Pérdida de masa real (%)
1 ^a	81-150	CaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O ↓ CaC ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	13.85	10.22
2 ^a	150-209	CaC ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O ↓ CaC ₄ H ₄ O ₆	27.7	23.87
3 ^a	240-352	CaC ₄ H ₄ O ₆ ↓ CaC ₂ O ₄	50.8	47.45
4 ^a	377-454	CaC ₂ O ₄ ↓ CaCO ₃	61.6	59.6

5.1.3. Estudio dilatométrico

Las medidas dilatométricas, que se presentan en la figura 5.6, para este compuesto han sido realizadas utilizando un pequeño monocristal (0.1x0.1x0.2 mm). Se escogió un monocristal de buena calidad y de forma bipiramidal y se orientó de forma que las caras elegidas fueran las plano paralelas dada la dificultad de su mecanizado; por este motivo, las direcciones escogidas para hacer este tipo de medidas, no coinciden con los ejes cristalográficos determinados mediante difracción de rayos X. Las medidas se realizaron en el rango entre temperatura ambiente y 130 °C.

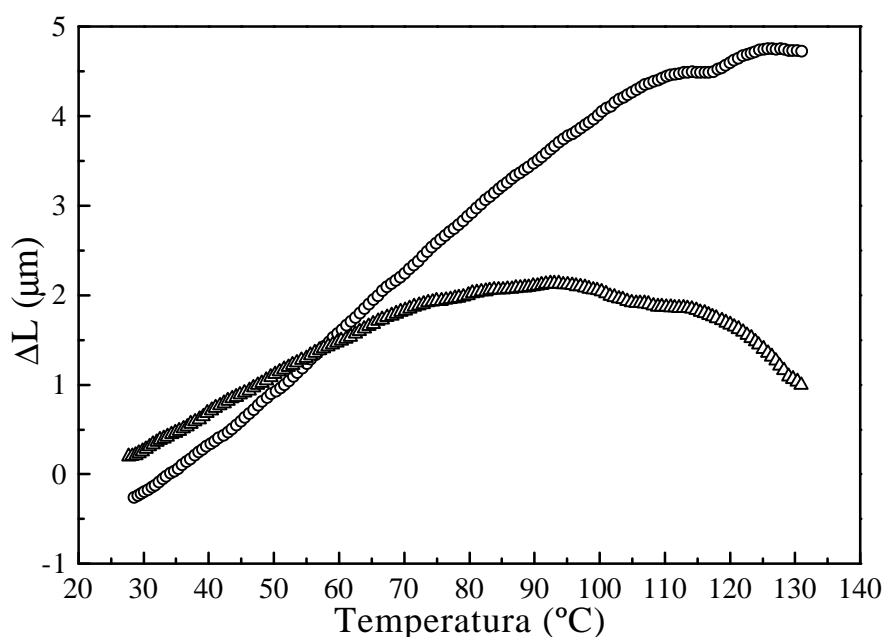


Figura 5.6. Variación de la longitud de un cristal de tartrato (L) de calcio en función de la temperatura. Las curvas indicadas con los símbolos (\circ) y (Δ), representan las dos direcciones de medida escogidas.

En la dilatometría realizada en la dirección indicada en dicha figura mediante círculos (\circ), se pueden distinguir tres regiones de diferentes pendientes: a) la región comprendida entre 30-111 °C, que corresponde a una dilatación del cristal (pendiente = $0.06 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$), b) el intervalo de temperatura comprendido entre 112-118 °C, corresponde también a una dilatación del cristal, pues su pendiente es positiva ($0.0057 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$), pero unas diez veces más pequeña que la etapa anterior y c) la etapa de 118-126 °C, que corresponde también con una expansión del cristal (pendiente = $0.032 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$). A partir de 126 °C el cristal comienza a contraerse como consecuencia de la eliminación de las moléculas de agua de hidratación. Un comportamiento similar es observado también en la otra dirección, representada en la figura 5.6 mediante triángulos (Δ).

5.1.4. Estudio dieléctrico

En primer lugar se observa que los órdenes de magnitud de los parámetros dieléctricos obtenidos a través de nuestras medidas son acordes con los hallados en la literatura [10,11], considerando las posibles diferencias según se trate de una muestra monocristalina o en pastilla. Este estudio lo vamos a dividir en tres partes, que a continuación pasamos a describir.

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

La variación de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas es mostrada en la figura 5.7. Se observa que la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia, para temperaturas inferiores a 82 °C, es muy débil. Sin embargo, para temperaturas superiores a ésta, la dispersión es considerable, manifestándose hasta frecuencias de 5×10^4 Hz, y alcanzando su máximo

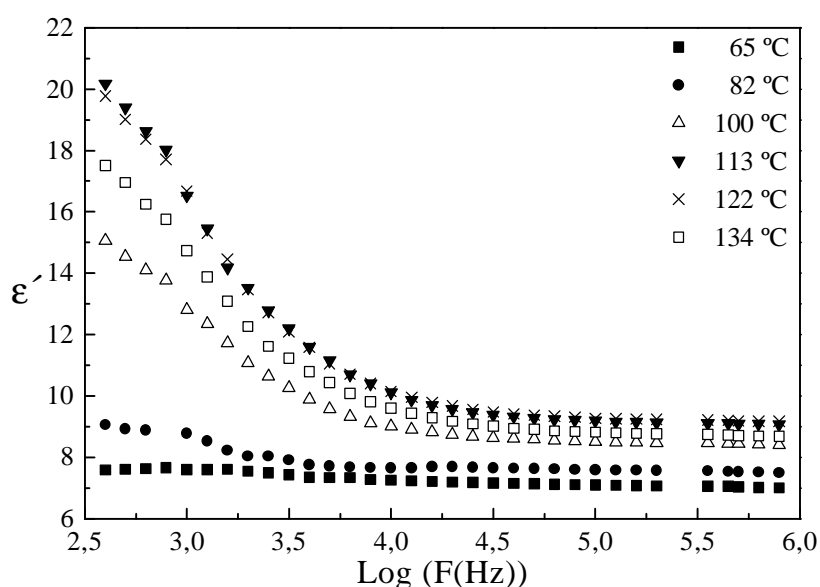


Figura 5.7. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato (L) de calcio puro. valor alrededor de 122 °C, a partir del cual comienza a decaer.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

La dependencia de la parte real de la conductividad total en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, para el tartrato (L) de calcio, se muestra en la figura 5.8. La conductividad, para este material, aumenta suavemente con la temperatura, a una frecuencia fija. Los datos experimentales han sido ajustados a la expresión (2.80). Los valores obtenidos para los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , a diferentes temperaturas, están expuestos en la Tabla 5.IV.

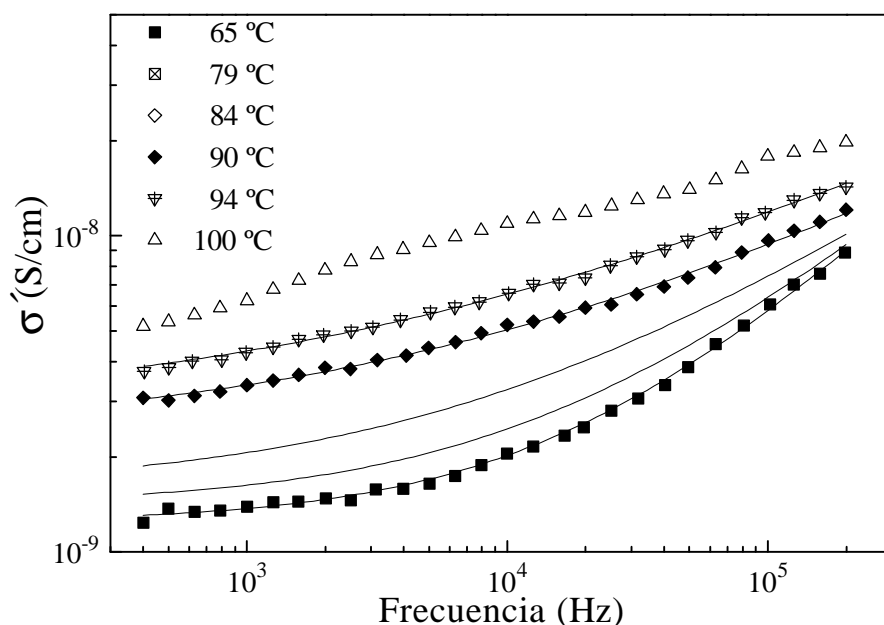


Figura 5.8. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato (L) de calcio puro. Las líneas continuas corresponden a los ajustes a la expresión (2.80)

Tabla 5.IV. Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y w_p , para el tartrato (L) de calcio.

T(°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	n	w_p (Hz)
66	1.2×10^{-9}	1.4×10^{-9}	0.76	6×10^3
79	1.4×10^{-9}	1.9×10^{-9}	0.68	9×10^3
84	1.6×10^{-9}	1.7×10^{-9}	0.54	5×10^3
90	2.3×10^{-9}	2.6×10^{-9}	0.42	5×10^3
93	2.8×10^{-9}	4.6×10^{-9}	0.38	1×10^4

Estos resultados evidencian que, como se pone de manifiesto en la literatura, el parámetro n es función de la temperatura y decrece al aumentar ésta. También se observa una dependencia de la conductividad en corriente continua (σ_{dc}) con la temperatura, aunque como es natural siguiendo una ley bien diferente, dada por la ecuación (2.80).

c) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias.

En la figura 5.9 se presenta la dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica con la temperatura a 1 KHz, 5 KHz y 10 KHz, observándose que esta magnitud es prácticamente independiente de la temperatura hasta aproximadamente 80 °C. A partir de aquí aumenta bruscamente, hasta aproximadamente 120 °C, para el caso de la frecuencia de 1 KHz. Este comportamiento es similar para las otras dos frecuencias, aunque el cambio no es tan brusco. Dado que los picos que se observan se van ensanchando a medida que se aumenta la frecuencia, no podemos determinar con precisión si, realmente, estos se desplazan hacia más altas temperaturas al aumentar la frecuencia.

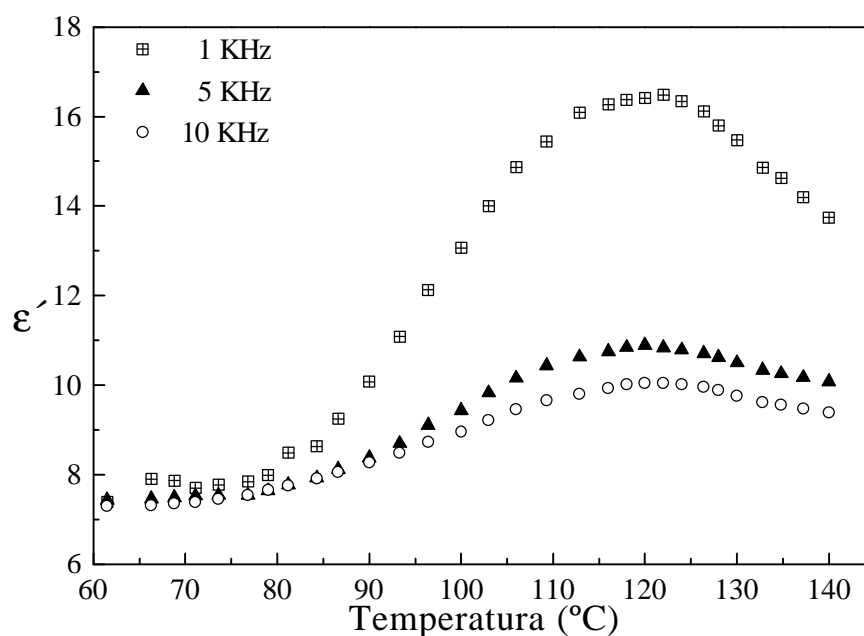


Figura 5.9. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a tres frecuencias fijas, para una pastilla de tartrato de calcio puro.

5.2. Tartratos (L) de calcio dopados

Los dopantes utilizados fueron: zinc, cadmio (grupo II B), bario, estroncio (grupo II A) y cobalto perteneciente al grupo VIII B del sistema periódico. Sus respectivos radios iónicos, según Shannon [9], son presentados en la Tabla 5.V. Hay que destacar que para el tartrato de calcio dopado con bario, se ha encontrado, mediante difracción de rayos X, que su número de coordinación es 9, no pudiéndose determinar su radio iónico, por lo que no se indica en dicha tabla.

Tabla 5.V. *Radios iónicos, asociados a su número de coordinación, del calcio y de los dopantes seleccionados.*

Catión	Coordinación	Radio iónico(Å)
Ca ²⁺	8	1.12
Cd ²⁺	6	0.95
Co ²⁺	6	0.65
Zn ²⁺	6	0.74
Sr ²⁺	8	1.26
Ba ²⁺	9	-

La presencia de los dopantes en estos compuestos ha sido confirmada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía Raman (APÉNDICE D).

Las concentraciones atómicas del dopante respecto del calcio están indicadas en la Tabla 5.VI. Todos los dopantes utilizados tienen un estado de oxidación +2.

Tabla 5.VI. *Relaciones atómicas del dopante (M) respecto del catión calcio .*

Dopante	M / Ca
Cd ²⁺	0.018
Co ²⁺	0.119
Zn ²⁺	0.005
Ba ²⁺	0.005
Sr ²⁺	0.084

Nuestros estudios de difracción de rayos X en monocristal, a temperatura ambiente para los tartratos de calcio dopados, indican que estos también cristalizan en

el sistema ortorrómbico, con los parámetros de celda que se muestran en la Tabla 5.VII.

Tabla 5.VII. *Parámetros de red a temperatura ambiente para los tartratos de calcio dopados. Se incluye, para comparar, el tartrato de calcio puro.*

Tartrato de Ca	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Puro	9.098	9.495	10.376
Dopado con Ba	9.078(17)	9.535(5)	10.456(11)
Dopado con Sr	9.082(17)	9.529(5)	10.463(5)
Dopado con Zn	9.148(11)	9.530(5)	10.503(8)
Dopado con Cd	9.136(9)	9.546(5)	10.482(7)
Dopado con Co	9.221(10)	9.626(2)	10.568(2)

Estos estudios nos permiten inferir que si bien se produce una notable modificación de los parámetros de red para los dopajes con Zn, Co y Cd, permanecen casi inalterados para el Sr y Ba; en todos los casos se conserva la simetría cristalina para temperatura ambiente. Asimismo, también hemos constatado, que la ubicación del dopante en la estructura cristalina del tartrato de calcio no ha sido la misma en todos los casos; así se ha podido comprobar que cuando el dopante era bario o estroncio, este se coloca sustituyendo posiciones del calcio, mientras que para el resto de los dopantes estudiados en esta memoria, su presencia era detectada por ausencia de calcio, lo que nos hace suponer que ocupa cavidades estructurales, asignándoles en consecuencia un carácter de impureza intersticial.

Una vez determinada la presencia del dopante y su concentración en el tartrato de calcio se procedió a realizar un estudio termoanalítico similar al realizado con el tartrato (L) de calcio puro con el fin de poder determinar los posibles efectos de los

diferentes dopantes cuando éste es introducido en la red cristalina del tartrato de calcio puro. Estas medidas se realizaron en el intervalo comprendido entre temperatura ambiente y 140 °C; elección efectuada fundamentalmente por dos razones:

- Por encima de 130 °C algunos de los cristales de tartratos dopados cambian de aspecto o se desmenuzan, lo que imposibilita la determinación experimental de otros parámetros físicos.
- En este rango de temperaturas es donde se ha encontrado en la literatura [6,7] una supuesta temperatura de Curie (~ 123 °C).

5.2.1. Tartrato de calcio dopado con cobalto.

5.2.1.1. Análisis térmico: TG y DSC

En la figura 5.10 se muestran los resultados del análisis térmico para el tartrato de calcio dopado con cobalto. El análisis termogravimétrico (TG) indica que en este material las pérdidas de masa comienzan en el entorno de los 110 °C, estando éstas asociadas a las pérdidas de moléculas de agua de hidratación.

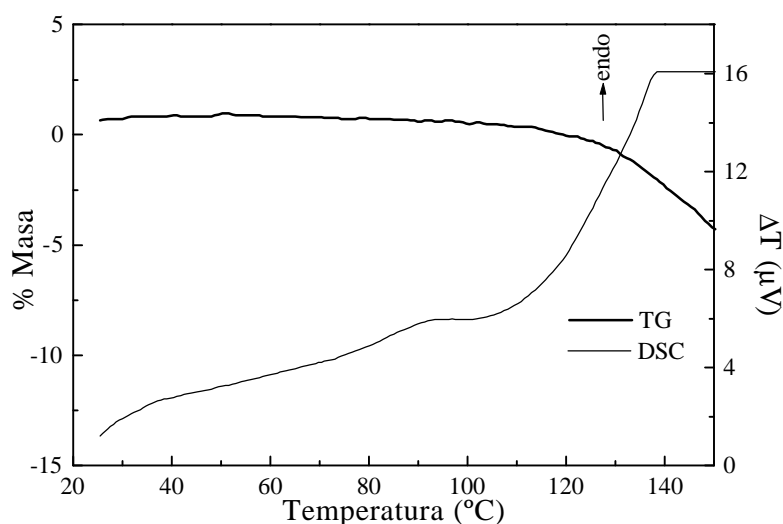


Figura 5.10. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio dopado con cobalto.

5.2.1.2. Estudio dilatométrico

En la figura 5.11 se observa, también, que la introducción del dopante en este caso cobalto, origina una variación del comportamiento dilatométrico del tartrato de calcio puro indicado en al figura 5.6.

En esta gráfica se pueden distinguir tres etapas durante el proceso de variación de la dimensión lineal del cristal según la dirección denotada por el símbolo (o) : (30-95 °C), (95-101 °C) y (102-125 °C) con pendientes de 0.052, 0.026 y 0.055 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ respectivamente. El comportamiento dilatométrico, en la otra dirección, indicada con triángulos (Δ), presenta una región comprendida entre 100 y 120 °C, con una pendiente de 0.0033 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$, indicando que en esta etapa el cristal se dilata muy poco. A partir de esta temperatura el cristal comienza a contraerse.

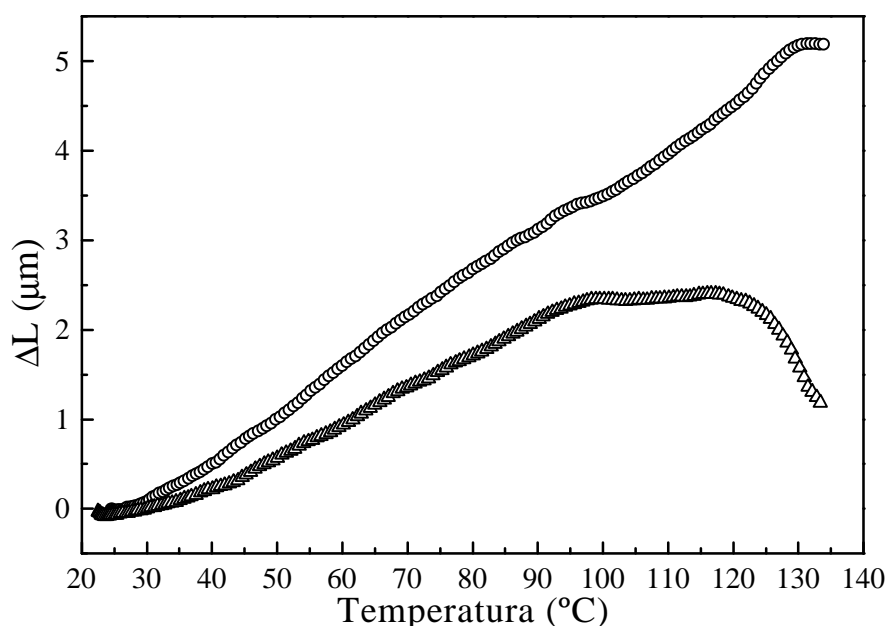


Figura 5.11. Variación de la longitud de un cristal de tartrato (*L*) de calcio dopado con cobalto en función de la temperatura. Las curvas indicadas con los símbolos (*D*) y (*o*), representan las dos direcciones de medida escogidas.

5.2.1.3. Estudio dieléctrico

El estudio dieléctrico realizado al tartrato de calcio dopado con cobalto se ha hecho en las mismas condiciones que al tartrato de calcio puro. Este estudio lo hemos dividido en tres partes, que detallamos a continuación.

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas

La figura 5.12 muestra la variación de la parte real de la permitividad ϵ' en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. Se observa una gran dispersión de ϵ' por encima de 82 °C, mientras que para temperaturas inferiores a ésta, la variación de esta magnitud con la frecuencia es muy pequeña.

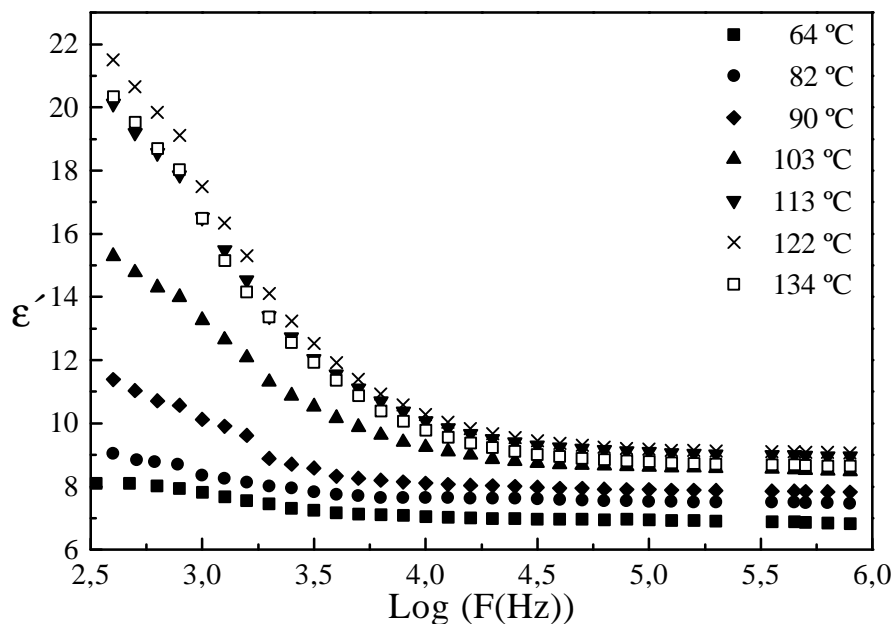


Figura 5.12. *Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cobalto.*

También se muestra que esta dispersión alcanza su máxima amplitud alrededor de 122 °C, disminuyendo un poco hasta 134 °C, siendo ésta más acusada en el tartrato de calcio puro, tal como se muestra en la figura 5.7.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

La parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas es presentada en la figura 5.13. Esta gráfica muestra que en el espectro de frecuencias de estudio ($4 \times 10^2 - 2 \times 10^5$ Hz), para cada una de las temperaturas seleccionadas, la conductividad aumenta con ésta y la frecuencia, hasta un valor de aproximadamente 122 °C, a partir del cual comienza a descender. Estos resultados han sido ajustados a la ecuación (2.80), obteniéndose los valores de los parámetros σ_{dc} , A, n y ω_p que se indican en la Tabla 5.VIII. Hay que destacar que por encima de 94 °C, los datos experimentales no se ajustan a la expresión propuesta.

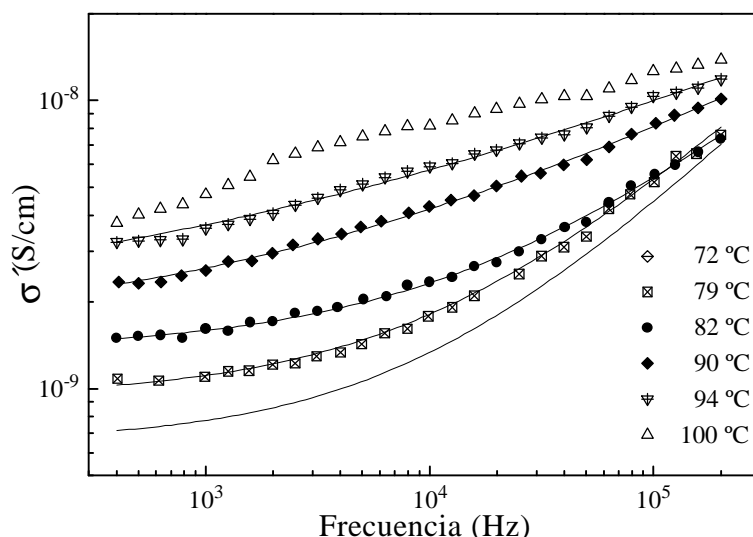


Figura 5.13. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cobalto. Las líneas continuas representan los ajustes a la expresión (2.80).

Tabla 5.VIII. *Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cobalto.*

T(°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	n	ω_p (Hz)
72	6.5×10^{-10}	6.0×10^{-9}	0.75	5×10^4
78	9.4×10^{-10}	1.4×10^{-9}	0.70	6×10^3
82	1.4×10^{-9}	4.0×10^{-9}	0.62	4×10^4
90	1.6×10^{-9}	6.2×10^{-9}	0.39	5×10^4
94	1.9×10^{-9}	6.0×10^{-9}	0.32	3×10^4

c) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias

La figura 5.14 muestra la evolución de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura para cuatro frecuencias fijas: 0.4 KHz, 1 KHz, 5 KHz y 10 KHz. El valor máximo de ϵ' para 0.4 KHz se encuentra a una temperatura de 125 °C, observándose además que este máximo no se desplaza, de forma apreciable, a más altas temperaturas cuando se aumenta la frecuencia.

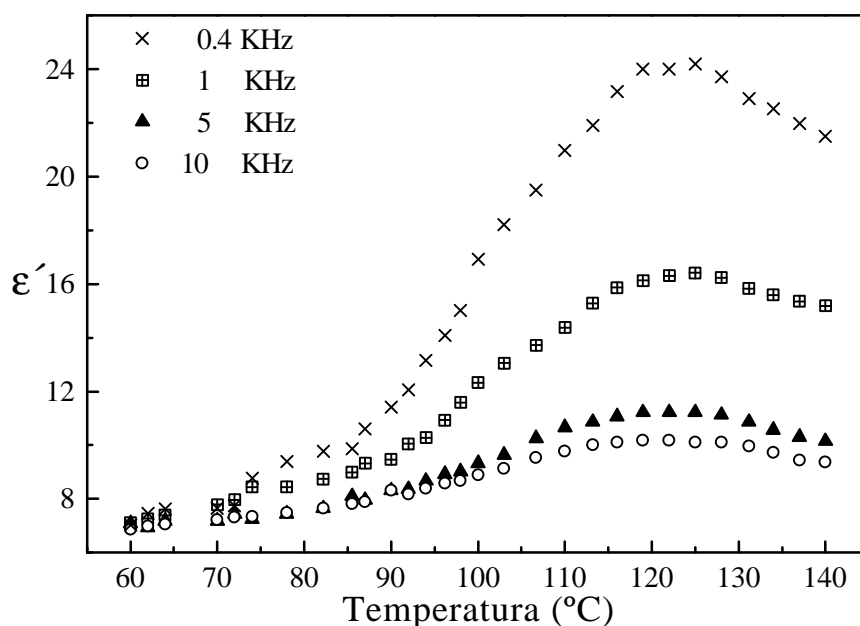


Figura 5.14. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a cuatro frecuencias fijas, para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cobalto.

5.2.2. Tartrato de calcio dopado con zinc

5.2.2.1. Análisis térmico: TG y DSC

Los resultados de la caracterización térmica del tartrato de calcio dopado con zinc se presentan en la figura 5.15. El análisis termogravimétrico indica que la descomposición, para este compuesto, comienza a partir de 115 °C. La aparición de un pico endotérmico en el DSC es debida, a la pérdida de masa asociada con las moléculas de agua de hidratación. De acuerdo con estos resultados la introducción de cobalto en el tartrato (L) de calcio, hace que éste sea más estable que el tartrato de calcio puro.

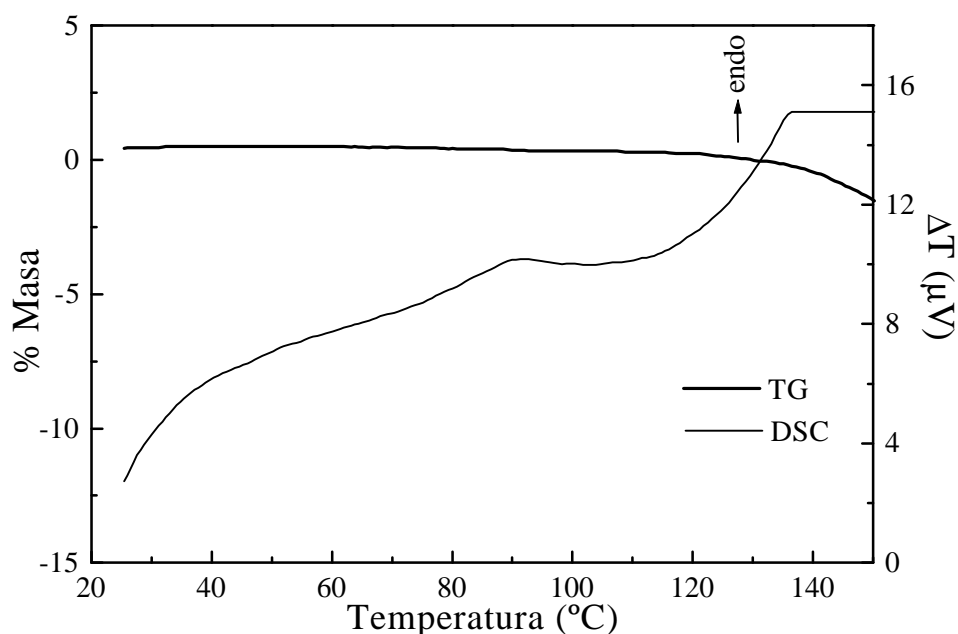


Figura 5.15. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio dopado con zinc.

5.2.2.2. Estudio dilatométrico

En la figura 5.16 se muestra el comportamiento dilatométrico del tartrato de calcio dopado con zinc. Un análisis similar, al realizado con los anteriores compuestos, nos lleva a distinguir en este cristal y en la dirección representada mediante el símbolo (Δ) tres regiones de diferente pendiente:

- De 50 a 102 °C con una pendiente igual a $0.049 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, que corresponde con una dilatación del cristal en esa dirección.
- De 103 a 120 °C con una pendiente de aproximadamente $0.003 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ que podría corresponder, también, a una dilatación del cristal.
- Y por último, a partir de 120 °C el cristal comienza a contraerse.

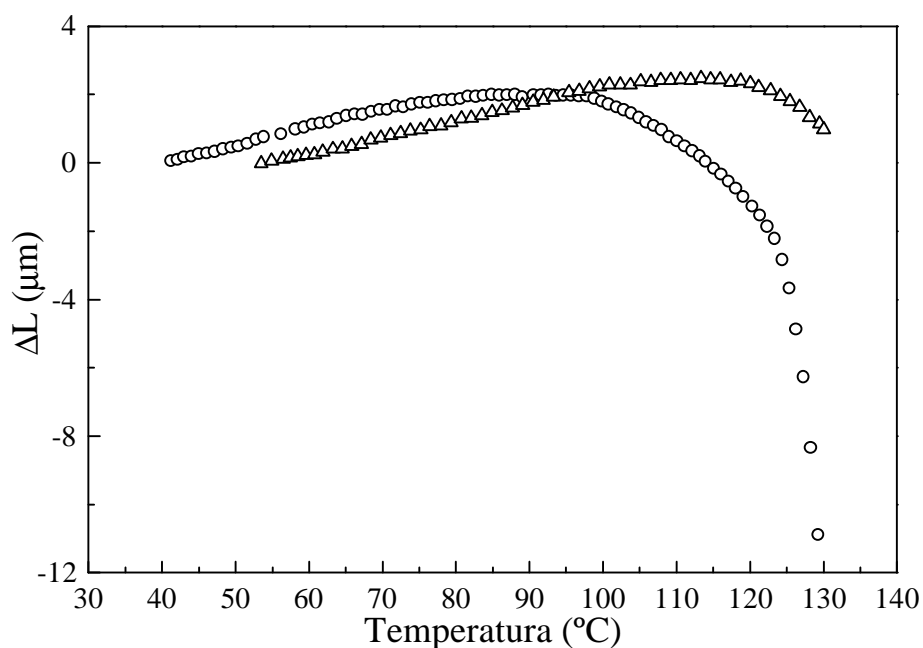


Figura 5.16. Variación de la longitud de un cristal de tartrato de calcio (L) dopado con zinc en función de la temperatura. Los símbolos (\blacktriangledown) y (\circ), corresponden a las dos direcciones de medida escogidas.

5.2.2.3. Estudio dieléctrico

Las propiedades dieléctricas de este material, realizadas también en pastillas de diámetro 13 mm., son analizadas a través de los resultados experimentales mostrados en las figuras 5.17, 5.18 y 5.19, las cuales son analizadas por separado.

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

El comportamiento de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja para el tartrato de calcio dopado con zinc es mostrado en la en la figura 5.17. Comparando este comportamiento con el tartrato de calcio puro, indicado en la figura 5.7, se tiene que para una temperatura dada, éste presenta una mayor dispersión; esto es, por ejemplo, para el tartrato de calcio puro a una temperatura de 113 °C y una frecuencia

de 400 Hz, $\epsilon' \cong 20$, mientras que para el material que nos ocupa, a la misma frecuencia y temperatura, $\epsilon' \cong 26$. Por otro lado, tenemos que la dispersión es prácticamente la misma en el intervalo de temperaturas comprendido entre 113 y 122 °C.

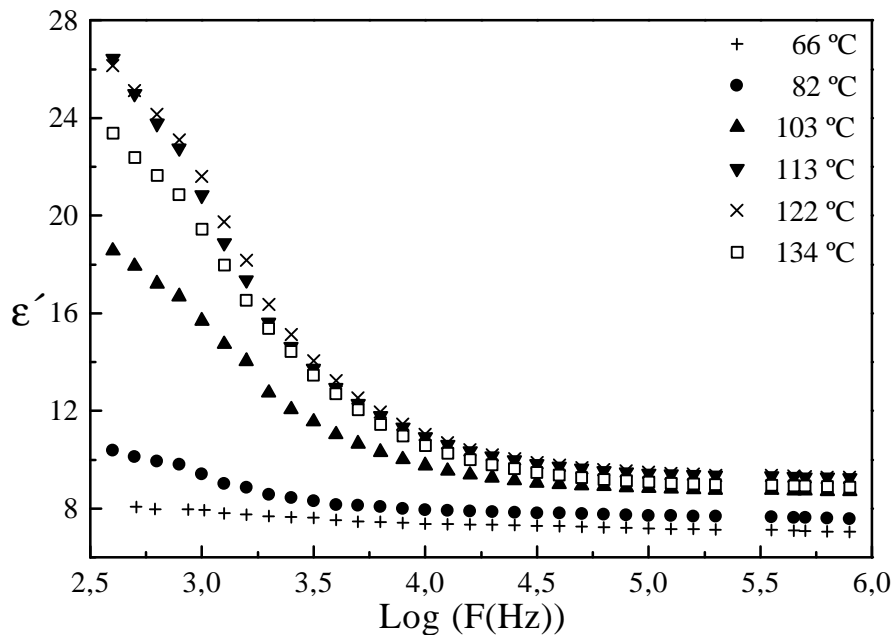


Figura 5.17. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con zinc.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

El comportamiento de la parte real de la conductividad en el intervalo de frecuencias entre 400 y 2×10^5 Hz, a varias temperaturas, se presenta en la figura 5.18. Estos resultados, también muestran que ésta aumenta con la temperatura, a una frecuencia fija, siguiendo la dependencia dada por la expresión (2.80) y cuyos parámetros obtenidos, tras el ajuste se indican en la Tabla 5.IX, observándose que σ_{dc} y A aumentan con la temperatura, como sucedía con los materiales anteriormente estudiados. Los ajustes se han realizado a temperaturas de 66, 79, 82, 90 y 95 °C. Por

encima de esta última temperatura, el comportamiento del material no se ajusta a la anterior expresión.

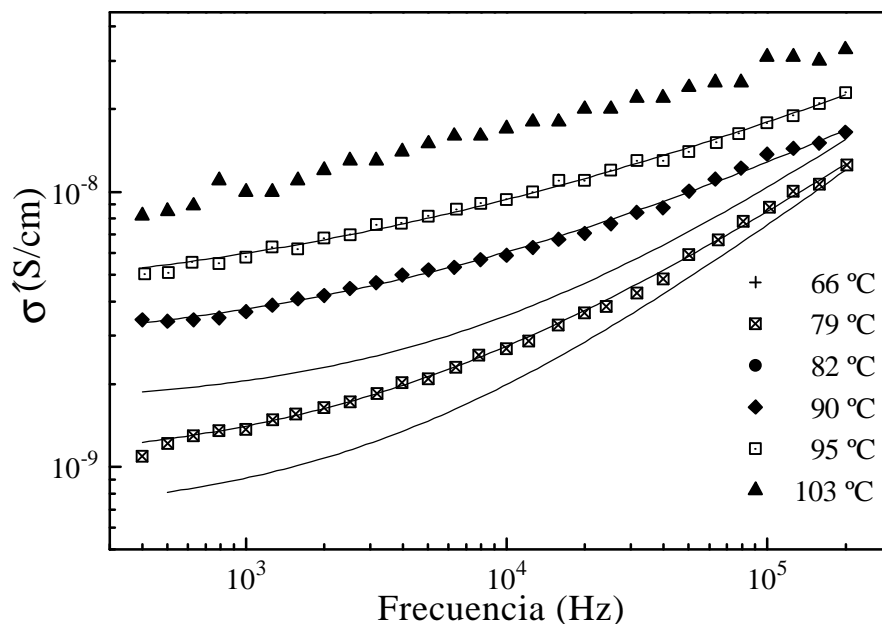


Figura 5.18. Variación de la conductividad en función de la frecuencia a varias temperaturas comprendidas en el intervalo de 66 a 103 °C para una pastilla de tartrato de calcio dopado con zinc. Las líneas continuas corresponden a los ajustes realizados a la ecuación (2.80).

Tabla 5.IX. Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , para una pastilla de tartrato de calcio dopado con zinc.

T(°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	N	w_p (Hz)
66	6.7×10^{-10}	2.0×10^{-9}	0.73	5×10^3
79	1.0×10^{-9}	4.0×10^{-9}	0.63	1×10^4
82	1.6×10^{-9}	3.0×10^{-9}	0.66	8×10^3
90	2.6×10^{-9}	6.7×10^{-9}	0.47	2×10^4
95	3.7×10^{-9}	8.5×10^{-9}	0.40	2×10^4

c) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias

Los resultados experimentales de la parte real de la permitividad con la temperatura a frecuencias de 0.4, 1, 5 y 10 KHz (obsérvese la figura 5.19) indican que ésta comienza a aumentar bruscamente a partir de 80 °C, alcanzando su valor máximo, para 0.4 KHz, en torno a 125 °C. El comportamiento para las otras frecuencias es similar, pero los picos son más anchos.

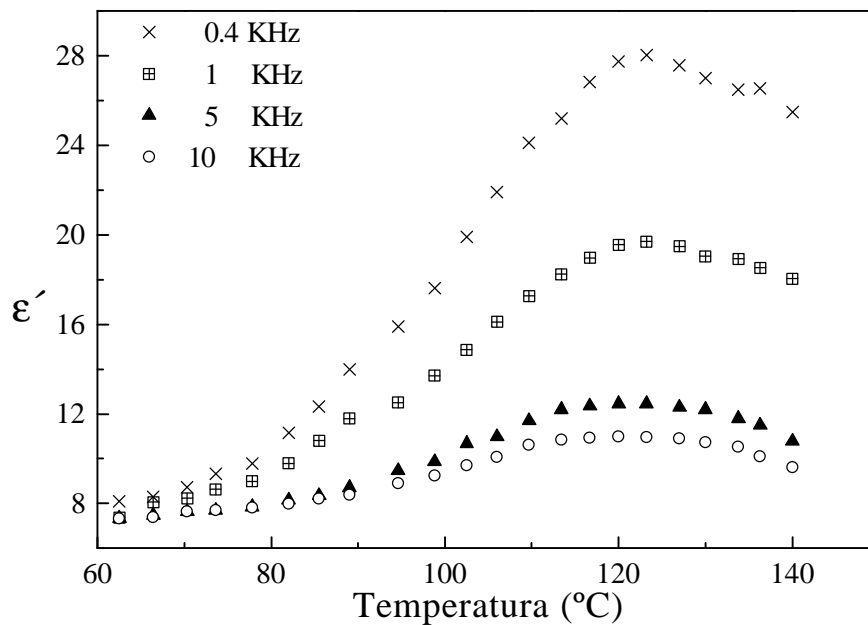


Figura 5.19. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica a frecuencias de 0.4 KHz, 1KHz, 5 KHz y 10 KHz para una pastilla de tartrato de calcio dopado con zinc.

5.2.3. Tartrato de calcio dopado con cadmio

5.2.3.1. Análisis térmico: TG y DSC

El análisis térmico del tartrato de calcio dopado con cadmio, que al igual que los demás compuestos ha sido realizado en el intervalo entre temperatura ambiente y 140 °C, se presenta en la figura 5.20. Una simple inspección de esta gráfica revela las pérdidas de masa debidas a la eliminación de las moléculas de agua de hidratación. Realizando un estudio más detallado del TG, encontramos que el material comienza a descomponerse alrededor de 110 °C.

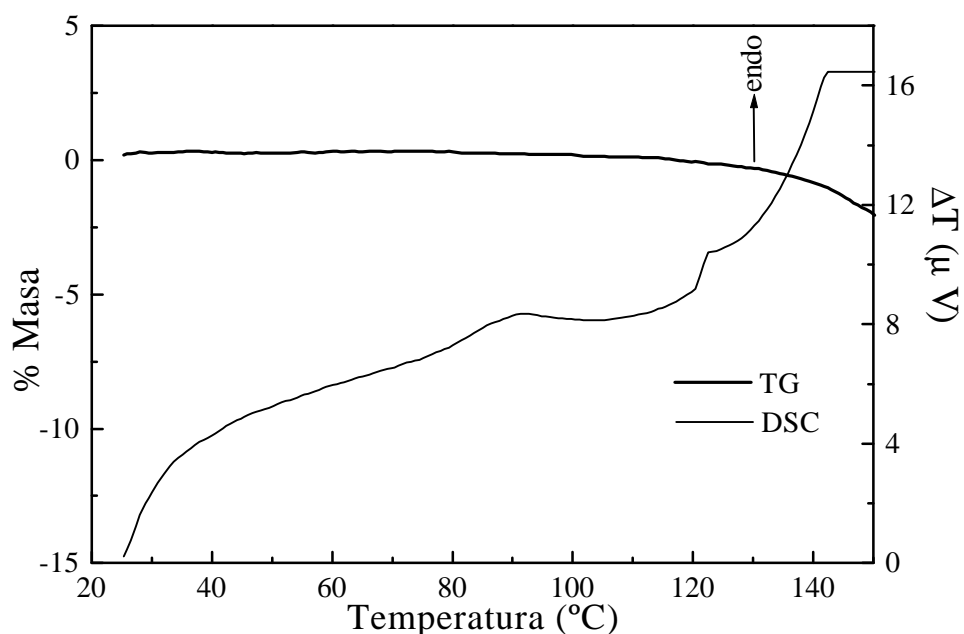
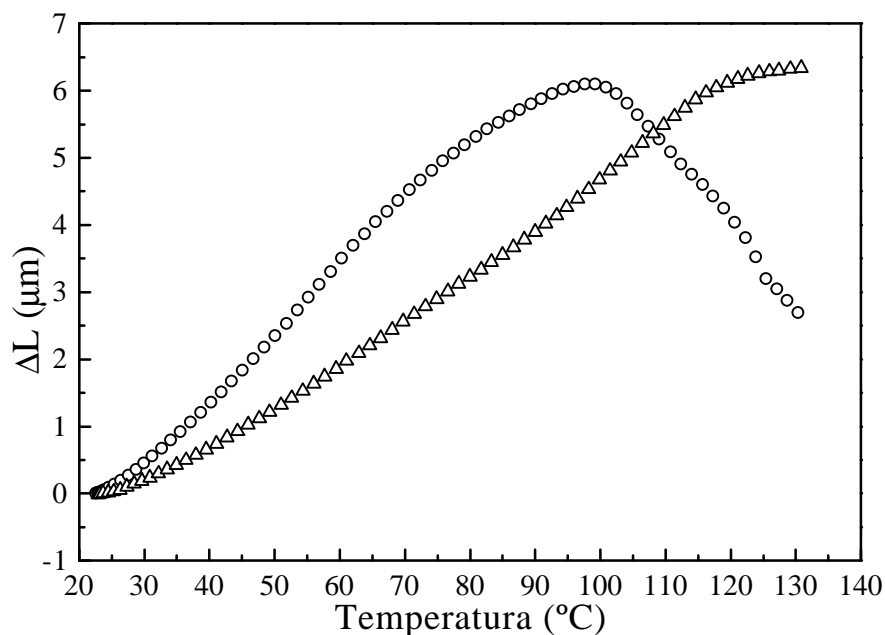


Figura 5.20. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio dopado con cadmio.

5.2.3.2. Estudio dilatométrico

En la figura 5.21 se presenta el resultado de esta medida para un monocristal de tartrato de calcio dopado con cadmio, pudiéndose distinguir dos etapas

de diferente pendiente, para la medida realizada según la dirección simbolizada mediante círculos, correspondientes ambas a una dilatación del cristal. Una primera etapa, comprendida entre 30 y 72 °C, con una pendiente de $0.102 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, y la segunda, entre 72 y 98 °C, con una pendiente de $0.06 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$. A partir de 98 °C, y en esa



dirección, el cristal comienza a contraerse.

Figura 5.21. Variación de la longitud de un cristal de tartrato (L) de calcio dopado con cadmio en función de la temperatura. Los símbolos (D) y (o), representan las dos direcciones de medida utilizadas.

5.2.3.3. Estudio dieléctrico

El análisis dieléctrico del tartrato de calcio dopado con cadmio, se ha hecho de forma similar a los otros compuestos expuestos en esta memoria, esto es, se ha dividido en tres partes bien diferenciadas que ahora vamos a tratar.

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a diferentes temperaturas

Los resultados de estas medidas son expuestos en la figura 5.22, donde se observa una gran dispersión de la parte real de la permitividad a partir de 82 °C y alcanzando su máximo valor en torno a 113 °C. Si se compara con la que muestra el tartrato de calcio puro (ver figura 5.7), se deduce que la presentada por el tartrato de calcio dopado con cadmio es mayor para todas las temperaturas superiores a 82 °C.

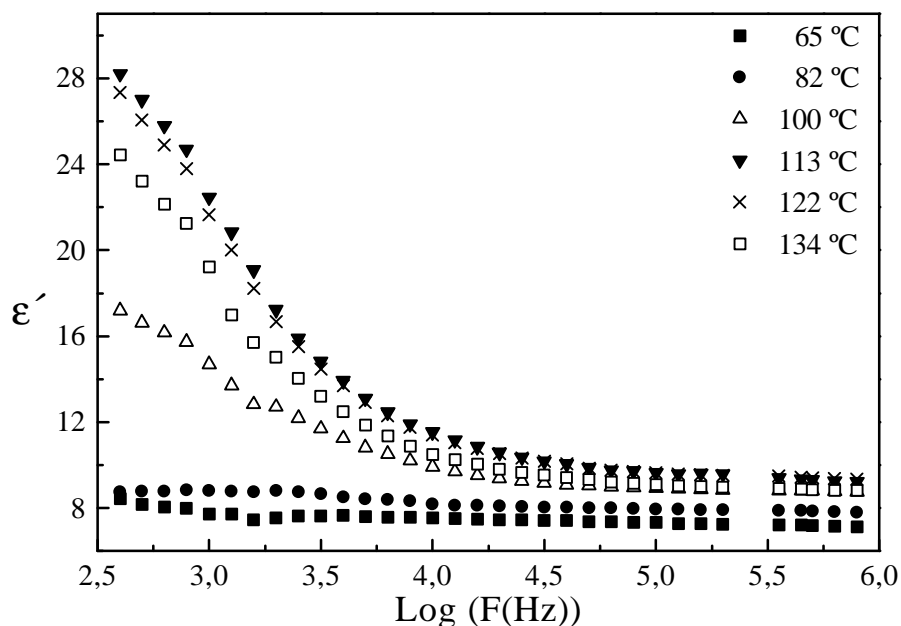


Figura 5.22. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cadmio.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

Los resultados experimentales de la parte real de la conductividad para el tartrato de calcio dopado con cadmio se presentan en la figura 5.23. El comportamiento

de la conductividad frente a la frecuencia, para este material, es similar a los otros materiales estudiados. Los parámetros obtenidos al realizar los ajustes a la expresión (2.80) se indican en la Tabla 5.X.

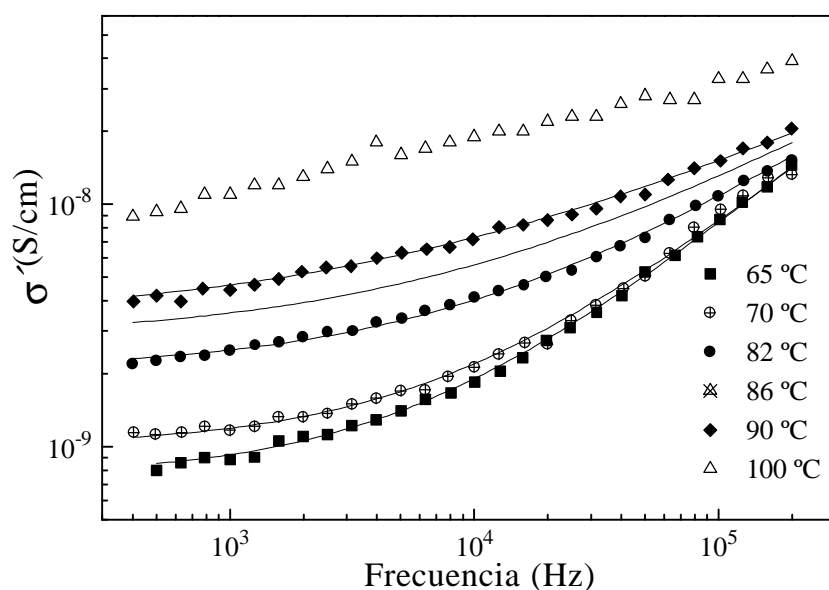


Figura 5.23. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cadmio. Las líneas continuas corresponden a los ajustes a la expresión (2.80), realizados a temperatura constante.

Tabla 5.X. Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cadmio.

T (°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	n	ω_p (Hz)
65	7.5×10^{-10}	5.3×10^{-9}	0.82	1×10^4
70	1.0×10^{-9}	5.2×10^{-9}	0.80	1×10^4
82	2.0×10^{-9}	4.8×10^{-9}	0.65	1×10^4
86	2.8×10^{-9}	5.86×10^{-9}	0.56	2×10^4
90	3.3×10^{-9}	1.2×10^{-8}	0.47	5×10^4

c) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias.

En la figura 5.24 se presentan los resultados experimentales de la parte real de la permitividad en función de la temperatura a 0.4, 1, 5 y 10 KHz. Este estudio muestra que esta magnitud alcanza su valor máximo en torno a 120 °C, no observándose con claridad que éste se desplace a más altas temperaturas al aumentar la frecuencia, debido a la anchura del pico. Por otro lado destacamos que ϵ' permanece prácticamente constante frente a la frecuencia hasta una temperatura de alrededor de 80 °C.

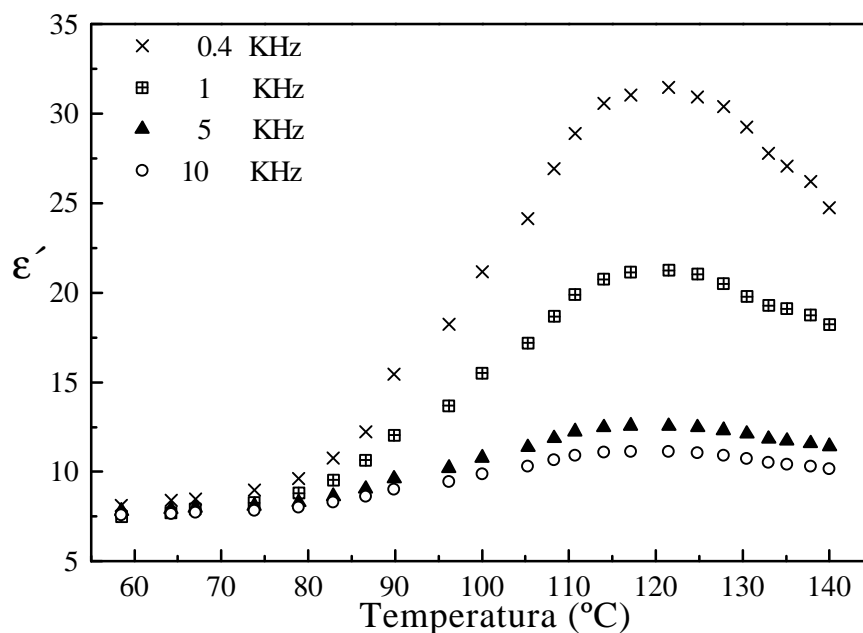


Figura 5.24. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica a 0.4 KHz, 1 KHz, 5 KHz y 10 KHz para una pastilla de tartrato de calcio dopado con cadmio.

5.2.4. Tartrato de calcio dopado con estroncio

5.2.4.1. Análisis térmico: TG y DSC

En la figura 5.25 se presentan los resultados del TG y DSC realizados al tartrato de calcio dopado con estroncio. Estos resultados indican que este compuesto comienza a descomponerse a partir de 85 °C. Esta descomposición es debida a la eliminación de las moléculas de agua de hidratación, que tal como comentábamos al principio de este capítulo, están presentes en todos los compuestos que estudiamos en esta memoria.

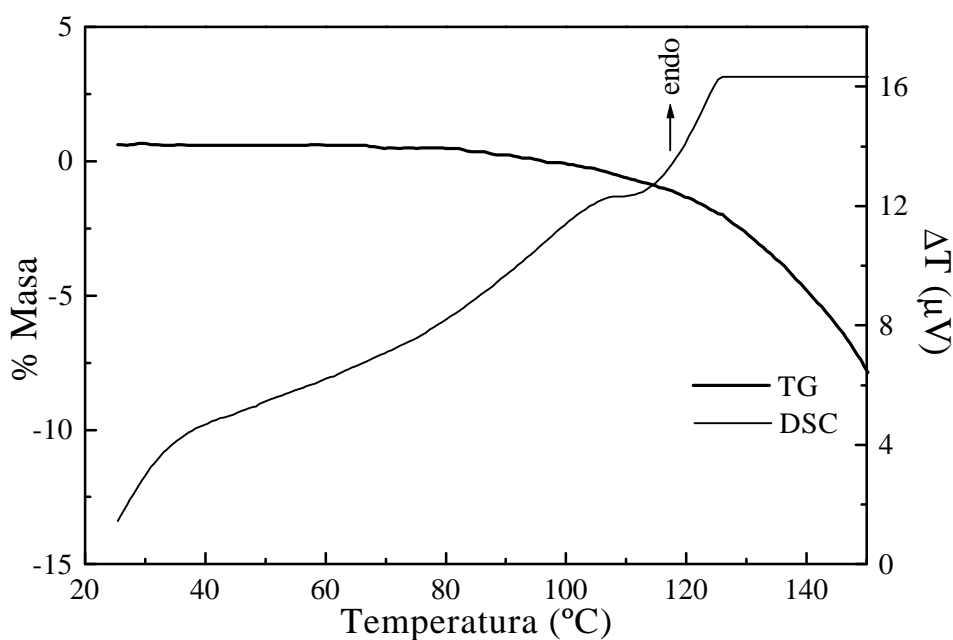


Figura 5.25. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio dopado con estroncio.

5.2.4.2. Estudio dilatométrico

El comportamiento dilatométrico, para este compuesto, realizado en las direcciones representadas mediante los símbolos (Δ) y (o), se indica en la figura 5.26. A la vista de esta figura se deduce que el comportamiento en ambas direcciones es muy

similar. Si nos centramos en la dirección simbolizada por (o), podemos destacar tres regiones de pendientes bien diferenciadas:

- De 25 a 100 °C, donde tras realizar un ajuste lineal, se obtiene que su pendiente es $0.078 \mu\text{m} / ^\circ\text{C}$
- De 101 a 111 °C, con una pendiente de $0.0047 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$
- Y el intervalo de 120 a 130 °C, con una pendiente negativa.

Las dos primeras etapas, ambas con pendiente positiva, corresponden a una dilatación del cristal con la temperatura, mientras que la última, corresponde a una contracción de éste.

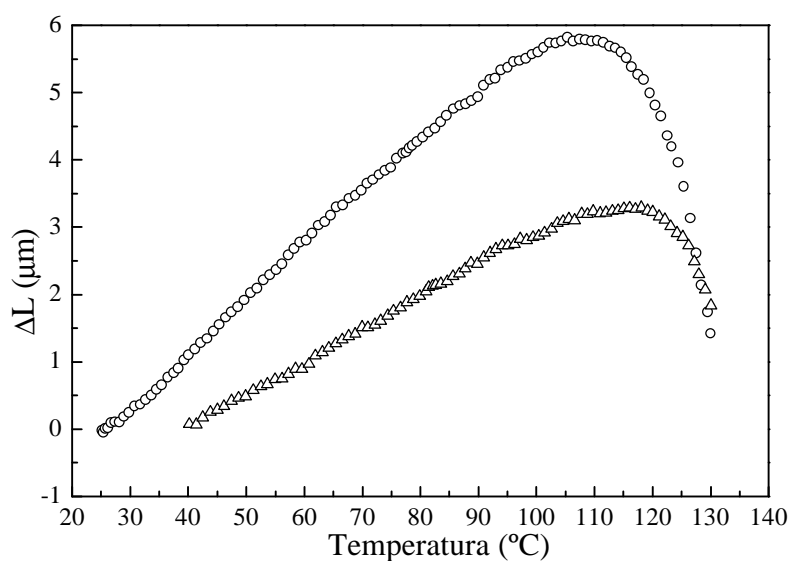


Figura 5.26. Variación de la longitud de un cristal de tartrato (L) de calcio dopado con estroncio en función de la temperatura. Los símbolos (D) y (o), representan las dos direcciones de medida utilizadas.

5.2.4.3. Estudio dieléctrico

Los resultados experimentales de las medidas dieléctricas para el tartrato de calcio dopado con estroncio se presentan en las figuras 5.27, 5.28 y 5.29, que corresponden a un estudio dividido en tres partes.

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a temperatura constante.

La dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica con la frecuencia a diferentes temperaturas es mostrada en la figura 5.27. Se observa que la mayor dispersión para este compuesto se tiene para temperaturas comprendidas entre 113 y 122 °C y, por otro lado, como sucede con los compuestos anteriormente caracterizados, ésta comienza a ser apreciable a partir de 82 °C.

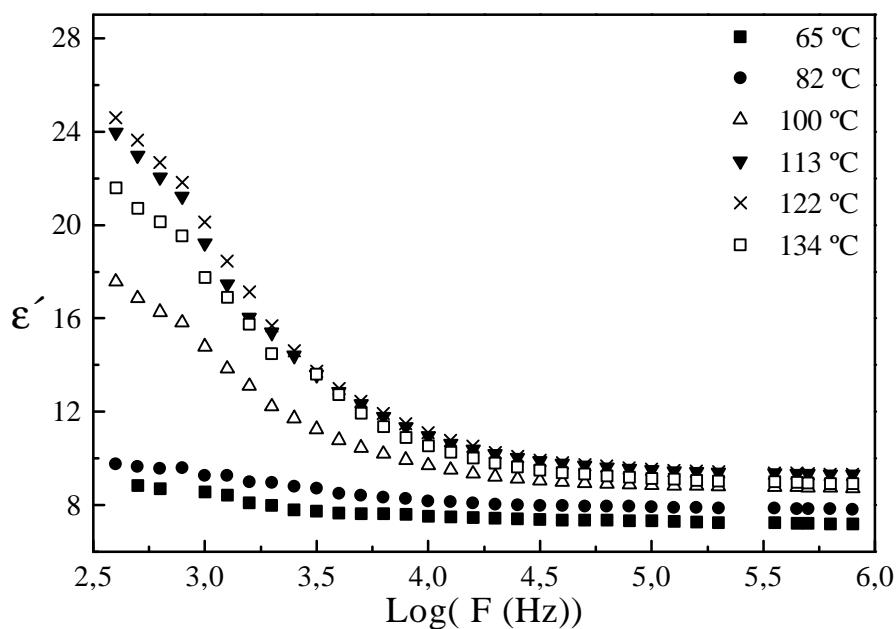


Figura 5.27. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con estroncio.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

La figura 5.28 muestra la dependencia de la conductividad con la frecuencia y la temperatura para una pastilla de tartrato de calcio dopado con estroncio. Se observa, también, que la conductividad aumenta con la temperatura a una frecuencia fija. El comportamiento seguido por este material se puede ajustar a la expresión propuesta para la conductividad. Dicha expresión no ajusta para temperaturas superiores a 94 °C, por lo que en esta gráfica se ha dejado sin ajustar el comportamiento de la conductividad de este material frente a la frecuencia, a 100 °C. Los parámetros obtenidos al realizar los ajustes a la expresión (2.80) se indican en la Tabla 5.XI.

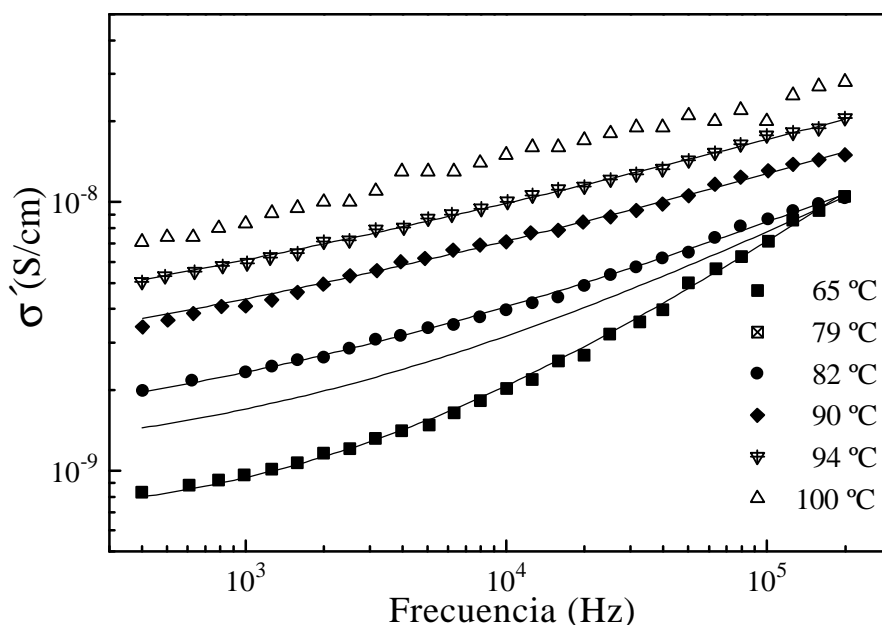


Figura 5.28. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con estroncio. Las líneas continuas son los ajustes a la expresión (2.80).

Tabla 5.XI. Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , para una pastilla de tartrato de calcio dopado con estroncio.

T(°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	n	ω_p (Hz)
65	6.2×10^{-10}	2.7×10^{-9}	0.65	1×10^4
79	1.0×10^{-9}	2.9×10^{-9}	0.49	9×10^3
84	1.2×10^{-9}	6.2×10^{-9}	0.39	4×10^4
90	1.6×10^{-9}	8.7×10^{-9}	0.30	3×10^4
94	1.9×10^{-9}	1.3×10^{-8}	0.30	4×10^4

c) Medidas de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias.

La figura 5.29 nos da el comportamiento de la parte real de la permitividad dieléctrica a frecuencias de 0.4, 1, 5 y 10 KHz. Se observa que el valor máximo de esta magnitud está en torno a 120 °C, para la frecuencia de 0.4 KHz; para las otras frecuencias, debido a la anchura del pico, no se puede precisar cual es la temperatura a la que se tiene ese máximo, y por tanto no podemos determinar si éste se desplaza a más altas temperaturas al aumentar la frecuencia.

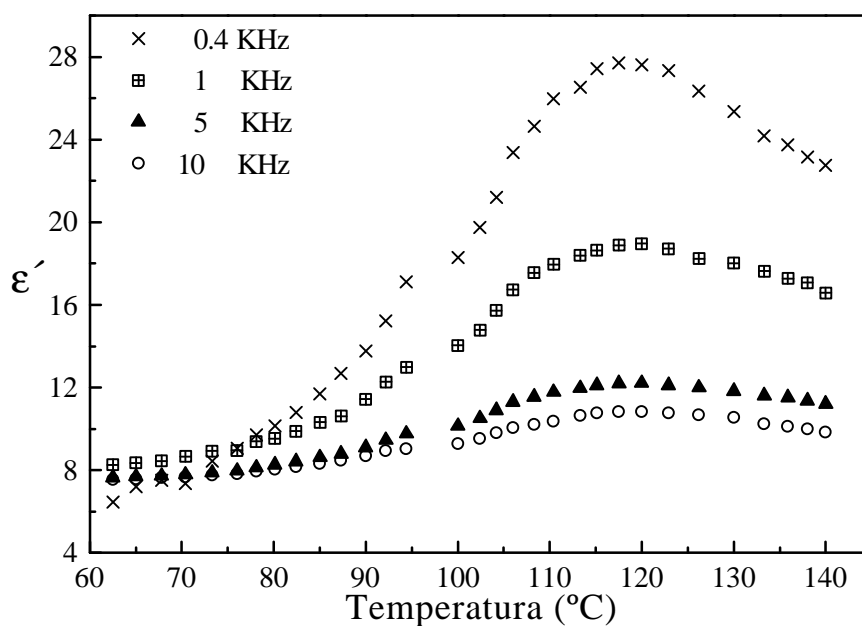


Figura 5.29. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a cuatro frecuencias fijas, para una pastilla de tartrato de calcio dopado con estroncio.

5.2.5. Tartrato de calcio dopado con bario.

5.2.5.1. Análisis térmico: TG y DSC

Los resultados experimentales del TG y el DSC para el tartrato de calcio dopado con bario son presentados en la figura 5.30. El comportamiento observado para este material es similar al tartrato de calcio dopado con estroncio.

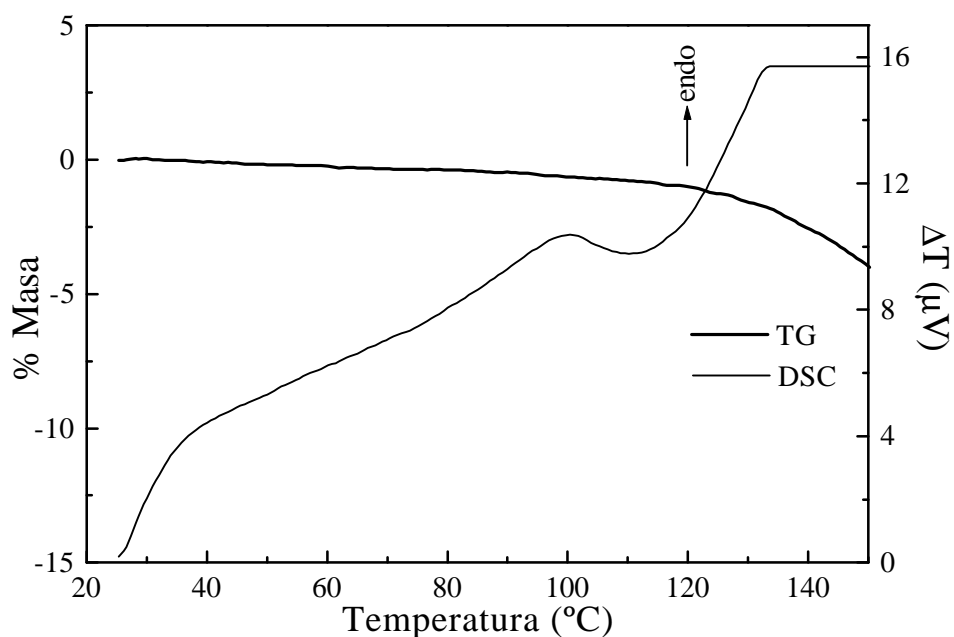


Figura 5.30. Curvas de TG y DSC para un monocristal de tartrato (L) de calcio dopado con bario.

5.2.5.2. Estudio dilatométrico

El comportamiento dilatométrico para el tartrato (L) de calcio dopado con bario se presenta en la figura 5.31. Este estudio, también se ha realizado, escogiendo dos direcciones, representadas mediante los símbolos (Δ) y (o). Estudiemos primero el comportamiento, según la dirección (o). En esta dirección se pueden distinguir tres intervalos de temperatura de diferente pendiente:

- De 25 a 70 °C, a este intervalo le corresponde una pendiente de $0.07 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.
- De 71 a 91 °C, con una pendiente de $0.04 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.
- De 91 a 101 °C, cuya pendiente es de $0.007 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, observándose que a partir de esta temperatura el cristal comienza a contraerse.

En la dirección (Δ), se observa dos cambios de pendiente en torno a 40 y 54 °C, y a partir de 60 °C y hasta, aproximadamente, 100 °C, la pendiente es de $0.064 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Alrededor de esta temperatura, al igual que en la otra dirección, el cristal comienza a contraerse.

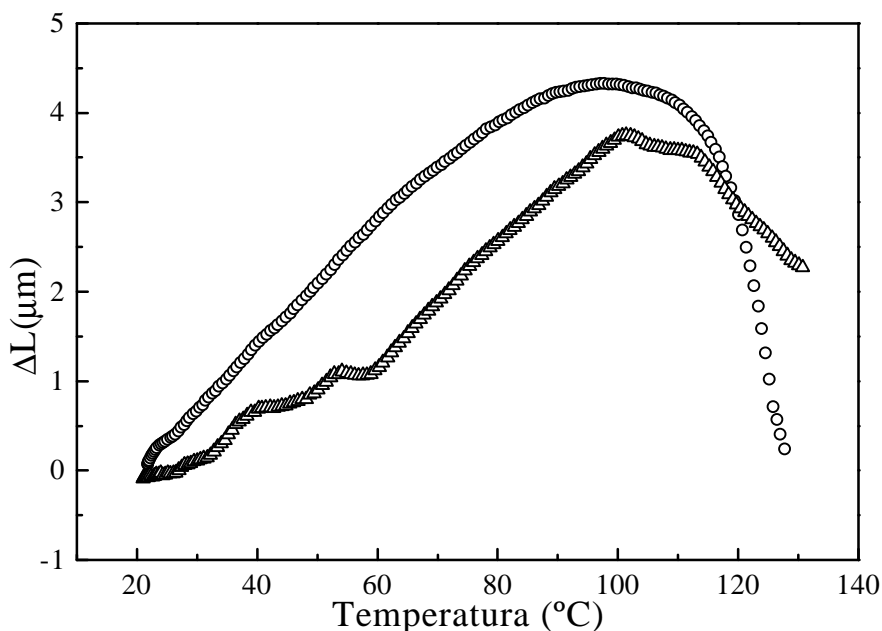


Figura 5.31. Variación de la longitud de un cristal de tartrato (L) de calcio dopado con bario en función de la temperatura. Los símbolos (D) y (o), representan las dos direcciones de medida utilizadas.

5.2.5.3. Estudio dieléctrico

a) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia a temperatura constante.

La dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas se muestra en la figura 5.32. En esta gráfica se observa la gran dispersión que presenta este material a partir de 82 °C, la cual se manifiesta hasta frecuencias del orden de 10^5 Hz.

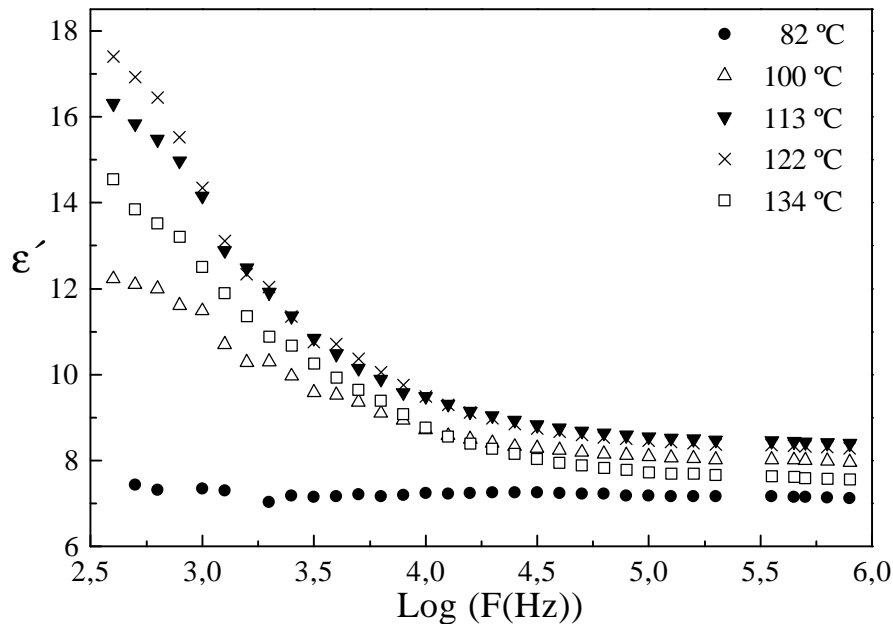


Figura 5.32. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas, para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario.

b) Medida de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

La parte real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario es representada en la figura 5.33. El comportamiento de la conductividad que presenta este material, entre 65 °C y 93 °C, también puede ser ajustado a la ecuación (2.80). A partir de esta temperatura, los datos experimentales no se ajustan a la citada expresión, por lo que se ha dejado la medida de la conductividad a 100 °C sin ajustar. Los valores de los parámetros se presentan en la Tabla 5.XI. Estos resultados indican, también, que el término de conductividad en continua aumenta, débilmente, con la temperatura y que n decrece con la temperatura.

Otro aspecto a destacar es que el incremento de la conductividad en el intervalo 82-93 °C, es mayor que para el de 65-82 °C.

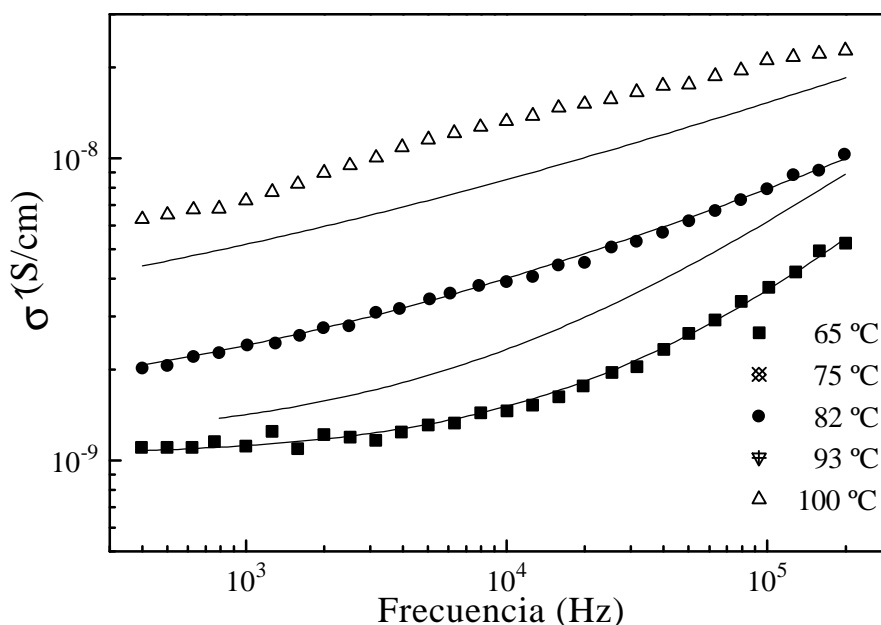


Figura 5.33. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas, para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario. Las líneas continuas son los ajustes a la ecuación (2.80).

Tabla 5.XI. Valores de los parámetros σ_{dc} , A , n y ω_p , para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario.

T(°C)	σ_{dc} (S/cm)	A	n	ω_p (Hz)
65	1.0×10^{-9}	3.8×10^{-9}	0.74	5×10^4
75	1.1×10^{-9}	6.8×10^{-9}	0.62	6×10^4
82	1.3×10^{-9}	6.0×10^{-9}	0.39	5×10^4
93	2.0×10^{-9}	1.0×10^{-8}	0.31	3×10^4

c) Medida de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias.

La figura 5.34 muestra la dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a frecuencias de 0.4, 1, 5 y 10 KHz, para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario. Como puede apreciarse, la temperatura a la que aparece el máximo a cada frecuencia en el intervalo considerado, no parece desplazarse de modo sensible, observándose no obstante, un ensanchamiento progresivo del "pico" con la temperatura a medida que aumenta la frecuencia, llegando al punto de que éste se hace indistinguible a la frecuencia de 10 KHz.

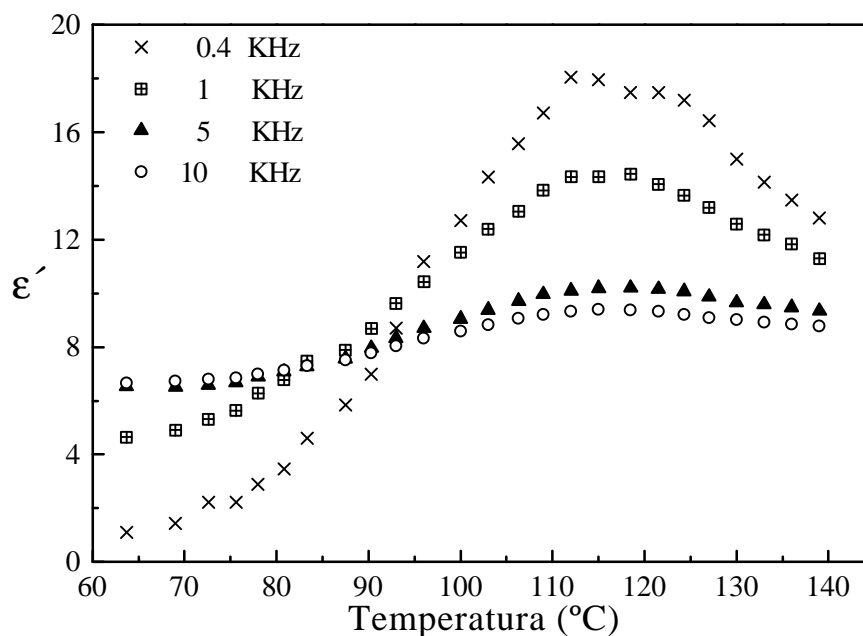


Figura 5.34. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica a cuatro frecuencias fijas para una pastilla de tartrato de calcio dopado con bario.

5.3. Determinación de las energías de activación

Con el fin de determinar cuales son los mecanismos responsables de la conductividad en los tartratos dopados, vamos a realizar un análisis de la conductividad en función de la temperatura.

En general, la conductividad eléctrica, σ , puede ser descrita mediante la siguiente expresión

$$\mathbf{s} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (5.1)$$

donde el sumatorio se extiende a todos los tipos de portadores presentes en el material, siendo

$$\mathbf{s}_i = en_i \mu_i \quad (5.2)$$

donde μ_i es la movilidad, n_i es la concentración de los portadores de carga.

El estudio de la conductividad en función de la temperatura lo hemos dividido en dos partes dependiendo de que el dopante estuviese sustituyendo al calcio (dopado con Sr y Ba) u ocupando posiciones intersticiales (dopado con Cd, Zn y Co).

En ambos casos la dependencia de la conductividad con la temperatura parece seguir una ley del tipo:

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.3)$$

donde σ_o es una constante, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura y E_a es la energía de activación.

En la figura 5.35 se representa $\ln \sigma_{dc}$ frente a $1000/T$, para el tartrato de calcio: puro, dopado con bario y dopado con estroncio, los cuales siguen una ley del

tipo (5.3), mostrando todos ellos dos regiones de diferente pendiente y por tanto con diferentes energías de activación. La temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente, así como, los valores estimados de las energías de activación están dados en la Tabla 5.XII.

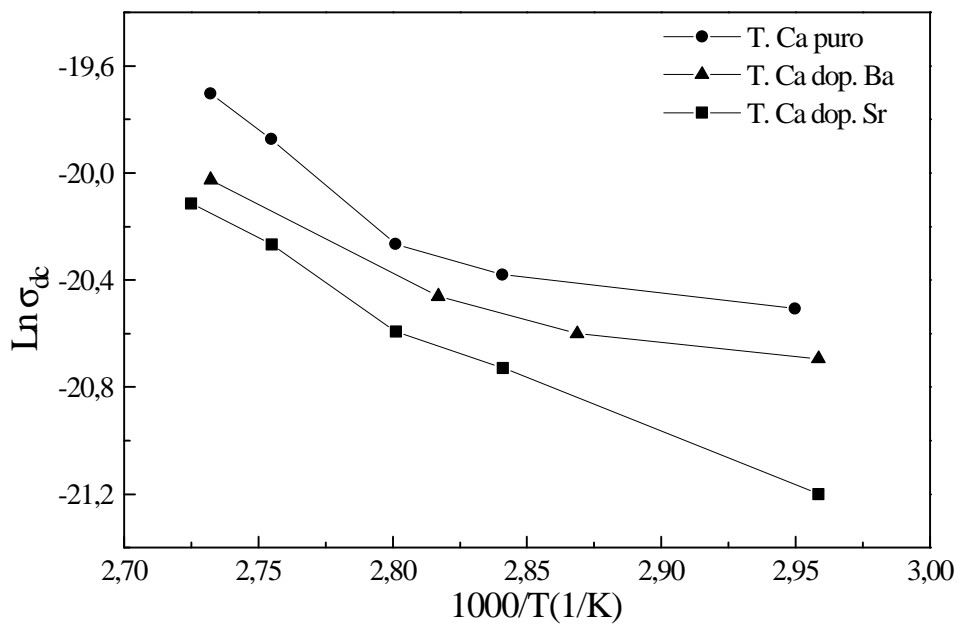


Figura 5.35. Dependencia de la conductividad eléctrica (σ_{dc}) con la temperatura para el tartrato de calcio: puro, dopado con estroncio y dopado con bario.

Los valores obtenidos son muy similares a los encontrados para otros miembros de la familia de los tartratos [11-12].

Tabla 5.XII. Valores estimados de energías de activación para el tartrato de calcio dopado con: estroncio y bario. Se incluye el tartrato de calcio puro para comparar.

Tartrato de calcio	Intervalo de temperatura (° C)	E_a (eV)
Puro	66-84	0.13
	84-93	0.71
Dopado con bario	65-76	0.13
	76-93	0.44
Dopado con estroncio	65-84	0.33
	84-94	0.55

Los tartratos de calcio dopado con: cadmio, zinc y cobalto, tienen un comportamiento diferente al presentado por los anteriores materiales tal como se muestra en la figura 5.36.

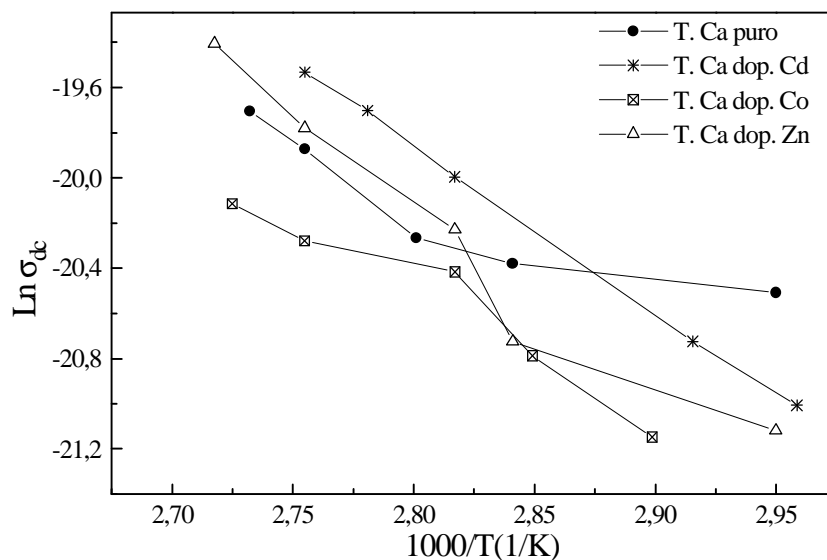


Figura 5.36. Dependencia de la conductividad eléctrica (σ_{dc}) con la temperatura para el tartrato de calcio: puro, dopado con cadmio, dopado con zinc y dopado con cobalto.

Los valores estimados de la energía de activación para los tartratos de calcio dopado con: cobalto, zinc y cadmio se presentan en la Tabla 5.XIII. Si se comparan estos resultados con los mostrados en la Tabla 5.XII, se observa que mientras en los tartratos de calcio dopado con bario y con estroncio, la energía de activación aumenta al pasar de la región de más bajas temperaturas a la de más alta temperatura; no sucede lo mismo con los tartratos de calcio dopados con cobalto y con cadmio.

Tabla 5.XIII. Valores estimados de energías de activación para el tartrato de calcio dopado con: cadmio, zinc y cobalto. Se incluye el tartrato de calcio puro para comparar.

Tartrato de calcio	Intervalo de temperatura (° C)	E _a (eV)
Puro	66-84	0.13
	84-93	0.71
Dopado con cobalto	72-82	0.76
	82-94	0.27
Dopado con zinc	66-79	0.31
	82-95	0.70
Dopado con cadmio	65-90	0.63

5.4. Discusión

El objetivo que nos planteamos en este capítulo es estudiar los efectos que producen algunos dopantes en las propiedades físicas del tartrato de calcio.

El procedimiento seguido fue, una vez sintetizados, determinar su composición y estructura cristalina, para posteriormente estudiar sus propiedades. La concentración de dopante estimada mediante XPS y mostrada en la Tabla 5.VI, no es la misma para todos los compuestos. Además, se pudo determinar mediante difracción de rayos X que los dopantes Sr y Ba ocupan posiciones sustituyendo al calcio, mientras los restantes (Zn, Cd y Co), se encuentran ocupando posiciones intersticiales. Utilizamos técnicas calorimétricas (TG y DSC) y dilatómetricas, para determinar posibles transiciones de fase estructural, así como la estabilidad térmica de los diferentes compuestos según el dopante introducido.

Todos estos análisis se han hecho utilizando monocristales, de pequeñas dimensiones lineales (~ 0.1 mm.). Sin embargo para el estudio dieléctrico, utilizando la técnica de condensador plano, al ser imprescindible que la muestra posea mayor tamaño, tuvimos que recurrir a la elaboración de pastillas. Con esta técnica la interpretación es algo más compleja que la realizada con monocristal, pues aquí desempeñan un papel muy importante el tamaño y morfología del grano y las fronteras intergranulares [13-19]. Los estudios de la parte real de la permitividad frente a la temperatura, muestran dos comportamientos comunes, para todos los materiales dopados en estudio:

- 1- Esta magnitud es prácticamente constante hasta 80 °C aproximadamente.
- 2- A partir de esta temperatura se produce un aumento brusco de la permitividad con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo en torno a 120 °C, a partir del cual comienza a decaer.

En principio, podríamos asignar este cambio de comportamiento a la rotación del ion tartrato, pues esto supondría un cambio en la estructura del tartrato, de tal forma que podría facilitar la liberación de las moléculas de agua de hidratación, que son las más débilmente ligadas al compuesto. Esta sugerencia esta respaldada por la aparición de un pico ancho endotérmico que aparece en el DSC, justo antes del pico, también endotérmico, debido a la pérdida de moléculas de agua. El primer pico que aparece en el DSC, no viene acompañado de pérdida de masa. En el caso de los tartratos de calcio dopados con zinc, cadmio y cobalto, el máximo de este pico se sitúa en torno a 90 °C, mientras en el caso de los tartratos de calcio dopados con bario y estroncio aparece en torno a 100 °C.

Todos los datos experimentales de las medidas de la parte real de la conductividad han sido ajustados a la expresión (2.80), donde los parámetros s_{dc} , A , n y w_p se han obtenido directamente del ajuste.

- Muchos autores escogen como criterio para la determinación del término de corriente de continua (s_{dc}), la parte horizontal en la representación de la parte real de la conductividad frente a la frecuencia, en la región de más baja frecuencia, y usan la aproximación $s_{dc} \cong s(w = 100Hz)$, con lo cual sólo se tienen que ajustar tres parámetros. Sin embargo, nosotros no pudimos aplicar este criterio en nuestras medidas, ya que por debajo de 400 Hz, los datos experimentales presentaban fluctuaciones, en el intervalo de temperaturas de estudio, asociados sin duda a efectos intergranulares.
- El parámetro w_p se puede obtener de la representación de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja frente a la frecuencia, pero en nuestro caso esta posibilidad ha sido descartada, pues el pico obtenido es bastante ancho. Además la determinación del máximo de esta curva (w_p) viene condicionada por el término de corriente continua, tal como se muestra en la ecuación (2.26). El ensanchamiento de este pico ha llevado a considerar la posibilidad de la existencia de múltiples tiempos de relajación.

- El parámetro de ajuste A, el cual no podemos identificar como s_{dc} como proponen algunos autores, aumenta con la temperatura, en tanto que el parámetro n, obtenido del ajuste de los datos experimentales de la conductividad frente a la frecuencia a diferentes temperaturas, toma valores entre un máximo de 0.82 y un mínimo de 0.30 en el intervalo de temperaturas entre 65 °C y 95 °C aproximadamente, observándose, en todos los casos, que este parámetro, en concordancia con lo obtenido por otros autores [20-23], disminuye con la temperatura. El parámetro n, de acuerdo con la ley universal de la respuesta dieléctrica, es una medida del grado de correlación entre los movimientos de los iones. Esto es, a mayor temperatura menor correlación. Por ello, en nuestros compuestos, las moléculas de agua juegan un papel fundamental.

Las medidas de la conductividad eléctrica con la temperatura, muestran que en el tartrato de calcio dopado con estroncio y dopado con bario, se presentan dos regiones de diferente pendiente, y por tanto con diferentes energías de activación. Este comportamiento creemos que puede ser consecuencia de que en las muestras estén presentes dos mecanismos diferentes de conducción, uno a más baja temperatura y otro a más alta temperatura, denominados conducción extrínseca e intrínseca, respectivamente. La conducción intrínseca es causada por la generación térmica de nuevos defectos (defectos Frenkel) e involucra una energía de activación mayor que la correspondiente a la conducción extrínseca, tal como se muestra en la Tabla 5.XII. El comportamiento de la conductividad para las muestras dopadas con cobalto, zinc y cadmio es diferente, pues ahora estos dopantes ocupan posiciones intersticiales, pudiendo ser considerados como impurezas y por tanto afectando, de forma notable, a lo que hemos considerado como conducción extrínseca (ver figura 5.36). También se puede observar que la conductividad, en la región intrínseca, del tartrato de calcio dopado zinc y dopado con cadmio es mayor que la correspondiente al tartrato de calcio puro.

El orden de magnitud de la conductividad de los tartratos de calcio dopados indican que estos compuestos son débilmente iónicos. Aunque hay que destacar, que cuando a una muestra policristalina compactada (pastilla) se le aplica un campo

eléctrico sobre sus caras opuestas, no todos los portadores de carga que parten de un electrodo alcanzan el otro, sino que pueden quedar atrapados en el entorno de los granos, dando lugar a una polarización interfacial. O sea que, sí esta medida se realizará sobre un monocristal la conductividad asociada al material sería mayor.

5.5. Referencias

- [1] S. Ayers. Proc. IEE. **126** (1979) 711.
- [2] A.K. Jonscher, *Phil. Mag. B* **38** (1978) 587.
- [3] A. K. Jonscher: ‘‘Dielectric Relaxation in Solids’’. Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [4] K.R. Kendall. Tesis Doctoral. Massachusetts Institute of Technology. 1996.
- [5] G.K. Ambady, *Acta Cryst. B* **24** (1968) 1548.
- [6] S.K. Gupta, H.B. Gon, K.V. Rao, *Ferroelectrics Lett.* **7** (1987) 1521.
- [7] H.B. Gon, *J. Crystal Growth.* **102** (1990) 501.
- [8] N. Nakatani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1961.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
- [10] M.M. Abdel-Kader, S. Taha, F. El-Kabbany, A.M. Abosehly, K.K. Tahoona, A.A. El-Sharkawy, *Thermochim Acta* **195** (1992) 313.
- [11] C.C. Desai, A.H. Patel, *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 1066.
- [12] C.C. Desai, A.H. Patel, M.S.V. Ramana, *Ferroelectrics* **102** (1990) 23.
- [13] D. A. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** (1935) 636.
- [14] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 779.
- [15] H. Looyenga, *Physica* **31** (1965) 401.
- [16] M. Hori, F. Yonezawa, *J. Appl. Phys.* **10** (1977) 229.
- [17] F. Yonezawa, M.H. Cohen, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2895.
- [18] A. N. Norris, P. Sheng, A.J. Callegari, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 1990.
- [19] R. Jiménez, *Solid State Ionics* **92** (1996) 225.

[20] M. Pollak, *Phys. Rev.* **138** (1965) 1822.

[21] G.E. Pike, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 1571.

[22] B.E. Springett, *J. Non-Cryst. Solids* **15** (1974) 179.

[23] S. R. Elliot, *Philos. Mag.* **37** (1978) 533.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de espectroscopía dieléctrica a tartratos simples de calcio, cadmio y zinc. Además se ha estudiado el tartrato de calcio dopado con: bario, estroncio, zinc, cadmio y cobalto. La espectroscopía dieléctrica se ha realizado con un analizador de impedancias y una celda de medidas dieléctricas, la cual ha sido desarrollada y puesta a punto en nuestro laboratorio. Para el análisis de estos resultados se han utilizado, como técnicas de apoyo: difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, dilatometría, análisis termogravimétrico y calorimétrico y espectroscopía Raman.

A continuación se resumen las conclusiones más importantes que pueden derivarse del trabajo realizado en esta memoria:

1. Hemos puesto a punto una línea de obtención de materiales cristalinos, mediante las técnicas de solución y gel. En particular la obtención de nuestros materiales, tras numerosos ensayos, se ha realizado mediante la técnica de crecimiento en gel, y aunque de pequeñas dimensiones, poseen gran calidad óptica.

La introducción de dopantes en el tartrato de calcio ha sido compleja, pues se tuvieron que realizar muchas pruebas con diferentes concentraciones de un mismo dopante, ya que, en algunos casos el dopante no se introducía en la red cristalina, sino quedaba en la superficie del cristal. Aunque las concentraciones de partida utilizadas en el crecimiento cristalino, para todos nuestros compuestos, fueron las mismas, las estimadas en las muestras mediante XPS son diferentes a las de partida y entre sí.

2. Hemos generado una sistemática de preparación y tratamiento previo a cualquier medida de las muestras objeto de estudio muy adecuada para el caso en que no es posible obtener materiales cristalinos de dimensiones adecuadas, en particular para un estudio de propiedades dieléctricas.

Aunque con nuestras muestras no ha sido posible efectuar una sinterización, debido a problemas de descomposición, la compacidad, determinada a través del

espesor en pastillas de 13mm. de diámetro, no varía apreciablemente cuando se aplican presiones en el intervalo de 300-530 ton / cm² . Todas las pastillas se hicieron bajo una presión de 530 ton /cm².

3. De los tartratos simples estudiados, se ha encontrado que sólo el tartrato de cadmio ($[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) presenta una transición de fase estructural ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1 \rightarrow \text{P2}_1$) en torno a 65 °C.

Por otro lado, se observa, mediante difracción de rayos X y análisis térmico (TG y DSC), que las estructuras de los tartratos simples de metales de transición estudiados, están constituidas por entidades diméricas y que la pérdida de moléculas de agua de hidratación y coordinación tienen lugar en una sola etapa, en tanto que en el tartrato de calcio puro, este proceso ocurre en dos etapas bien diferenciadas.

4. - La presencia de los dopantes en el tartrato de calcio se ha constatado mediante las técnicas de dispersión Raman y espectroscopía fotoeléctrica de rayos X.

- La caracterización estructural llevada a cabo mediante difracción de rayos X, a temperatura ambiente, nos permite afirmar que la introducción de los dopantes: cadmio, zinc y cobalto, en las concentraciones consideradas, producen cambios apreciables en los parámetros de red, aunque el grupo cristalino no se altera y el número de moléculas de agua es igual al tartrato de calcio puro.

- De los análisis térmicos y dilatométricos realizados entre temperatura ambiente y 140 °C, se infiere que las transiciones de fase que se observan en los tartratos de calcio dopados son debidas, principalmente, a pérdidas de masa asociadas con la eliminación de moléculas de agua de hidratación.

5. La calibración de la celda de medidas dieléctricas, diseñada y mecanizada en nuestros laboratorios, ha sido realizada con muestras patrones suministradas por Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCP), Laboratoire

PIOM. En este proceso se ha tenido en cuenta el efecto de los electrodos, así como la calidad de éstos, para lo cual se ha recurrido a la microscopía electrónica de barrido; revelándonos que la tintura de plata, aplicada con pincel para la elaboración de los electrodos, no difunde a través del material, conservándose por tanto su carácter cuasi-laminar. Los resultados de esta calibración nos indican que la celda de medida tiene un buen comportamiento, con una incertidumbre experimental del 2 % en la determinación de la capacidad residual (C_o) y un 6 % en la capacidad activa (C_a), en el rango de frecuencias 1KHz-10MHz y en el intervalo de temperaturas 25-150 °C.

6. Se ha constatado el carácter higroscópico de estos materiales mediante la realización de ciclos térmicos al medir su permitividad, poniéndose de manifiesto la gran influencia de la humedad relativa sobre el comportamiento de esta magnitud física.

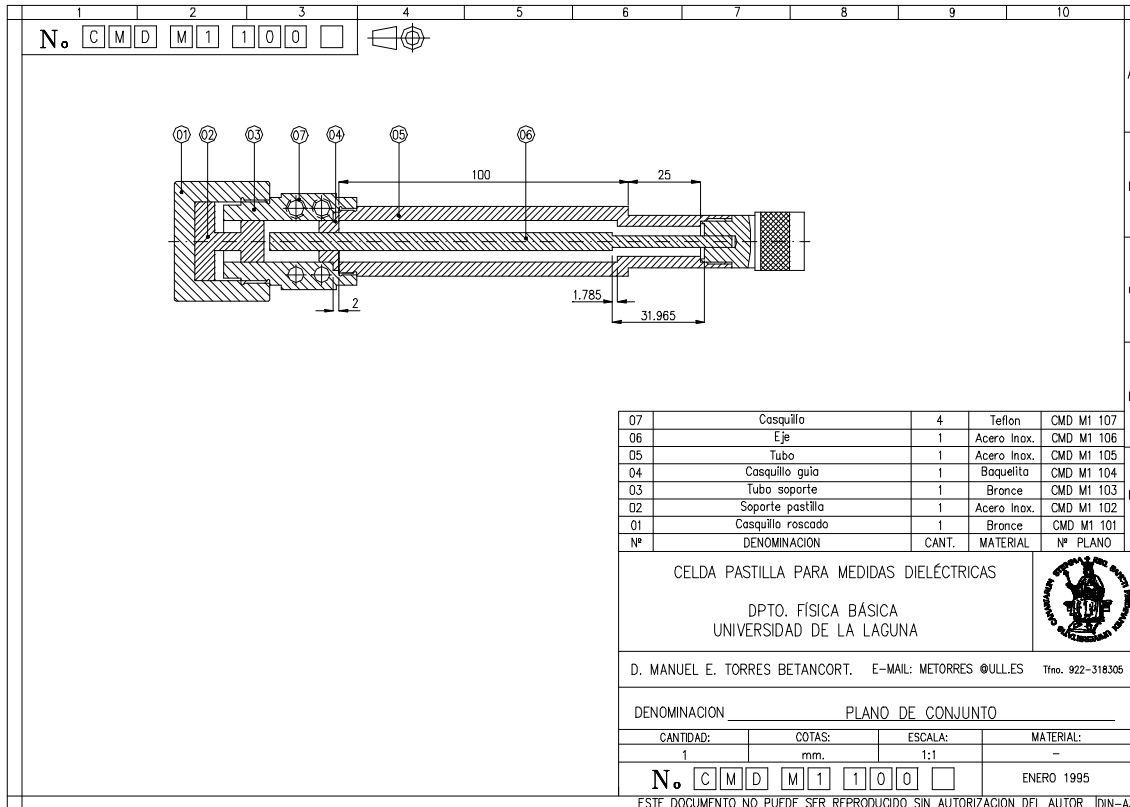
7. - El comportamiento de la conductividad frente a la frecuencia, para los tartratos de calcio puro y dopados, se ajusta a la expresión (2.80) propuesta en el capítulo 2, observándose, como ocurre para numerosos materiales, que el parámetro n disminuye al aumentar la temperatura (0.8 para una temperatura de 65 °C y 0.3 para 94 °C). Como no siempre es posible determinar ω_p a través del máximo, en las representaciones de la parte imaginaria de la permitividad frente a la frecuencia, debido a la imprecisión asociada a un amplio ensanchamiento, se ha elegido como criterio para su determinación, el cambio de pendiente en la representación de la parte real de la conductividad frente a la frecuencia.

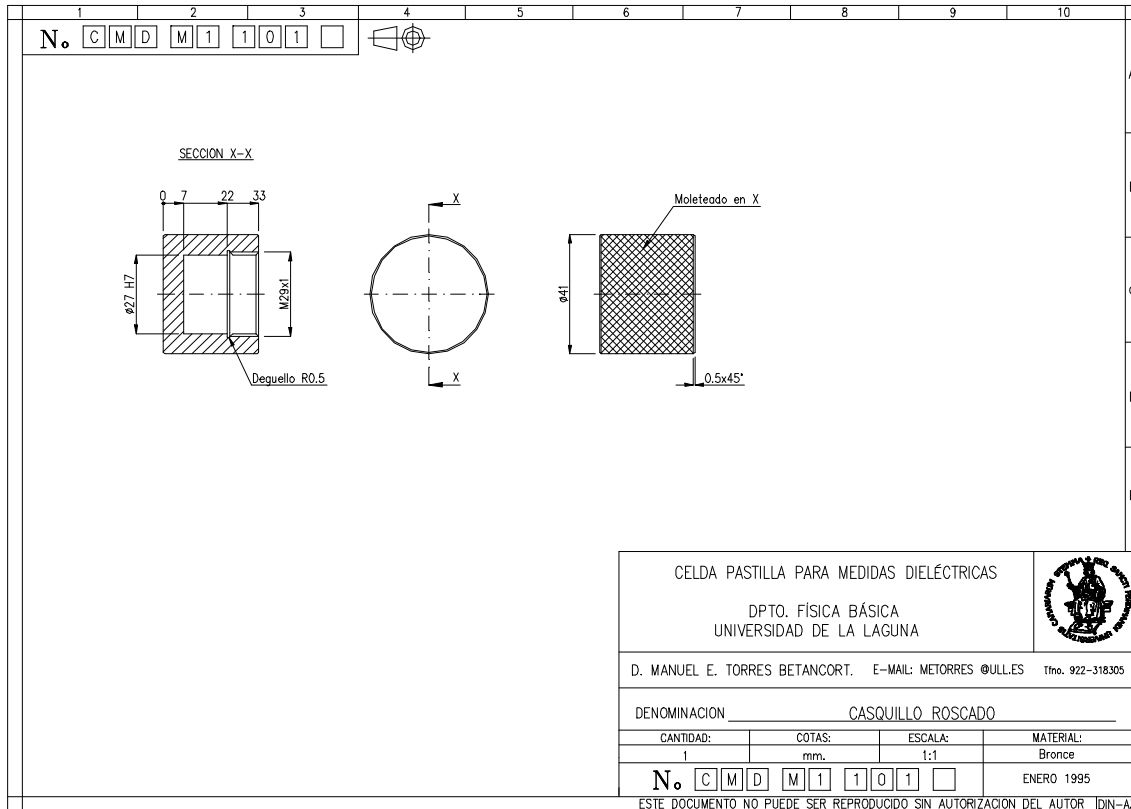
- Las medidas de la conductividad eléctrica con la temperatura, muestran que en el tartrato de calcio dopado con estroncio y dopado con bario, se presentan dos regiones de diferente pendiente, y por tanto con diferentes energías de activación. Este comportamiento creemos que puede ser consecuencia de que en las muestras estén presentes dos mecanismos diferentes de conducción, uno a más baja temperatura y otro a más alta temperatura, denominados conducción extrínseca e intrínseca, respectivamente. La conducción intrínseca es causada por la generación térmica de nuevos defectos (defectos Frenkel) e involucra una energía de activación mayor que la

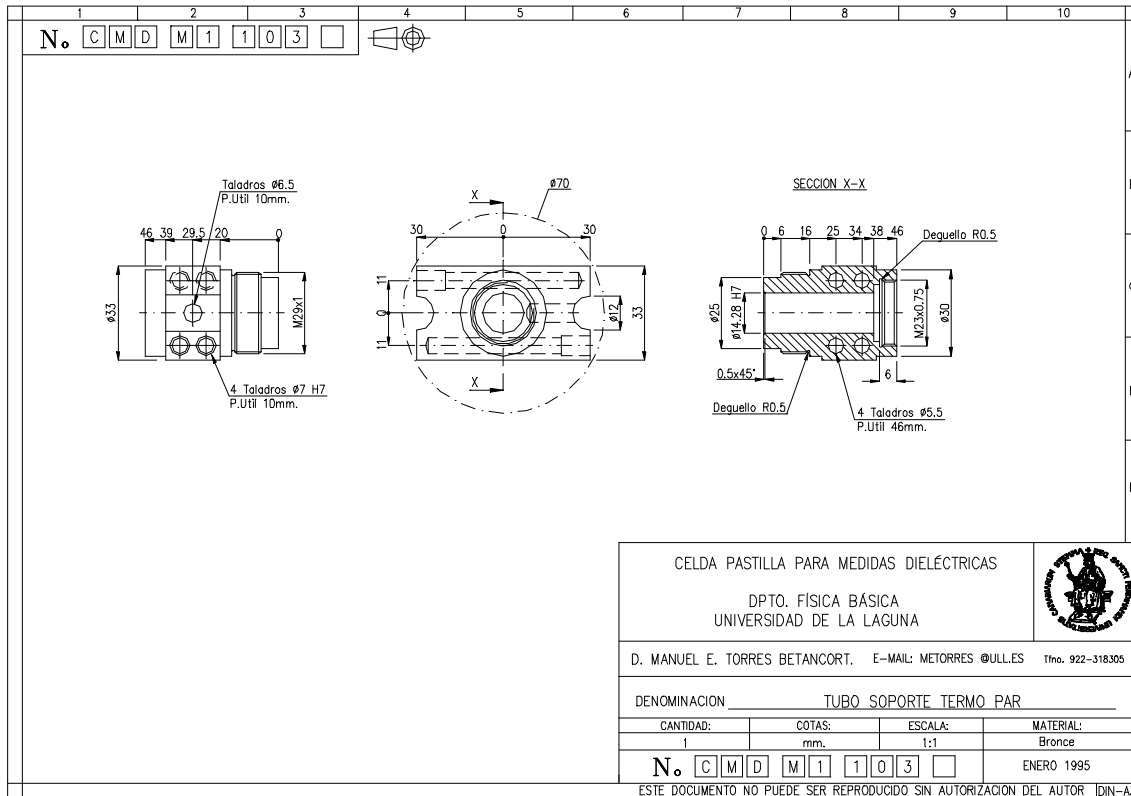
correspondiente a la conducción extrínseca. El comportamiento de la conductividad para las muestras dopadas con cobalto, zinc y cadmio es diferente, pues ahora estos dopantes ocupan posiciones intersticiales, pudiendo ser considerados como impurezas y por tanto afectando, de forma notable, a lo que hemos considerado como conducción extrínseca.

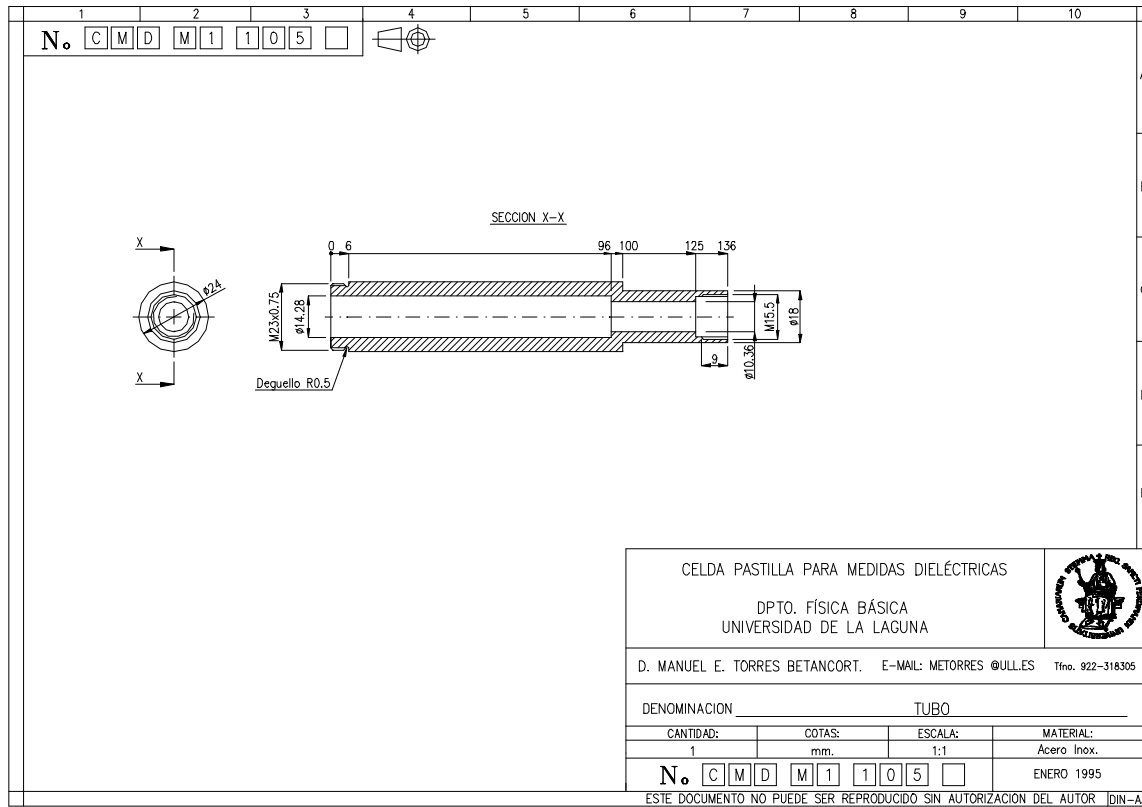
Apéndice A

PLANOS DE CELDA DE MEDIDAS DIELECTRICAS









Apéndice B

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS: C_0 Y C_a

En este apéndice presentamos los resultados experimentales de la calibración de la celda de medida, utilizando sólo dos, de las cuatro muestras patrones indicadas en el Capítulo 3 de esta memoria. Las muestras escogidas son dos pastillas de K70 ($\epsilon' \cong 70$) y alúmina ($\epsilon' \cong 9.5$) de espesor 1mm. y diámetro 7mm.

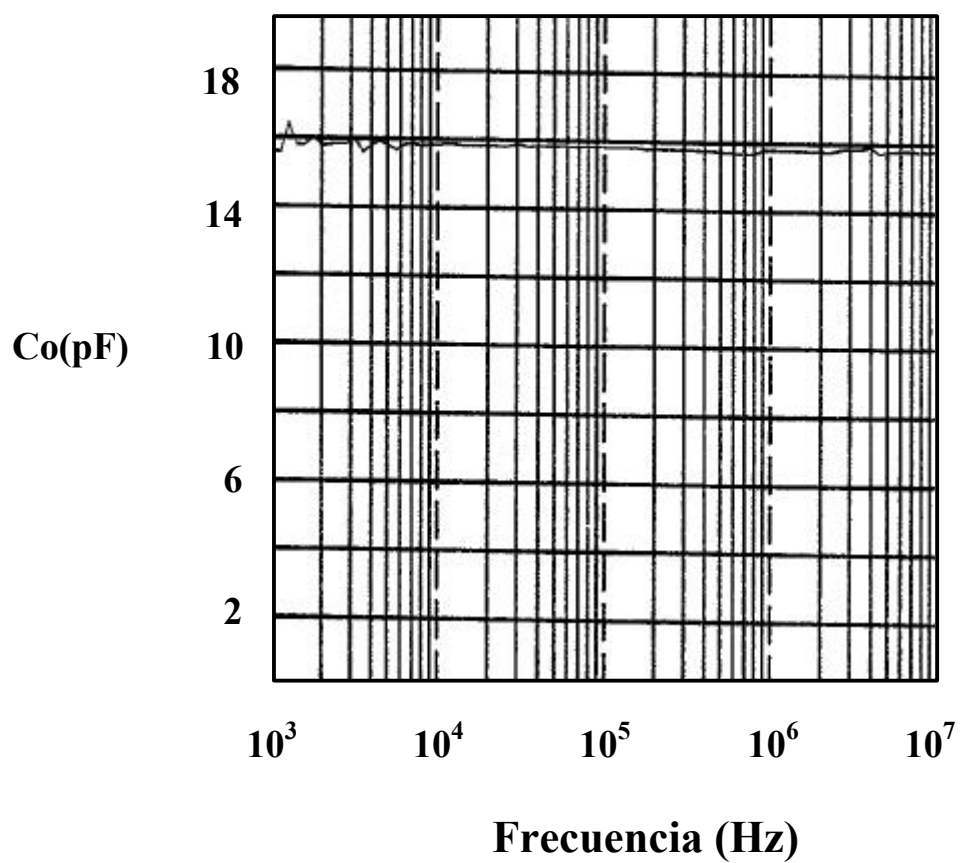
Los resultados de esta calibración, usando los patrones anteriormente citados, se muestran indicando la dependencia de la capacidad residual (C_o) y la capacidad activa experimental (C_a) de la celda en función de la frecuencia a diferentes temperaturas (40, 55, 65, 75, 100, 120 y 140 °C). Estos resultados han sido obtenidos usando la expresión (3.10).

Los errores experimentales en la determinación de la parte real de la permitividad, están asociados a las incertidumbres en las medidas de C_a y C_o . En el caso de C_a las principales fuentes de error, una vez garantizado el buen contacto electrodo-muestra, residen en la determinación del espesor de la pastilla y la superficie de los electrodos depositados sobre ella. El error absoluto asignado a este parámetro es del 6 %. Para la capacidad residual C_o se le ha otorgado un error absoluto del 2 %.

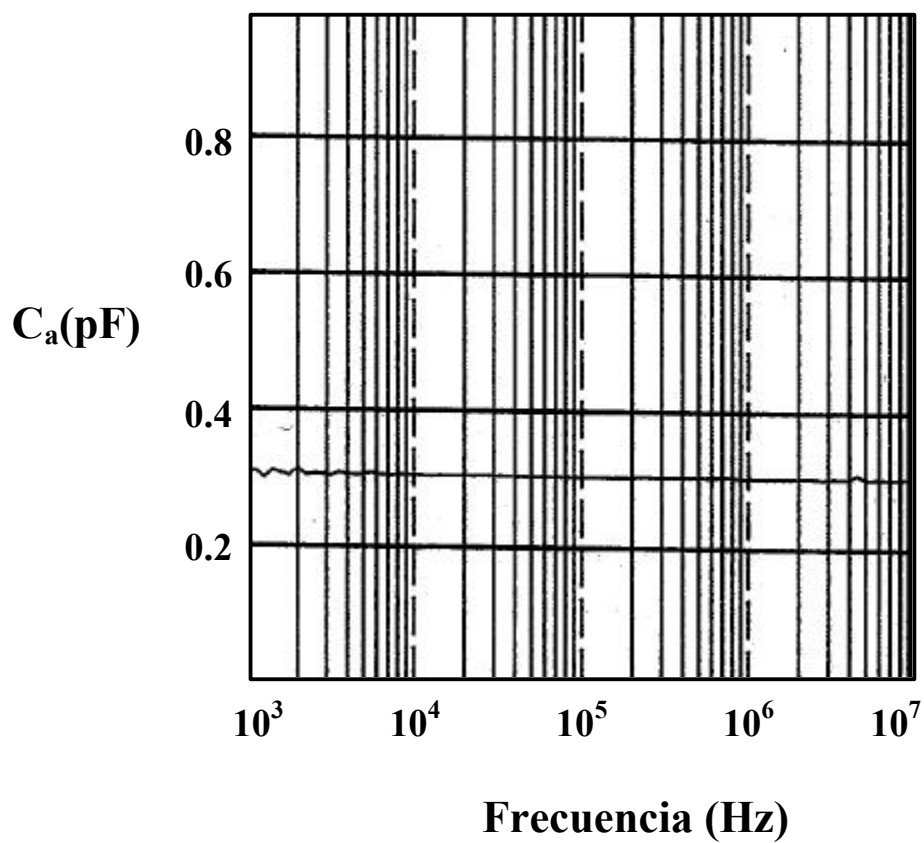
Todas las medidas se han realizado, por lo menos, tres veces y además se han hecho en las mismas condiciones medioambientales, con objeto de garantizar la reproducibilidad de los resultados y reducir en lo posible errores sistemáticos introducidos por los equipos de medida. Asimismo, algunas de las muestras, se han medido en dos laboratorios distintos (laboratorio del P.I.O.M de Burdeos y Dpto. de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco), utilizando los mismos equipos, obteniéndose resultados similares a los nuestros.

A la vista de estos resultados podemos decir que ambos parámetros (C_o y C_a) permanecen prácticamente constantes, a una temperatura dada, en el rango de frecuencias 10^3 - 10^7 Hz. Este comportamiento es, también, observado cuando se utilizan las otras muestras patrones.

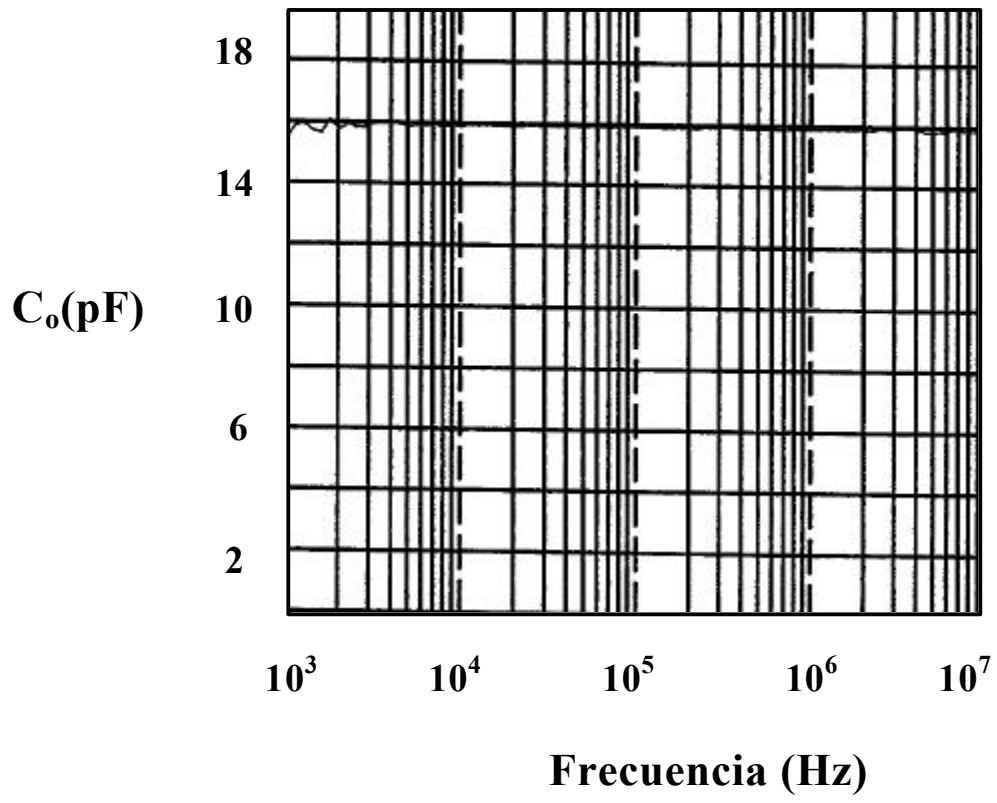
T=40 °C



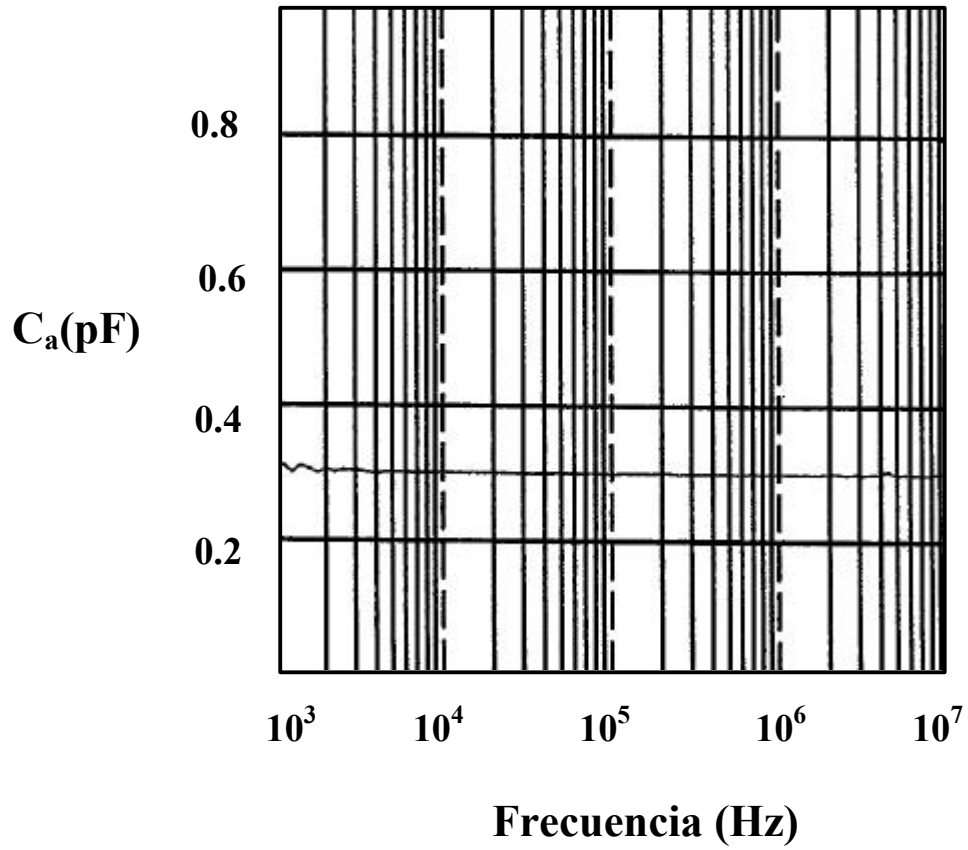
$T=40\text{ }^\circ\text{C}$



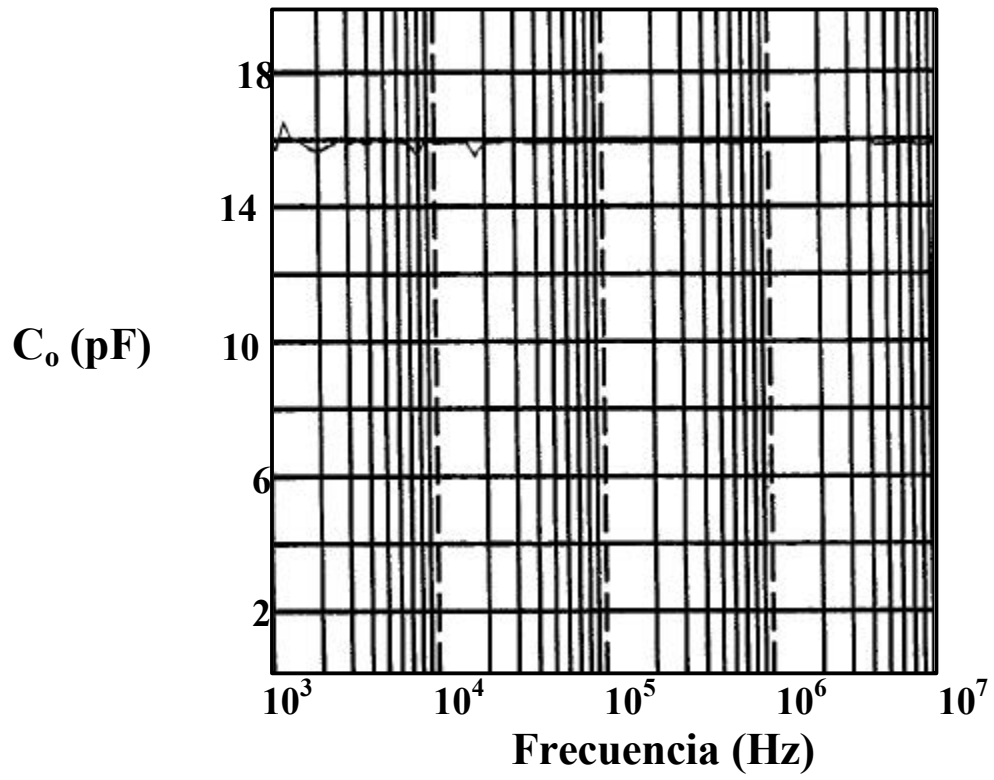
$T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$



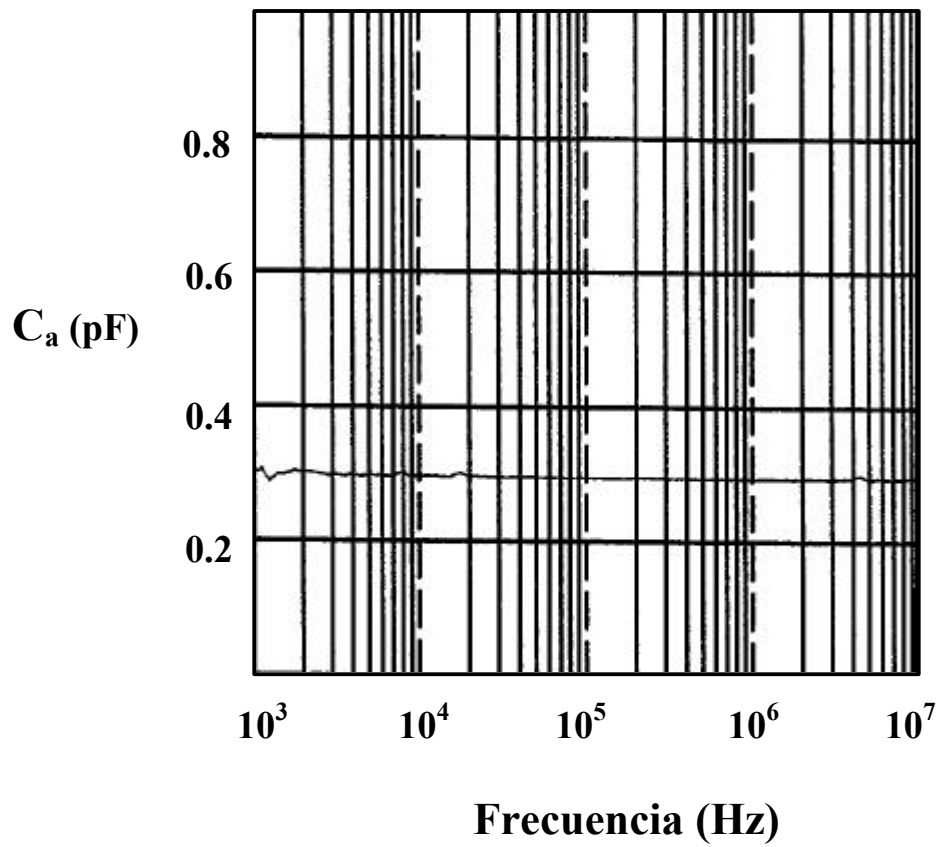
$T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$



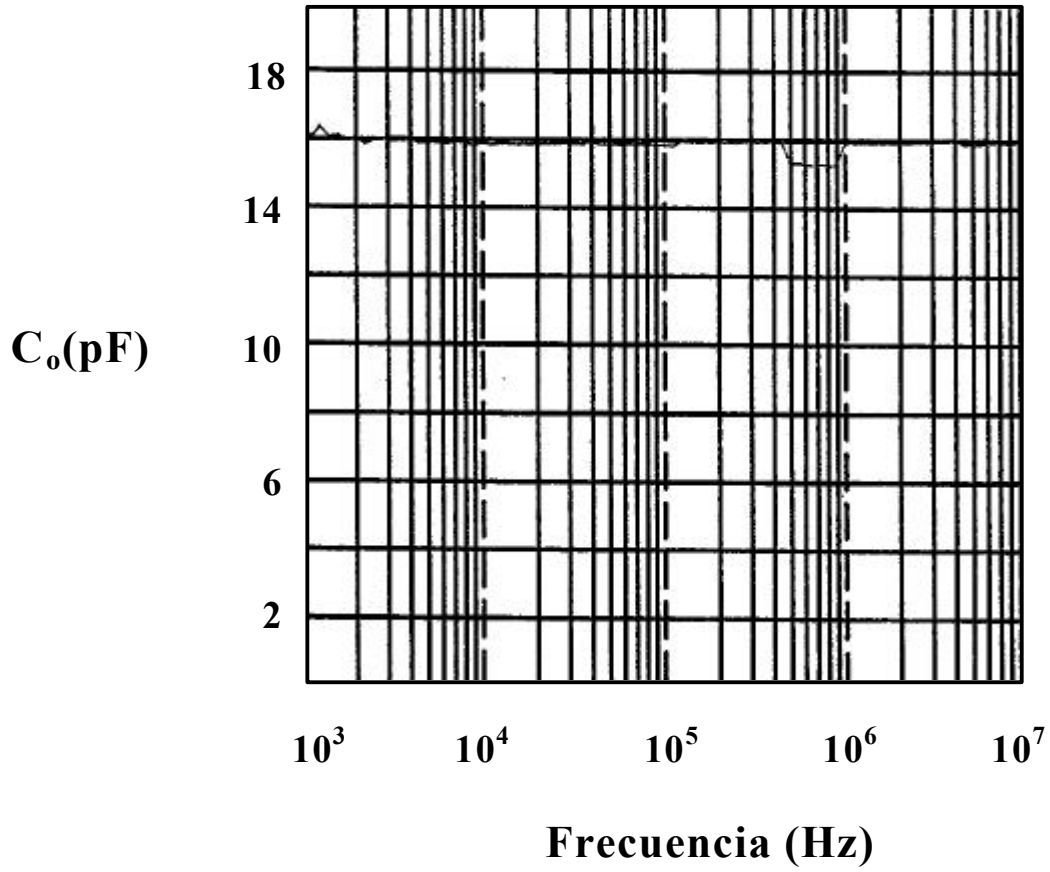
$T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$



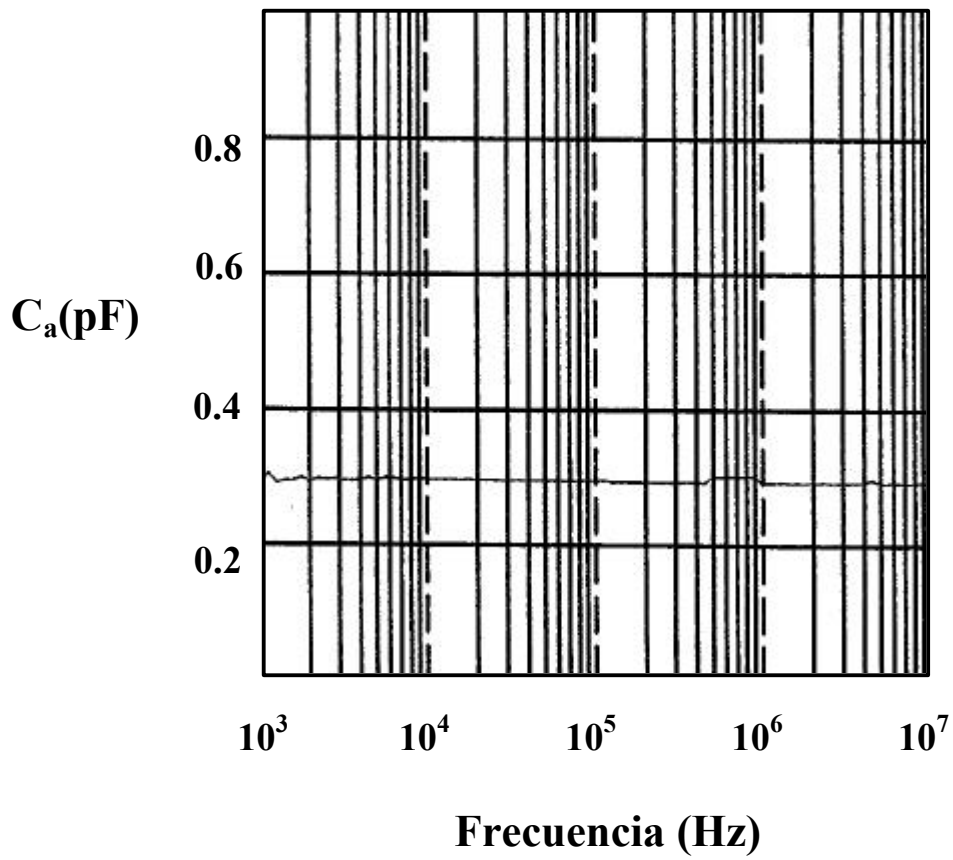
T=65 °C



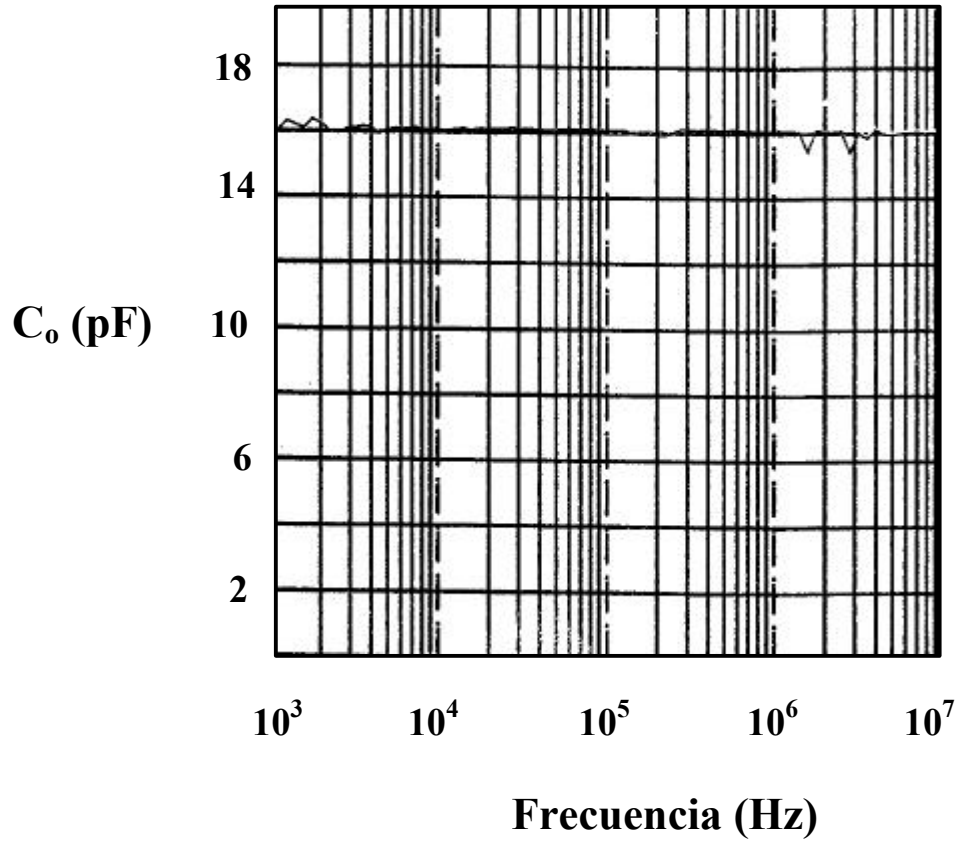
$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$



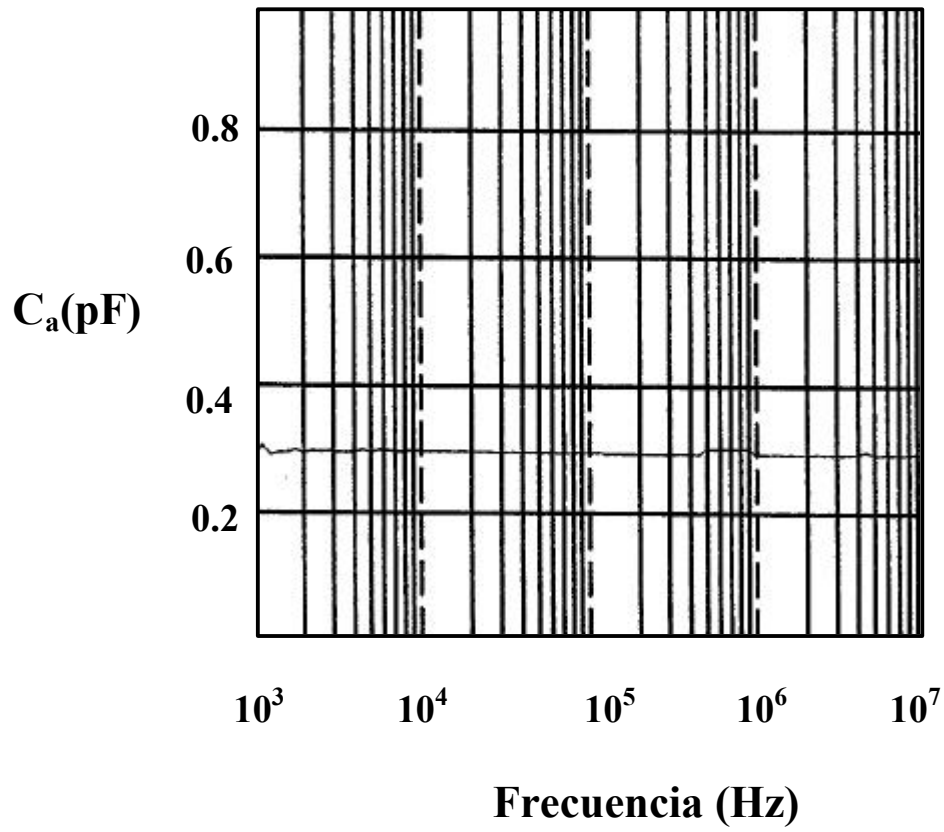
$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$



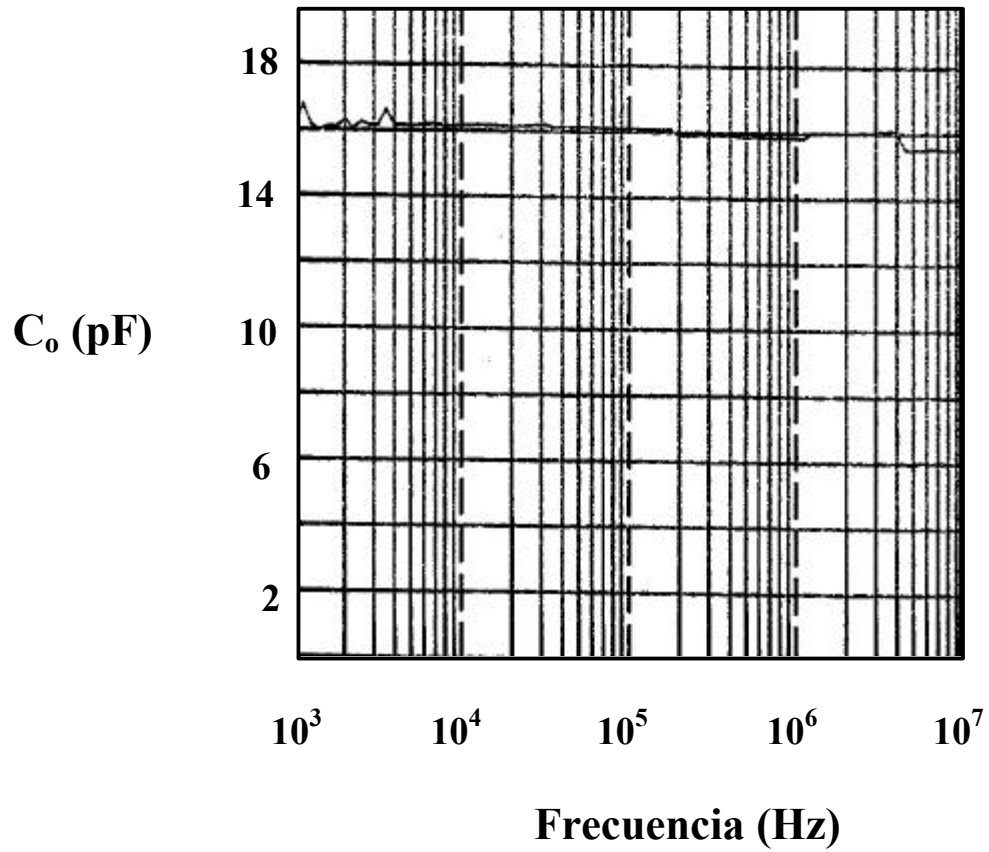
T=100 °C



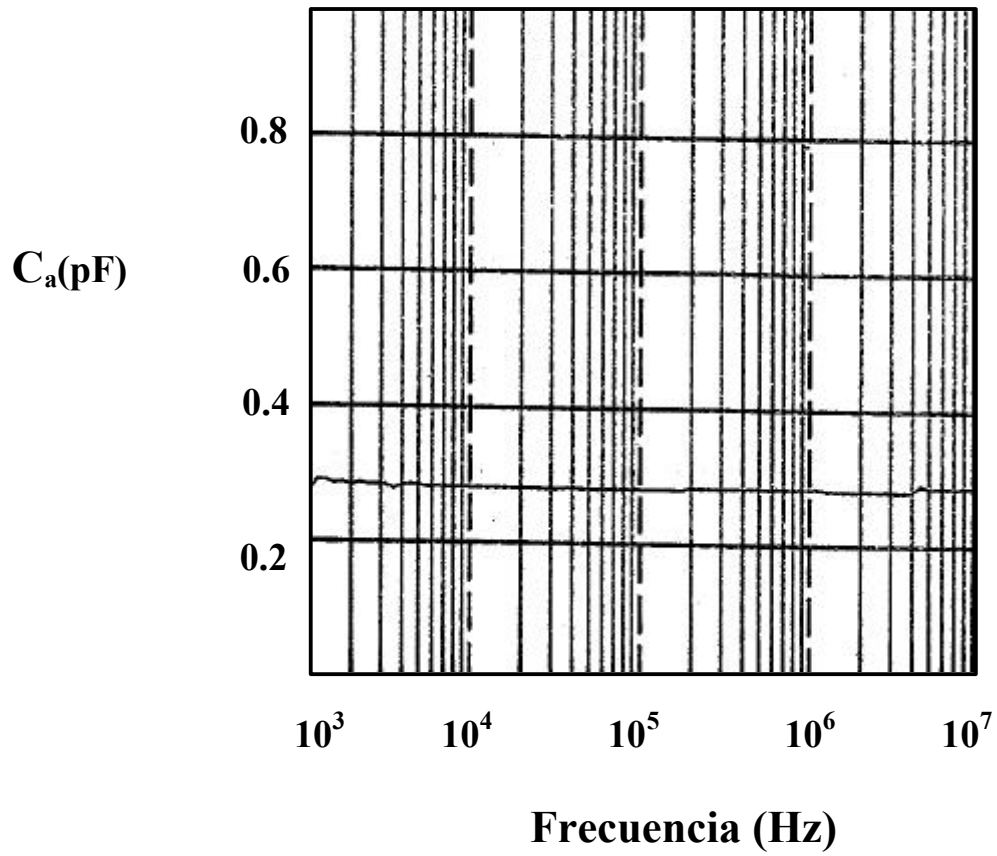
T=100 °C



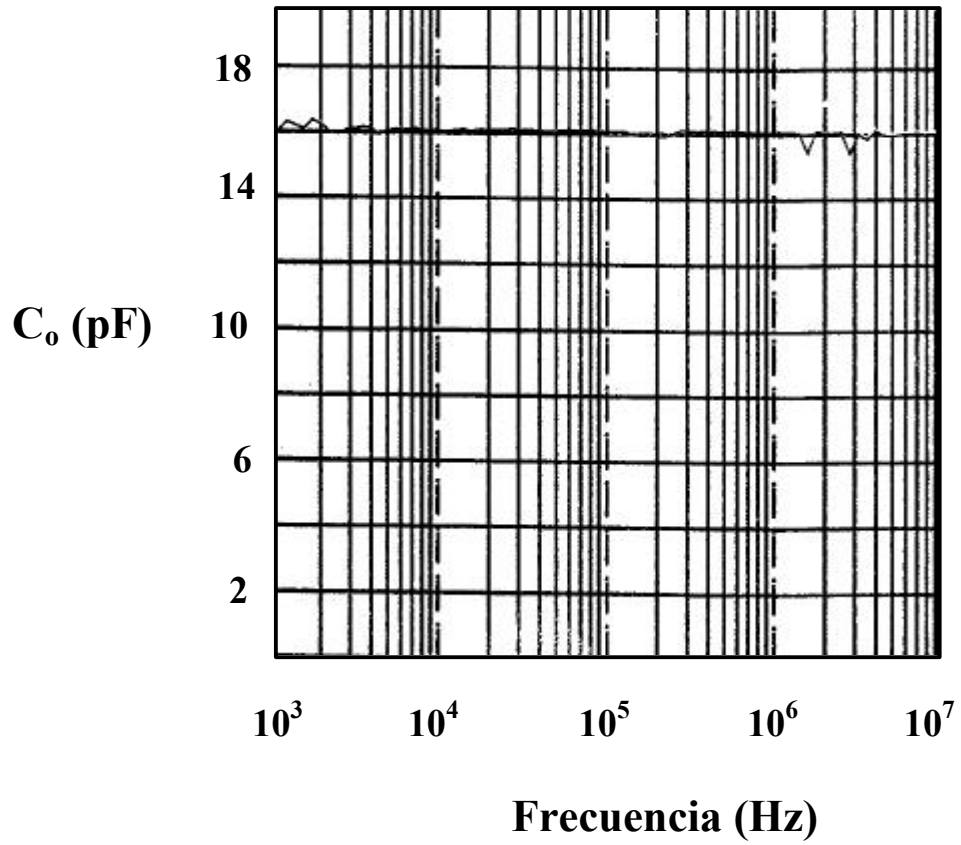
T=120 °C



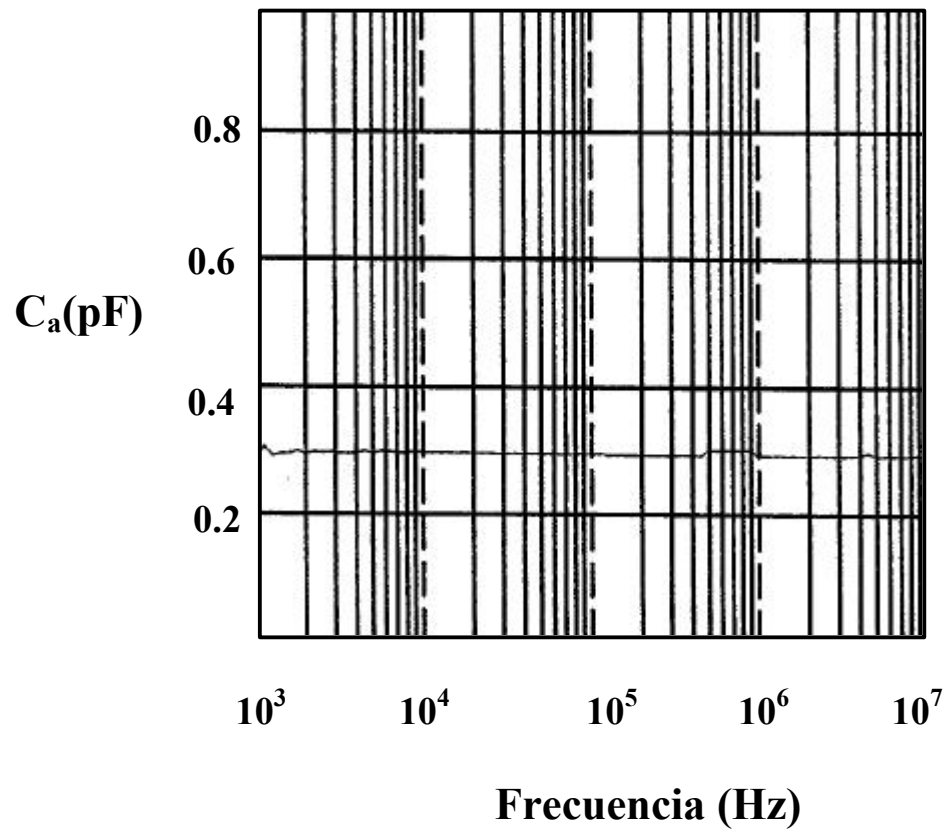
$T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$



T=140 °C



**EFEECTO DE LA HUMEDAD EN
LAS MEDIDAS DIELECTRICAS**

Efecto de la humedad en las medidas dieléctricas

La humedad provoca un profundo efecto en las propiedades dieléctricas de los sólidos, manifestándose mediante una fuerte dispersión de la parte real y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en la región de muy bajas y bajas frecuencias. Este efecto puede ser confundido con una contribución de conductividad en continua.

En nuestro caso, materiales policristalinos que se trituran hasta conseguir un polvo muy fino (tamaño de grano entre 1 y 10 μm) para posteriormente prensarlos y realizar una pastilla, este efecto es bastante importante. Ello es debido a que el material puede quedar impregnado de moléculas de agua ocupando las cavidades internas de la pastilla.

Para poner de manifiesto el efecto de la humedad en nuestras medidas escogemos uno de los compuestos estudiados en este trabajo, el tartrato de calcio dopado con cadmio y realizamos dos tipos de medidas sobre pastillas. Una de las medidas consiste en que, una vez triturado el material, se prensa y se hace una pastilla de diámetro 13 mm y espesor de 1.92 mm. y después se colocan los electrodos y se realizan las medidas en el rango entre 35 y 110 °C, indicado en las figuras C.1, C.2 y C.3 por los símbolos (■); y el otro tipo de medida, indicado mediante los símbolos (○) se realiza siguiendo el procedimiento anterior pero antes de realizar las medidas dieléctricas se coloca el polvo en una estufa durante 24 horas a 50 °C. Luego se hace la pastilla y se vuelve a colocar en la estufa otras 24 horas. A continuación se depositan los electrodos y se realizan las medidas dieléctricas. Estas medidas se han hecho para tres frecuencias: 10^3 , 5×10^3 y 10^4 Hz.

Por ello todas las medidas expuestas, en esta memoria, han sido realizadas utilizando este último procedimiento.

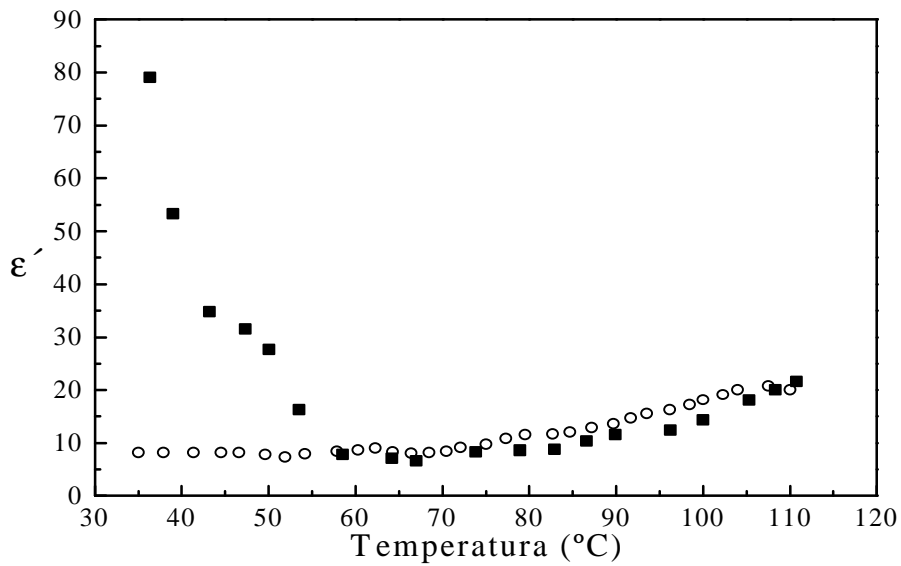


Figura C.1. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a una frecuencia de 10^3 Hz, para dos pastillas de tartrato de calcio dopado con cadmio.

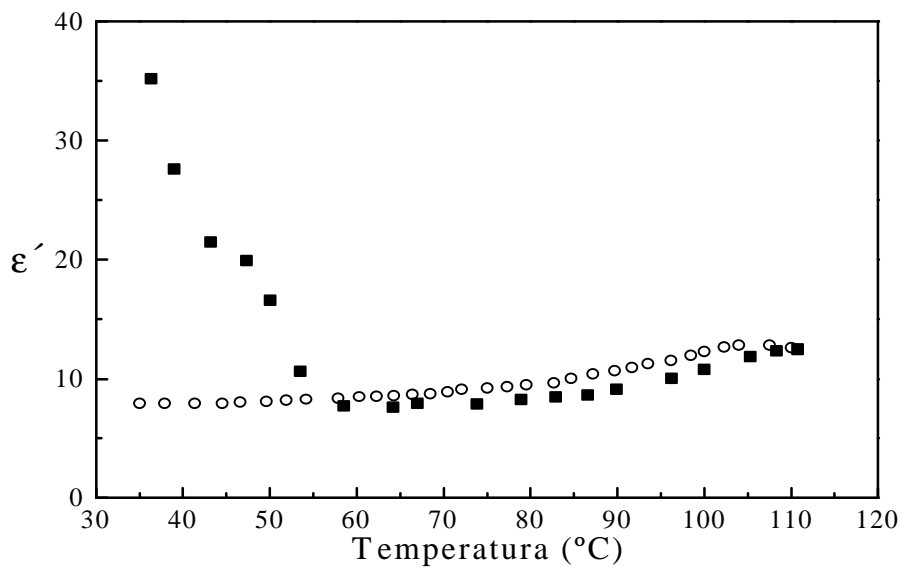


Figura C.2. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a una frecuencia de 5×10^3 Hz, para dos pastillas de tartrato de calcio dopado con cadmio.

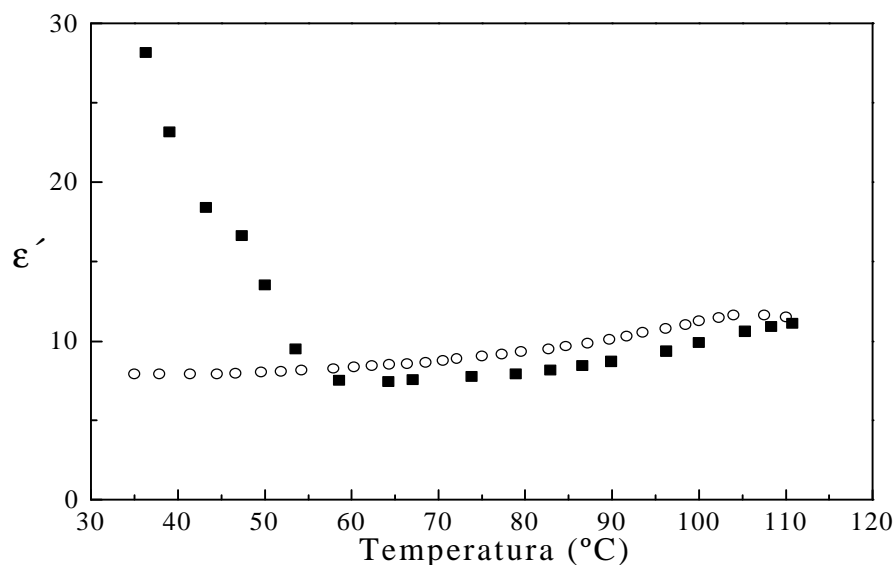


Figura C.3. Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad dieléctrica, a una frecuencia constante de 10^4 Hz, para dos pastillas de tartrato de calcio dopado con cadmio.

Este efecto se manifiesta, también, en las medidas de la conductividad frente a la frecuencia a diferentes temperaturas (ver figura C.4).

Este estudio muestra que la conductividad de este material disminuye al aumentar la temperatura, en nuestro caso hasta $64\text{ }^\circ\text{C}$, lo que nos indica que en ese intervalo de temperatura la conductividad del material está dominada por la humedad. Por encima de esta temperatura, se observa un cambio en la tendencia, aumentando la conductividad a medida que aumenta la temperatura, lo que interpretamos como un proceso lógico en un material débilmente iónico. La humedad, en el interior de la celda, era aproximadamente del 8 %. Esta medida fue realizada con un termo-higrómetro digital.

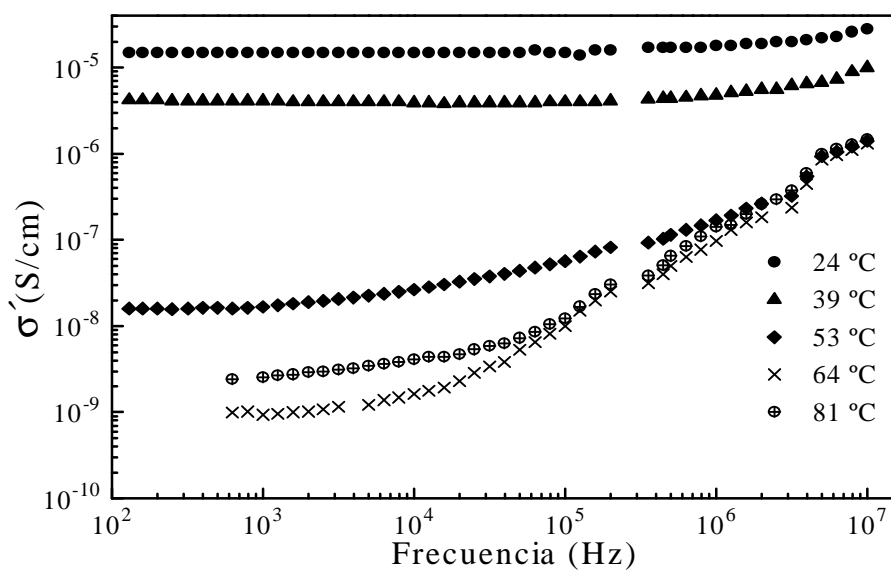


Figura C.4. Dependencia de la parte real de la conductividad de una pastilla de tartrato de calcio dopado con cadmio, sin colocar en estufa.

Las medidas dieléctricas de estos compuestos se realizaron sobre pastillas de diámetro 13 mm. y espesores comprendidos entre 1.5 y 2 mm. Los resultados, presentados, en esta memoria, son los correspondientes a temperaturas a partir de 60 °C, pues en el intervalo entre temperatura ambiente y 60 °C no se detectan variaciones significativas de la permitividad dieléctrica.

ESPECTROS RAMAN DE TARTRATOS DE CALCIO DOPADOS

La espectroscopía Raman es una técnica que nosotros hemos utilizado para determinar la presencia de los diferentes dopantes introducidos en el tartrato de calcio. Todas las medidas se realizaron, sobre muestras en polvo, a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Jobin Yvon T64000 de triple red y un sistema contador de fotones. La fuente de excitación era un laser de Ar^+ operando a 514.5 nm (700 mW). La resolución espectral era de 3cm^{-1} .

Los resultados de la espectroscopía Raman, para cada tartrato de calcio dopado, se han dividido en dos representaciones: de $0\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ y de $320\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente, pues, según la bibliografía, por debajo de 600 cm^{-1} se presentan los estiramientos de ligandos metálicos. En cada gráfica, se ha incluido el espectro correspondiente para el tartrato de calcio puro para comparar con el compuesto dopado correspondiente.

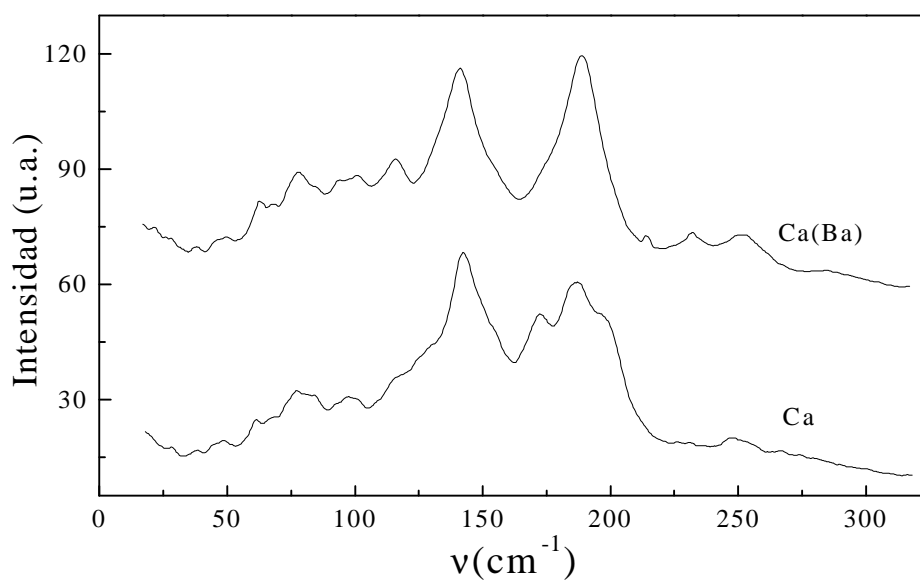


Figura D.1. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con bario en la región de $0 - 320 \text{ cm}^{-1}$.

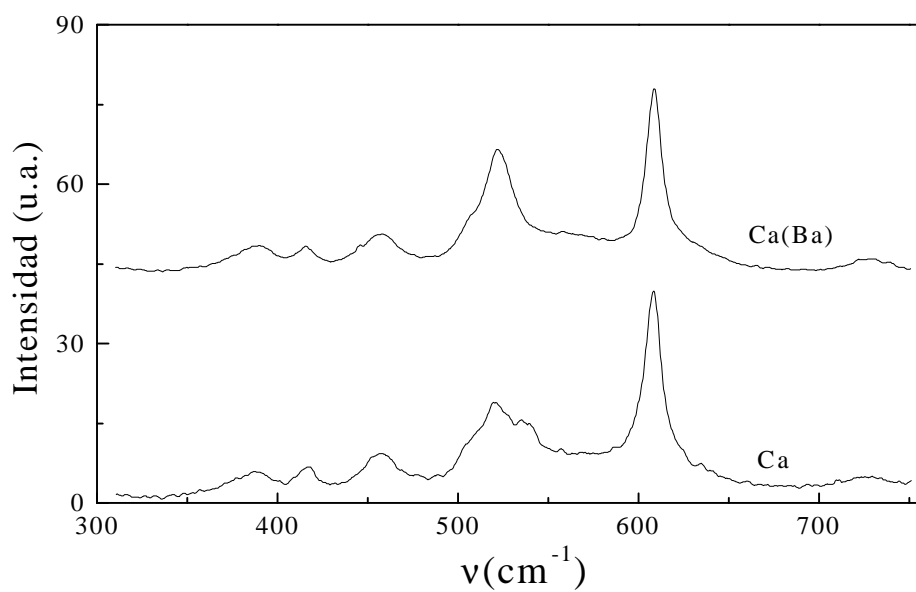


Figura D.2. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con bario en la región de $310 - 750 \text{ cm}^{-1}$.

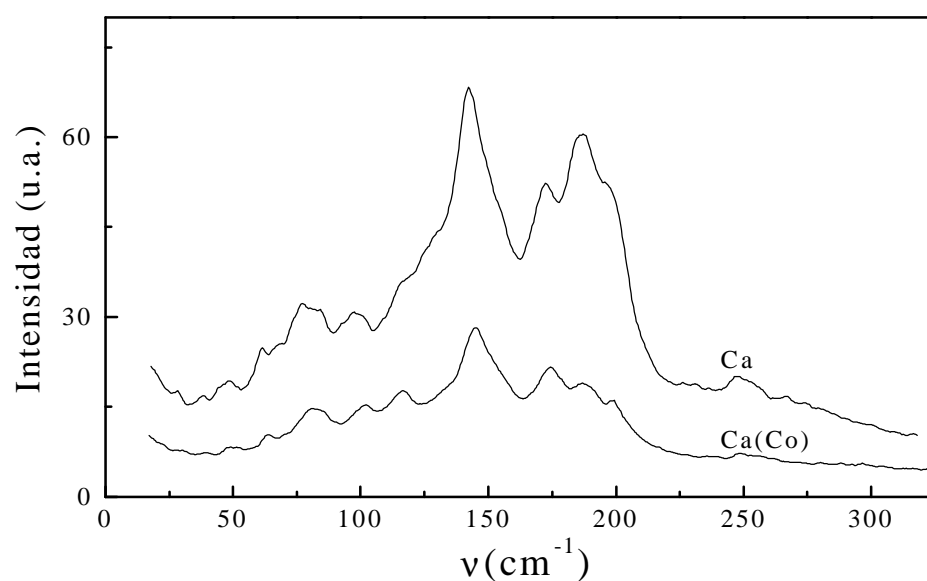


Figura D.3. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con cobalto en la región de $0 - 320 \text{ cm}^{-1}$.

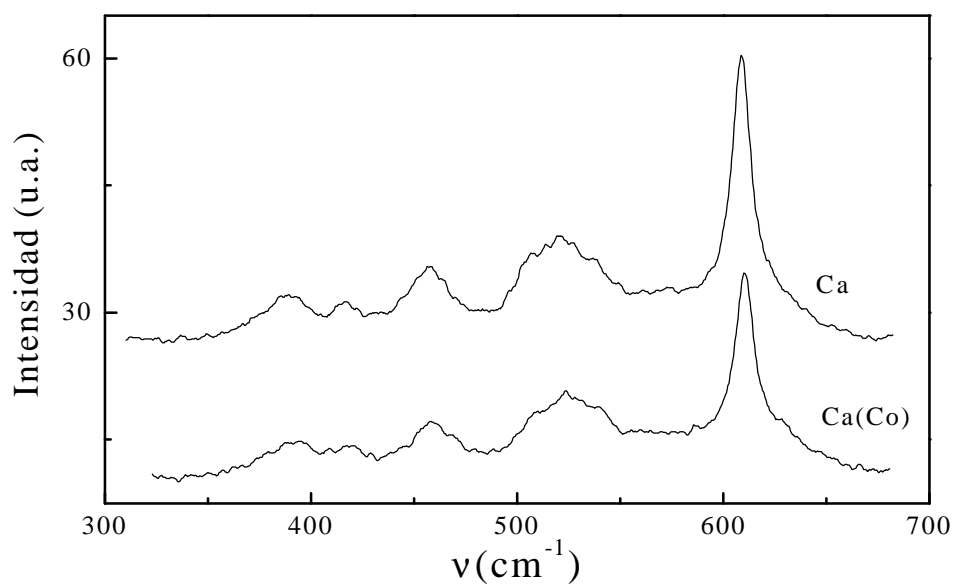


Figura D.4. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con cobalto en la región de $310 - 680 \text{ cm}^{-1}$.

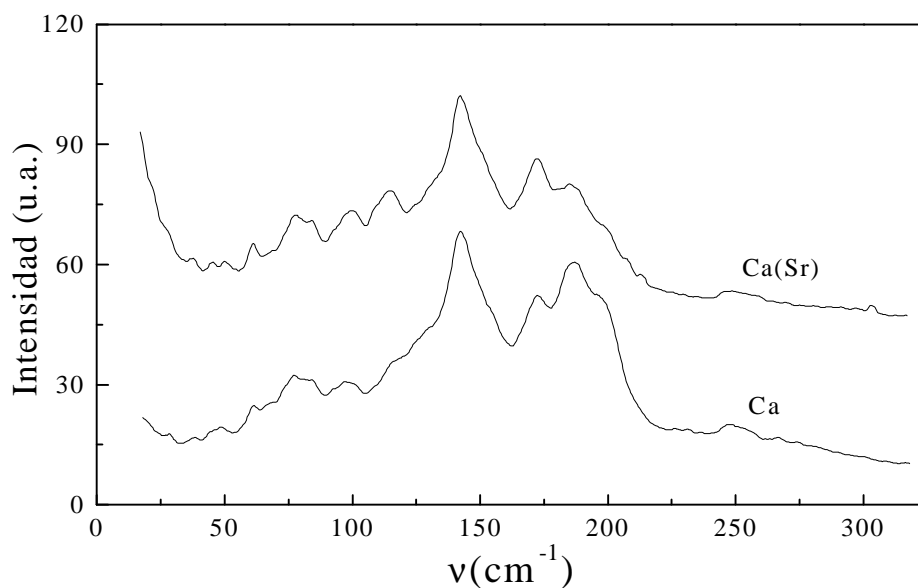


Figura D.5. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con estroncio en la región de $0 - 315 \text{ cm}^{-1}$.

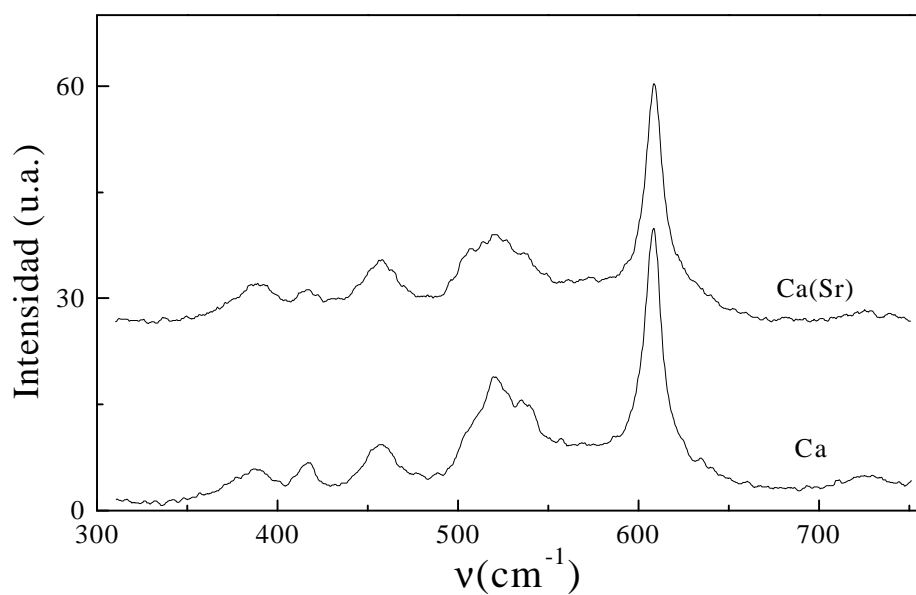


Figura D.6. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con estroncio en la región de $310 - 750 \text{ cm}^{-1}$.

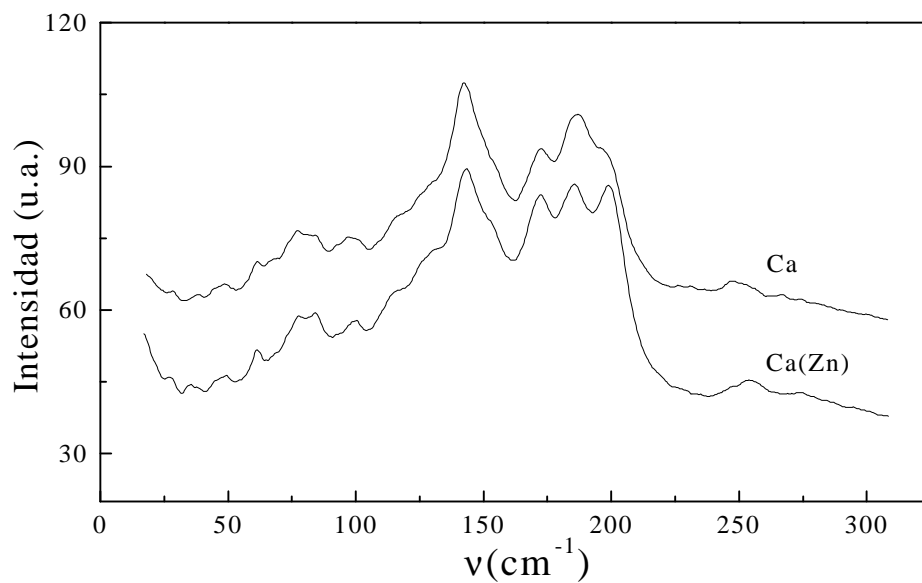


Figura D.7. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con zinc en la región de $0 - 310 \text{ cm}^{-1}$.

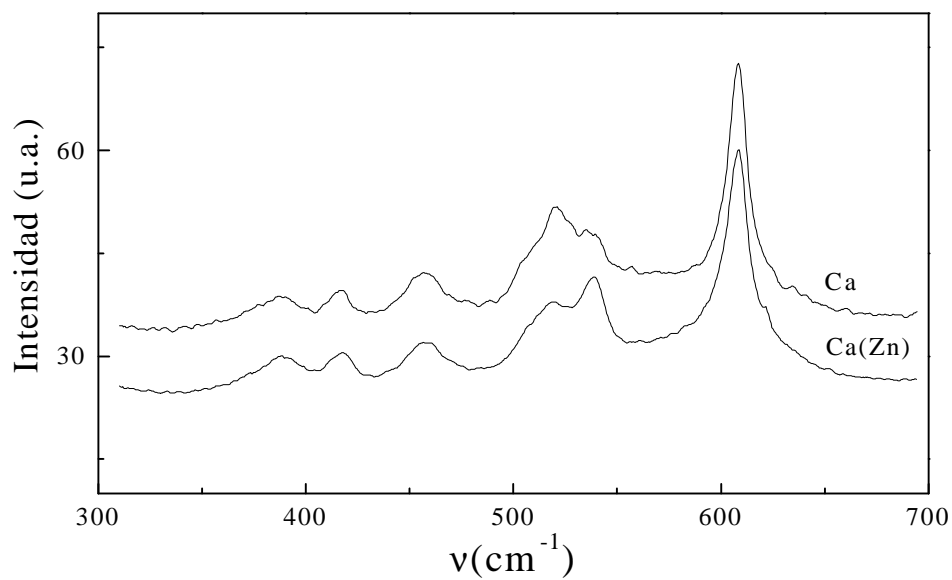


Figura D.8. Espectro Raman para el tartrato de calcio dopado con zinc en la región de $310 - 690 \text{ cm}^{-1}$.