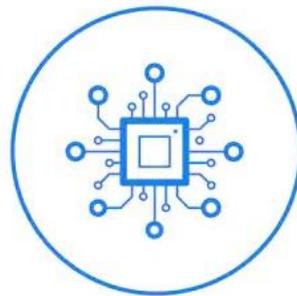




Trabajo de Fin de Grado

Estudio de las propiedades  
eléctricas del sistema molibdato de  
lantano-erbio

Grado en Ingeniería Electrónica,  
Industrial y Automática



Elaborada por:

**Sergio Rodríguez Rodríguez**

Tutores:

Dr. Fernando Rivera López

Dr. Manuel Eulalio Torres Betancort

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Hoja de identificación

Título: Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Autor: Sergio Rodríguez Rodríguez

DNI: 78647631M

Dirección de correo: [alu0100821697@ull.edu.es](mailto:alu0100821697@ull.edu.es)

Universidad de La Laguna

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

Dirección: Camino San Francisco de Paula, 17, 38203 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife

Grado en Ingeniería Electrónica, Industrial y Automática

Curso 2019/2020

17 de abril de 2020

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Resumen

La ferroelectricidad es un fenómeno que cada vez suscita un mayor interés en el desarrollo de nuevas tecnologías, como la fabricación de transistores ferroeléctricos, condensadores, memorias no volátiles, dispositivos ópticos o dispositivos de recolección de energía. Entendemos por ferroelectricidad a la propiedad empírica que presentan algunos materiales cristalinos por la cual presentan una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico externo. Mediante la aplicación de éste, se puede conseguir que los dipolos del material se orienten en la dirección del campo, pudiendo alternar entre dos estados de polarización máxima mediante la variación del campo aplicado. La capacidad de alternancia entre dos estados posibles de polarización es especialmente útil en la fabricación de componentes lógicos.

En el presente TFG se detalla el procedimiento seguido para sintetizar la fase  $\beta'$  ferroeléctrica del molibdato de lantano-erbio por reacción en estado sólido, así como su caracterización eléctrica mediante distintos ensayos. Se sintetizaron primero por separado el molibdato de lantano ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) y el molibdato de erbio ( $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) y se combinaron en distintas proporciones estequiométricas para obtener tres compuestos distintos del molibdato de lantano-erbio ( $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ ) en forma de pastillas. Una vez obtenidos, se llevaron al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la universidad 3 muestras en polvo para comprobar la fase ferroeléctrica mediante la técnica de difracción de rayos X. Se confirmó la fase de los 3 compuestos comparando el difractograma obtenido con el patrón teórico de las bases de datos cristalográficas del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y del Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Una vez confirmada la fase correcta para los 3 compuestos, se procedió a realizar los ensayos para su caracterización eléctrica, comenzando por la medida del ciclo de histéresis. Este ensayo consiste en someter la muestra en forma de pastilla a un campo eléctrico externo con distintas amplitudes y frecuencias a varias temperaturas y medir la polarización inducida en el material. Se obtienen los parámetros de polarización remanente, polarización de saturación, campo eléctrico coercitivo y área del ciclo.

El siguiente ensayo realizado fue la espectroscopía de impedancias. Se somete a la muestra a un voltaje externo con amplitud fija y se hace un barrido en frecuencias, obteniendo una impedancia compleja para cada frecuencia. Esto se repite para distintas temperaturas y se realiza la medida en ascenso y en descenso de esta. De este ensayo obtenemos la permitividad dieléctrica del material y su conductividad eléctrica para las distintas frecuencias y temperaturas. En este análisis se observan las posibles transiciones de fase de los compuestos a ciertas temperaturas.

Por último, se realizó un análisis térmogravimétrico (TG) y una calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permite confirmar los cambios de fase observados anteriormente y complementen las medidas eléctricas.

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Asimismo, se esbozan las posibilidades de estos materiales atendiendo a su carácter de ferroeléctricos impropios, que los hace especialmente útiles para la recolección de energía haciendo uso del efecto piroeléctrico y para aplicaciones ópticas. Son excelentes materiales como medio activo para láseres de estado sólido y destaca su capacidad de recibir luz con una cierta frecuencia y emitir a su vez luz de frecuencia y energía mayores, lo que se conoce como “up-conversion”.

II

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Abstract

Ferroelectricity is a phenomenon that arouses more and more interest in new technologies development, such as ferroelectric transistors production, non volatile memories, capacitors, optical devices or energy harvesting devices. Ferroelectricity is the empirical property exhibit by some crystalline materials, by which these materials show a spontaneous polarization in absence of an external electric field. By apliting this field, the dipoles of the cristal can be oriented in the same direction of the field. It is posible to make the polarization induced in the material alternate between two states of maximum and minimum polarization, which is very usefull to make logical components.

In the present TFG it is detailed the process followed to synthesize the  $\beta'$  ferroelectric phase of the lanthanum-erbium molybdate by solid state reaction, as well as the electric characterization through various trials. First of all, the lanthanum molybdate ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) and the erbium molybdate were synthesized separately. Then, they were combined in 3 different stoichiometric proportions to obtain the 3 compounds of the lanthanum-erbium molybdate:  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  in the form of pellets. Once they were obtained, 3 samples of each compound in the form of powder were taken to the Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI, General Service for Investigation Support), in order to confirm their ferroelectric phases by using the X-ray diffraction technique. These phases were confirmed by comparing the diffractogramms obtained with the theoretical patrons from the data bases Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) and Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Once the correct phase has been confirmed for the 3 compounds, the trials for the electric characterization were conducted. The first one was the hysteresis loop measurement. This trial consists on subjecting the sample of each compound in the form of pellets to an external electric field of different amplitudes and frequencies at various temperaturas and measure the induced polarization in the material. Four distinct parameters are obtained: remanent polarization, saturation polarization, coercitive electric field and loop área.

The next trial made was the impedance spectroscopy. The sample is subjected to an external voltage with a fixed amplitude and a frequency sweep is carried out, so a complex impedance is obtained for each frequency. This process is repeated for diferente temperaturas and the measurement is made with rising and falling temperature. From this trial the electric permitivity and conductivity are obtained for different frequencies and temperaturas In this análisis they are observed posible phase transitions at certain temperatures.

Finally, it was made a thermogravimetric analysis (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) that confirms phase changes appreciated before and complement the electric measurements.

Additionally, the possibilities of the materials are explained attending to their character of improper ferroelectric, which make them specially usefull for energy harvesting

III

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

making use of the pyroelectric effect and for optical applications. They are excellent materials as host materials for solid state lasers and it is remarkable their capacity of receiving light with a certain frequency and then emit light with higher frequency and energy, this property is known as up-conversion.

IV

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Agradecimientos

En primer lugar, quiero presentar mi más sincero agradecimiento a mis tutores del Trabajo de Fin de Grado Fernando Rivera López y Manuel E. Torres Betancort, por darme la oportunidad de trabajar en un laboratorio real y descubrir el mundo de la investigación de materiales, tan interesante y a la vez tan complejo. Por todo lo aprendido sobre los ferroeléctricos y física en general durante el desarrollo de materiales les estoy especialmente agradecido, ya que ha ido mucho más allá de mi formación previa como ingeniero, acabando un trabajo interdisciplinar cuyos distintos campos se complementan entre sí.

Me siento, además, especialmente agradecido a Gerardo que tanto me ha ayudado en el laboratorio, enseñándome esos trucos que solo se consiguen de la experiencia del día a día de trabajo, su ayuda con el software Origin y con la organización de los datos en general que me ha sido especialmente útil a la hora de redactar la memoria. No puedo olvidarme, por supuesto, de agradecer a la profesora Cristina González Silgo del Departamento de Física, que me ha ayudado con la interpretación de los resultados de la difracción de rayos X y a todo el equipo de investigadores y técnicos del Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) del Servicio de Rayos X y el Servicio de Análisis Térmico, ya que sin su labor no habría sido posible el desarrollo de este trabajo.

V

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## ÍNDICE

<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Marco .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Alcance y objetivo del estudio .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Reseña histórica de los ferroeléctricos .....</b>	<b>3</b>
<b>1.4. El molibdato de gadolinio .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5. Aplicaciones .....</b>	<b>8</b>
1.5.1. Láser de estado sólido .....	8
1.5.2. Second harmonic generation (SHG).....	11
1.5.3. Dispersión de Raman estimulada (Raman stimulated scattering o RSD).....	13
1.5.4. Tratamiento fotodinámico del cáncer .....	14
1.5.5. Colectores de energía piroeléctricos .....	15
<b>2. Procedimiento experimental .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Equipos e instrumental utilizado .....</b>	<b>17</b>
2.1.1. Equipamiento para síntesis.....	17
2.1.2. Equipo para caracterización eléctrica .....	22
<b>2.2. Ensayos realizados.....</b>	<b>24</b>
2.2.1. Difracción de rayos X .....	24
2.2.2. Ciclo de histéresis .....	27
2.2.3. Espectroscopía de impedancias.....	30
2.2.4. Análisis térmico.....	32
<b>3. Síntesis .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1. Obtención de los molibdatos de base: <math>\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3</math> y <math>\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3</math> .....</b>	<b>34</b>
3.1.1. Ajuste de la reacción y pesada.....	34
3.1.2. Precalcinación .....	35
3.1.3. Molienda y obtención de pastillas .....	36
3.1.4. Tratamiento térmico.....	37
<b>3.2. Obtención de los materiales de la familia <math>\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3</math> con <math>x=0.75</math>, <math>x=1</math> y <math>x=1.25</math> ..</b>	<b>38</b>
3.2.1. Síntesis del $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ .....	39
3.2.2. Síntesis del $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ .....	40
3.2.3. Síntesis del $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ .....	40
<b>4. Resultados y discusión .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Difracción de rayos X .....</b>	<b>41</b>
4.1.1. Molibdato de erbio y molibdato de lantano .....	41
4.1.2. Molibdato de lantano-erbio .....	42
<b>4.2. Ciclo de histéresis .....</b>	<b>44</b>
<b>4.3. Espectroscopía de impedancias.....</b>	<b>47</b>
4.3.1. Permitividad frente a la temperatura .....	47
4.3.2. Permitividad frente a la frecuencia .....	48

VI

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4.3.3. Conductividad frente a la frecuencia .....	50
4.3.4. Parámetro S frente a la temperatura .....	51
4.3.5. Tangente de pérdidas (tgδ).....	52
<b>4.4. Análisis térmico.....</b>	<b>53</b>
4.4.1. Análisis termogravimétrico (TG) .....	53
4.4.2. Calorímetro diferencial de barrido .....	54
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>56</b>
5.1. Líneas futuras de trabajo .....	57
<b>Conclusions .....</b>	<b>58</b>
Future work lines.....	59
<b>Glosario de términos .....</b>	<b>60</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>64</b>
<b>Anexo I: Cálculos .....</b>	<b>69</b>
Cálculos estequiométricos.....	69
Cálculo de los molibdatos de partida para obtener de 2.5 g de La <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> y de Er <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	73
<b>Anexo II: Hojas de características de los equipos .....</b>	<b>74</b>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estereograma de los 32 grupos de simetría cristalinos.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2. Retratos de (de izquierda a derecha): Peter Debye, Erwin Schrödinger y Joseph Valasek.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3. Primer ciclo de histéresis de la sal de Rochelle publicado por Valasek (1920)..</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Estructura cristalina de la fase <math>\beta'</math> ferroeléctrica del molibdato de gadolinio. Los puntos blancos corresponden con los átomos de gadolinio, los naranjas con los de molibdeno y los rojos con los de oxígeno. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5. Emisión estimulada de dos fotones a partir de un fotón incidente.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6. Esquema del láser de rubí de Maiman: el medio activo lo constituye la barra de rubí que es estimulada ópticamente mediante una lámpara de destello.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7. Esquema energético del funcionamiento de la generación del segundo armónico. Dos fotones con frecuencia <math>\omega</math> inciden sobre el material, emitiendo un fotón con frecuencia <math>2\omega</math>, el doble de energía y coherente con los dos fotones recibidos. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 8. Diagrama energético simplificado de la dispersión de Rayleigh y de Raman. 13</i>	
<i>Figura 9. Esquema del proceso de fototerapia para eliminar células cancerosas. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 10. Circuito general del transductor piroeléctrico.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 11. Mortero de ágata y mazo.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 12. Horno Carbolite HST 12/300 (izquierda) y horno Carbolite STF 15/180 (derecha).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 13. Diagrama del controlador PID.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 14. Gráfica de ejemplo de cómo actúa un controlador PID: la variable a controlar (en azul) tiende hacia la consigna (en verde), experimentando un sobreimpulso en el estado transitorio. Tras el tiempo de establecimiento se llega al régimen permanente en el que existe cierto error de la variable respecto a la consigna. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 15. Prensa hidráulica Atlas™ Specac (izquierda) y molde ICL de 13 mm (derecha). ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 16. Balanza Sartorius Extend ED124S. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 17. Equipo de medida de impedancias: HP 4192A LF Impedance Analyzer. ....</i>	<i>22</i>

VIII

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

*Figura 18. Horno utilizado para calentar la muestra durante el ensayo de espectroscopía de impedancias. .... 23*

*Figura 19. Equipo para medidas de ciclo de histéresis: en la parte derecha de la imagen de abajo hacia arriba se encuentran la unidad principal de control Precisión LC, la interfaz de alto voltaje (HVI) y el amplificador de alto voltaje (HVA). En la parte izquierda de la imagen se puede observar la estufa donde se introdujo la muestra para realizar las medidas a diferentes temperaturas. .... 24*

*Figura 20. Espectro de la radiación electromagnética. .... 25*

*Figura 21. Aplicación de la Ley de Bragg en dos planos paralelos cristalinos. .... 26*

*Figura 22. Difractómetro Panalytical Empyrean. .... 26*

*Figura 23. Ciclo de histéresis ferroeléctrica. .... 27*

*Figura 24. Esquema del circuito eléctrico de medida (a) y representación de la señal triangular aplicada a la muestra (b). .... 28*

*Figura 25. Analizador Térmico Simultáneo SDT650 de TA Instruments (izquierda) y detalle de la termobalanza del analizador térmico (derecha). .... 32*

*Figura 26. Ejemplo de termograma del sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) [57]. En él se representa la pérdida de masa en función de la temperatura, produciéndose la pérdida de moléculas de agua a unas temperaturas concretas, hasta que finalmente se llega al compuesto anhidro (CuSO<sub>4</sub>) en torno a los 623 K. .... 33*

*Figura 27. De izquierda a derecha: óxido de molibdeno, óxido de lantano y óxido de erbio, de la marca Aldrich. .... 35*

*Figura 28. Tratamiento térmico para la precalcificación del óxido de molibdeno. .... 36*

*Figura 29. Detalle del proceso de molienda. .... 36*

*Figura 30. Pastillas de molibdato de lantano (izquierda) y molibdato de erbio (derecha) tras el tratamiento térmico. .... 37*

*Figura 31. Difractograma experimental del molibdato de lantano (rojo) comparada con el patrón de la fase  $\alpha$  (negro). .... 41*

*Figura 32. Difractograma experimental del molibdato de erbio (rojo) comparada con el patrón de la fase  $\gamma$  (negro). .... 42*

*Figura 33. Comparación del patrón de la fase  $\beta'$  ferroeléctrica con los difractogramas experimentales del LaEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (rojo), el La<sub>0.75</sub>Er<sub>1.25</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (naranja) y el La<sub>1.25</sub>Er<sub>0.75</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (verde). .... 43*

IX

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

*Figura 34. Ciclos de histéresis del  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  para un campo máximo aplicado de 7.84 kV/cm (a) y de 25.5 kV/cm (b) a 50 Hz, a diferentes temperaturas comprendidas entre 303 y 413. En la primera se han indicado, además, los parámetros de polarización máxima ( $P_s$ ), polarización remanente ( $P_R$ ) y campo eléctrico coercitivo ( $E_C$ ) para 303 K. .... 44*

*Figura 35. Ciclos de histéresis del  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ , el  $LaEr(MoO_4)_3$  y el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  a temperatura ambiente para 4 voltajes máximos aplicados: 400 V (a), 700 V (b), 1000 V (c) y 1300 V (d). .... 45*

*Figura 36. Dependencia de la polarización remanente (a), polarización máxima (b), campo coercitivo (c) y área del ciclo (d) con el campo aplicado y a temperatura ambiente para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ , el  $LaEr(MoO_4)_3$  y el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . .... 46*

*Figura 37. Parte real de la permitividad eléctrica frente a la temperatura durante la etapa de enfriamiento. El  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ , el  $LaEr(MoO_4)_3$  y el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  se representan con puntos cerrados para la frecuencia de 50 kHz y puntos abiertos para la de 100 kHz. .... 47*

*Figura 38. Parte real de la permitividad representada frente a la temperatura con 3 escalas distintas para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ , el  $LaEr(MoO_4)_3$  y el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ , para la frecuencia de 50 kHz. .... 48*

*Figura 39. Parte real de la permitividad representada frente a la frecuencia para varias temperaturas comprendidas entre 403 y 703 K para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . .... 49*

*Figura 40. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  y varias temperaturas comprendidas entre los 403 y los 733 K. .... 50*

*Figura 41. Ejemplo del ajuste de la conductividad a la ecuación de Jonscher realizado para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  para 5 temperaturas comprendidas entre los 313 y los 673 K. .... 51*

*Figura 42. Parámetro S en función de la temperatura para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . .... 52*

*Figura 43. Tangente de pérdidas representada frente a la temperatura para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . Se ha indicado con flechas las zonas de posible transición de fase. .... 53*

X

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Figura 44. Termograma del  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . Se representa la pérdida de masa en porcentaje respecto al aumento de la temperatura.

..... 54

Figura 45. Curva de flujo calorífico respecto a la temperatura para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ ..... 55

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades necesarias de los óxidos de partida ( $La_2O_3$  y  $Er_2O_3$ ) para obtener 1 g de  $La_2(MoO_4)_3$  y 1 g de  $Er_2(MoO_4)_3$ ..... 34

Tabla 2. Cantidades necesarias de los molibdatos de partida para obtener 0.5 g de molibdato de lantano-erbio en sus 3 proporciones..... 38

Tabla 3. Descripción de los 2 procedimientos escogidos para la síntesis del molibdato de lantano-erbio,  $La_xEr_{(2-x)}(MoO_4)_3$ ..... 39

XI

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

*En este apartado se explica el marco teórico sobre el que se asienta este trabajo: se pone en contexto el concepto de materiales ferroeléctricos, sus propiedades, su interés como materiales de investigación y la diferencia entre ferroeléctricos propios e impropios. A continuación, se indica el alcance y los objetivos planteados y se presenta una breve reseña histórica sobre los ferroeléctricos, así como una descripción del compuesto básico de la familia de molibdatos de tierras raras: el molibdato de gadolinio. Finalmente, se plantean varias posibles aplicaciones que pueden tener este tipo de compuestos.*

### 1.1. Marco

La ferroelectricidad es la propiedad que poseen algunas clases cristalinas polares por la cual pueden exhibir una polarización (acumulación de cargas eléctricas de signo opuesto sobre las caras opuestas del cristal) en ausencia de campo eléctrico externo (E). Para entender mejor el origen de esta propiedad, y su especial interés en muchas aplicaciones, es necesario hacer una introducción a varios conceptos.

La física de la materia condensada es la parte de la física que estudia las fases macroscópicas de la materia y sus propiedades [1,2]; dentro de ésta, la física del estado sólido se encarga de estudiar las propiedades físicas de los materiales en estado sólido. Dentro de los sólidos podemos distinguir entre materiales amorfos o no cristalinos y materiales cristalinos. Los primeros tienen sus átomos, iones o moléculas distribuidos de manera aleatoria mientras que los cristalinos presentan estructura cristalina, esto es, sus átomos, iones o moléculas se encuentran ordenados según un patrón que recibe el nombre de red cristalina [3].

En una red cristalina, se entiende la celda unidad -también conocida como celda primitiva o celda de Weigner-Seitz- como la menor subdivisión geométrica que conserva las características del conjunto y a partir de la cual se puede reconstruir toda la red mediante operaciones de traslación [4,5]. Reciben el nombre de Redes de Bravais los distintos tipos de disposiciones internas de la celda unidad, es decir, las distintas formas en que pueden aparecer distribuidos reticularmente sus átomos o iones. En 3 dimensiones se distinguen por conveniencia 7 tipos de sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, trigonal, monoclinico y triclínico, dentro de los cuales hay una o varias redes de Bravais. Se distinguen 14 redes distintas que son 14 modos de traslación de la celda unidad para formar la red cristalina. La red cristalina se puede repetir sobre sí misma, además de por traslación, por rotación siguiendo ejes de simetría y manteniendo un punto siempre invariante. La cristalografía macroscópica distingue 32 maneras de hacer esto, conformando 32 clases cristalinas o grupos

1

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

1. Introducción

puntuales distintos (Figura 1). De estos 32 grupos hay 11 de ellos que son centrosimétricos y se conocen como grupos de Laue [6,7].

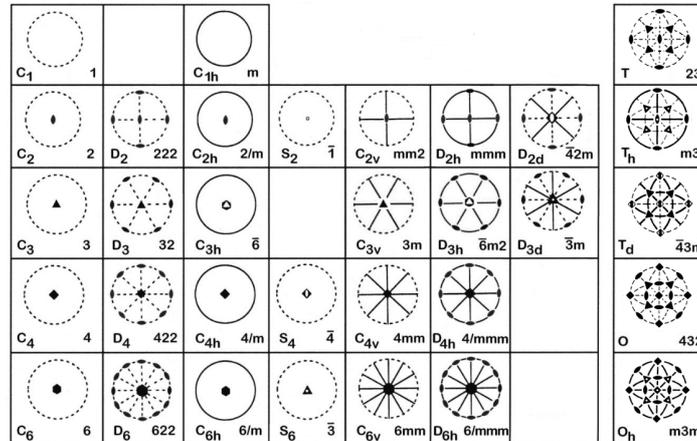


Figura 1. Estereograma de los 32 grupos de simetría cristalinos [8].

Los 21 grupos restantes no poseen centro de simetría, por lo que al ser sometidos a un esfuerzo mecánico de compresión o extensión se produce una disociación de las cargas eléctricas, con la consiguiente aparición de dipolos eléctricos que se acumulan en las caras del cristal y generando una polarización [9]. Además, si se aplica un campo eléctrico externo entre las caras del cristal, éste sufrirá una deformación mecánica equivalente [10]. Esta propiedad se conoce como piezoelectricidad y está presente en 20 de los citados 21 grupos puntuales no centrosimétricos. De estas 20 clases, 10 de ellas presentan dipolos eléctricos en el interior de la celda unidad, por lo que poseen polarización instantánea y son conocidas como clases polares.

Los cristales pertenecientes a estas 10 clases polares, además de piezoeléctricos, presentan la propiedad de la piroelectricidad, esto es, el cristal sufre una polarización eléctrica (acumulación de carga sobre su superficie) cuando es sometido a una variación de temperatura. Tanto el efecto piezoeléctrico como el piroeléctrico son usados para el desarrollo de multitud de aplicaciones.

Existen 10 clases cristalinas polares, algunas de las cuales tienen la propiedad ferroeléctrica, por la cual presentan una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico externo. Un material ferroeléctrico está constituido por múltiples regiones llamadas dominios, que son grupos de átomos con la misma orientación respecto al campo eléctrico, esto es, se polarizan de la misma manera. Cuando se aplica un campo eléctrico externo, los dominios tienden a alinearse en la misma dirección del campo; cuanto más intenso es este, más dominios quedan orientados en su misma dirección, hasta llegar al estado de polarización de saturación, en el que todos los dominios del material ferroeléctrico quedan alineados en la dirección del campo eléctrico aplicado. Lo que caracteriza a la ferroelectricidad, además de poder presentar una polarización espontánea en ausencia de campo externo es que, al dejar de aplicar el campo eléctrico

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

externo al material, la polarización no vuelve a su valor original, sino que mantiene buena parte de la inducida por el campo, lo que se conoce como polarización remanente. La condición de ferroeléctrico no se puede deducir atendiendo a la simetría, sino que tiene que comprobarse de manera empírica [11].

Un cristal ferroeléctrico solo presenta dicha propiedad en su fase ferroeléctrica, por debajo de la llamada temperatura de Curie y a partir de la cual desaparece la ferroelectricidad y se encuentra la fase paraeléctrica. Se denomina parámetro de orden a aquel que es indicador del cambio de fase y atendiendo a dicho parámetro los ferroeléctricos pueden ser clasificados en propios e impropios. Para los primeros, su parámetro de orden es la polarización espontánea, ya que es mayor que cero durante la fase ferroeléctrica e igual a cero en la paraeléctrica (titanato de bario, titanato zirconato de plomo). Para los ferroeléctricos impropios, en cambio, la polarización constituye un parámetro de segundo orden derivado del parámetro de primer orden que puede ser muy diverso. Los ferroeléctricos sintetizados y estudiados en el presente trabajo, el molibdato de lantano-erbio en distintas proporciones, pertenecen a la categoría de ferroeléctricos impropios [12].

## 1.2. Alcance y objetivo del estudio

El presente trabajo comprende, en primer lugar, la síntesis de los molibdatos de lantano y erbio ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) a partir de los óxidos iniciales ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ ) y la posterior síntesis de la fase  $\beta'$  ferroeléctrica del molibdato de lantano-erbio ( $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$  con  $x=0.75, 1$  y  $1.25$ ), detallado en el apartado **3. Síntesis**.

Además de la síntesis, el estudio comprende también el análisis de fase mediante la técnica de difracción de rayos X y los ensayos de medida de ciclo de histéresis, espectroscopía de impedancias y análisis térmico (TG y DSC). Se plantean distintas aplicaciones para las que podrían valer los compuestos sintetizados, dejando abierta la posibilidad futura de realizar un prototipo para alguna de estas aplicaciones.

## 1.3. Reseña histórica de los ferroeléctricos

En el libro de *Lüker (2010)* [13] se hace una excelente reseña de la historia de los materiales ferroeléctricos. En 1665 el farmacéutico francés Elie Seignette sintetizó por primera vez el compuesto conocido como Sal de Rochelle ( $\text{NaK C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con fines puramente médicos, a la que llamó "sel polychreste" que deriva del griego y significa "sal con muchas utilidades". En 1824 David Brewster observó el fenómeno de la piroelectricidad en varios cristales entre los que se incluía la Sal de Rochelle. En 1880 los hermanos Pierre and Paul-Jacques Curie realizaron varios estudios que demostraron de

3

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

manera inequívoca el efecto piezoeléctrico en la Sal de Rochelle, así como en otros cristales. En 1899 Thomas Edison comercializó su fonógrafo que funcionaba haciendo uso de este efecto.

Durante el desarrollo de la Primera Guerra Mundial (1914-1918) surgió el interés por estos materiales con alto coeficiente piezoeléctrico. Los científicos A.M. Nicholson en Estados Unidos y Paul Langevin en Francia comenzaron a desarrollar de manera independiente un sistema de detección submarina ultrasónico haciendo uso de transductores de cuarzo. Tras finalizar la guerra consiguieron su objetivo de medir distancias submarinas midiendo el tiempo de retorno de una señal acústica o “ping” emitida por estos transductores, la primera versión de lo que hoy se conoce como sónar.

En 1912 el físico teórico Peter Debye (Figura 2) de la Universidad de Zürich desarrolló una teoría por la cual explicaba el fenómeno de la piezoelectricidad atribuyendo un momento dipolar eléctrico a cierta clase de moléculas, de forma análoga a lo que ocurre con el momento magnético de los átomos en los materiales paramagnéticos. Definió una temperatura  $T_k$ , equivalente a la temperatura de Curie en el caso paramagnético, por debajo de la cual el material podía exhibir una polarización incluso en ausencia de campo eléctrico. Avanzando en los estudios de Debye, Erwin Schrödinger (Figura 2) en la Universidad de Viena especuló que cualquier material podía volverse “ferroelektrisch” a una temperatura suficientemente baja, siendo el primero en usar el término ferroeléctrico en 1912.



Figura 2. Retratos de (de izquierda a derecha): Peter Debye, Erwin Schrödinger y Joseph Valasek [14,15,16].

A quien se atribuye la primera demostración de la ferroelectricidad es al físico Joseph Valasek (Figura 2) en la Universidad de Minnesota, quien estudió en profundidad el paralelismo entre el ya entonces conocido fenómeno del ferromagnetismo y las propiedades dieléctricas de la Sal de Rochelle. En 1920 presentó su trabajo “Piezoelectric and allied Phenomena in Rochelle salt” [17] en el que establece que el estar polarizada es el estado natural de la Sal de Rochelle y donde se publica por primera vez el dibujo de un ciclo de histéresis ferroeléctrico (Figura 3).

4

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

Este estudio sentó un precedente en cuanto a lo que se entendía por ferroelectricidad, y científicos de todo el mundo comenzaron a preguntarse si existirían otros materiales a parte de la Sal de Rochelle que poseyeran esta propiedad.

El físico suizo Paul Scherrer creía que el fenómeno ferroeléctrico era atribuible a las moléculas de agua de los compuestos. Junto con su estudiante Georg Busch estudiaron las constantes dieléctricas de varias sales de potasio, observando un valor especialmente alto en la sal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , lo cual concordaba con la idea de Busch de que la ferroelectricidad debía ser producida por los átomos libres de hidrógeno. En 1935 demostraron que la mencionada sal era ferroeléctrica, con una temperatura crítica de 123 K. Siguiendo con la hipótesis de Busch acerca de las uniones del hidrógeno, el físico estadounidense John C. Slater dio en 1941 la primera teoría molecular de la ferroelectricidad basada en este modelo.

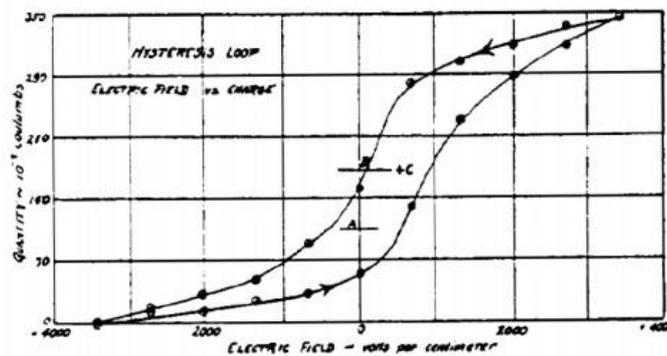


Figura 3. Primer ciclo de histéresis de la sal de Rochelle publicado por Valasek (1920) [17].

Durante la Segunda Guerra Mundial surgió de nuevo el interés por los materiales ferroeléctricos para fabricar aparatos de detección submarina y otros usos militares. En 1942 y 1944 se descubrió en Estados Unidos y en Rusia y Japón, respectivamente, la primera perovskita sintetizada por el hombre: el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). En 1945 en Estados Unidos y 1946 en Rusia se demostró la propiedad ferroeléctrica de este material, descartando la idea de Busch de que un material solo podía ser ferroeléctrico si poseía las uniones de hidrógeno. En 1950 se desarrolló la teoría Landau-Devonshire-Ginzberg (LDGT), basándose en las propiedades térmicas, estructurales y electromecánicas del titanato de bario.

Las perovskitas son un tipo de materiales cristalinos cuya estructura atómica sigue la del titanato de calcio  $\text{Ca}_2\text{TiO}_3$ , con el oxígeno dispuesto en el centro de las caras. Dentro de este grupo, se encuentran una buena cantidad de ferroeléctricos como el titanato de bario, del que ya se ha hablado. Si se dopa este compuesto con titanato de estroncio se obtiene el titanato de bario-estroncio ( $\text{SrBaTiO}_3$  o BST), también ferroeléctrico. Otras

5

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

perovskitas ampliamente usadas son las del sistema titanato zirconato de plomo,  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  o PZT, que paulatinamente han ido sustituyendo al titanato de bario en muchas aplicaciones; aunque la tendencia actual es a reducir lo máximo posible el uso del plomo, al ser un material altamente tóxico y contaminante.

### 1.4. El molibdato de gadolinio

En la naturaleza se encuentra un mineral llamada scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) cuyo principal uso es la obtención de wolframio, aunque también es esa estructura de tipo scheelita la que rige dos grupos de compuestos: los wolframatos y los molibdatos. En este trabajo, se han sintetizado varios molibdatos de tierras raras que siguen esta estructura con la fórmula  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ , correspondiendo RE a cualquier tierra rara [18].

Los molibdatos de tierras raras presentan polimorfismo, dependiendo de las condiciones de síntesis y del tamaño del catión de la tierra rara en concreto, cristalizan en una determinada fase u otra. No todas las fases presentan ferroelectricidad, que es básicamente, el fenómeno a estudiar en este trabajo, por lo que se usa la técnica de difracción de rayos X para comprobar que se ha obtenido la fase correcta. Los molibdatos pueden presentar 3 fases: la fase con estructura tipo scheelita modulada (fase  $\alpha$ ), la fase  $\beta'$  ferroeléctrica y la fase  $\gamma$ , pero solo la  $\beta'$  presenta ferroelectricidad [19,20,21]. Como se explicará más adelante, en este trabajo se optó por sintetizar primero por separado el molibdato de lantano y el de erbio y luego sintetizar el molibdato de lantano-erbio, combinando los dos primeros en distintas proporciones. Un detalle importante es que, por separado, se obtiene la fase  $\alpha$  para el lantano y la fase  $\gamma$  para el erbio, que no son ferroeléctricos; pero al combinarlos y realizarles el tratamiento térmico adecuado, se consigue finalmente la fase  $\beta'$  ferroeléctrica del molibdato de lantano-erbio. Todo este proceso se detalla en el apartado **3. Síntesis**.

Como se ha comentado anteriormente, estos son ferroeléctricos impropios, que suelen presentar polarizaciones y valores de permitividad dieléctrica relativamente bajos si se comparan con los de ferroeléctricos propios típicamente usados como el  $\text{BaTiO}_3$ . Por este motivo, no son adecuados para muchas de las aplicaciones típicas de los ferroeléctricos, como la fabricación de transistores y memorias ferroeléctricas (los valores obtenidos en los ensayos se encuentran ampliamente detallados en el apartado **4. Resultados y discusión**). Sin embargo, los molibdatos de tierras raras presentan otras propiedades muy interesantes, como una alta eficiencia de conversión energética, alta conductividad y estabilidad térmicas y buenas propiedades ópticas.

El molibdato de gadolinio ( $\beta'$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) es, como se ha comentado, el compuesto base de la estructura con fase  $\beta'$  ferroeléctrica, sintetizado por primera vez por *Borchardt et al. (1968)* [22]. La estructura de la celda unidad del molibdato de gadolinio se muestra en la Fig. 4, donde los puntos blancos representan los átomos de gadolinio, los de color naranja, los átomos de molibdeno y los de color rojo corresponden a los átomos de oxígeno. La figura muestra cómo se construye la red cristalina a partir de una

6

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

1. Introducción

celda unidad formada por la unión de dos cationes de gadolinio ( $Gd^{3+}$ ) con tres iones molibdato ( $MoO_4$ )<sup>2-</sup>. En esta estructura, es posible sustituir los cationes de gadolinio por cationes de otras tierras raras (lantano, erbio, europio o itrio, por ejemplo) y obtener otros compuestos que presentan la fase  $\beta'$  y, por tanto, son materiales ferroeléctricos.

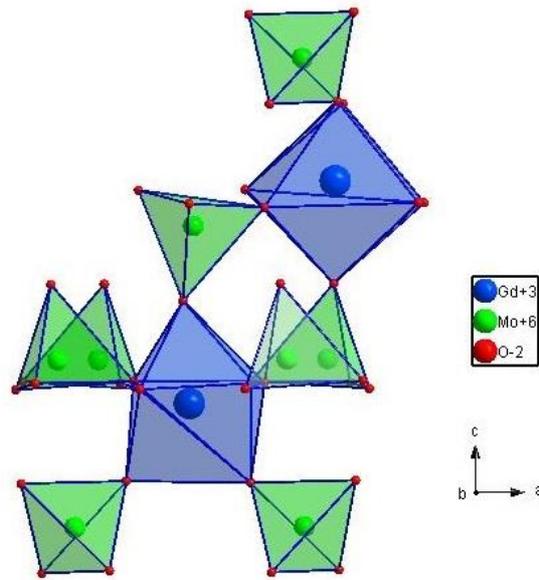


Figura 4. Estructura cristalina de la fase  $\beta'$  ferroeléctrica del molibdato de gadolinio. Los puntos azules corresponden con los átomos de gadolinio, los verdes con los de molibdeno y los rojos con los de oxígeno.

Se comprobó el excelente desempeño del molibdato de gadolinio como dispositivo óptico doblador de frecuencia para láser (Kojima et al. 1978) [23]. La propiedad de conversión de radiación infrarroja al espectro visible fue estudiada para el  $LaEr(MoO_4)_3$  por Bubb et al. (2005) [24]. En la tesis de C. Guzmán Afonso (2015) [18] se llevó a cabo un estudio en profundidad de los molibdatos de tierras raras y sus propiedades. La transición de fase del molibdato de lantano-erbio ha sido estudiada por Hernández Suárez et al. (2013) [25]. Recientemente, se ha comprobado la eficiencia del  $(Ca_{0.84}Sr_{0.16})_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  como convertor de energía piroeléctrico (Wakamatsu et al. 2017) [26]. Se pasa a continuación, a hacer un análisis de las aplicaciones más prometedoras para este tipo de compuestos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1.5. Aplicaciones

Dado el carácter de ferroeléctricos impropios de los molibdatos sintetizados en este trabajo, estos presentan valores de polarización relativamente bajos en relación con los que muestran los ferroeléctricos propios típicos, como el titanato de bario o el titanato zirconato de plomo (PZT). Por ello, a la hora de desarrollar aplicaciones como las memorias ferroeléctricas, su rendimiento es muy pobre. En una memoria ferroeléctrica se usa la capacidad del material de alternar entre dos estados de polarización opuestos ( $P_R$  y  $-P_R$ ) para reflejar los dos estados posibles de un bit (1 y 0). Además, se han llegado a implementar memorias ferroeléctricas multinivel, que son capaces de distinguir entre más de dos estados de polarización para almacenar más de un bit en el mismo espacio que emplearía una memoria normal para un solo bit [27]. Por tanto, altos niveles de polarización son los idóneos para desarrollar este tipo de memorias, valores que quedan muy lejos de los alcanzados por el molibdato de lantano-erbio (detallado en el apartado **4. Resultados y discusión**).

Por esta razón, el interés práctico de los compuestos bajo estudio recae principalmente en sus propiedades ópticas, así como para una posible aplicación como colector de energía basado en el efecto piroeléctrico. A. A. Kaminskii et al. (1997) [28] estudiaron en profundidad el potencial del molibdato de gadolinio como medio activo para láseres de estado sólido, así como su capacidad de realizar la conversión de radiación electromagnética de una frecuencia dada a otra distinta y de mayor energía (up-conversion). Esta conversión se lleva a cabo mediante dos mecanismos: la dispersión estimulada de Raman y la generación del segundo armónico. A continuación, se pasa a dar una breve explicación acerca de la aplicación láser y de las posibles aplicaciones basadas en la conversión de la frecuencia de la luz. Finalmente, se da un esquema del funcionamiento de un posible conversor de energía piroeléctrico.

### 1.5.1. Láser de estado sólido

Un láser es un dispositivo capaz de generar un haz de luz coherente en el tiempo (en un rango espectral muy estrecho) y en el espacio (concentrado en un pequeño punto, aunque recorra grandes distancias) aprovechando el efecto de la emisión inducida o estimulada. El acrónimo LASER hace referencia precisamente a esto: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation o amplificación de luz por emisión estimulada de radiación.

El principio fundamental de funcionamiento de la tecnología láser es, como se ha dicho, el fenómeno de la mecánica cuántica conocido como emisión estimulada. Dicho principio fue enunciado por primera vez por Albert Einstein en 1917 y consiste en la emisión de fotones por parte de ciertos átomos cuando son estimulados o se hace incidir sobre ellos radiación. Los átomos son capaces de emitir fotones de manera natural, lo que se conoce como emisión espontánea, cuando alguno de sus electrones pasa de un

## 1. Introducción

nivel energético alto a uno más bajo. Por el principio de conservación de la energía, dicho electrón libera la cantidad de energía correspondiente a la diferencia entre los dos niveles energéticos implicados en forma de un fotón. Del mismo modo, si un electrón situado en un nivel energético alto es estimulado por un fotón con la energía correspondiente a la diferencia entre ese nivel y el inferior, el electrón salta a ese nivel inferior, liberando un fotón idéntico al que ha inducido el cambio de nivel del electrón. Este fenómeno es lo que se conoce como emisión estimulada o inducida [29].

Para poder amplificar la luz en un láser es necesario que por cada fotón incidente se emitan dos fotones idénticos, que además están en fase y permiten que el haz de luz generado sea coherente. Para que se de este fenómeno, el material o medio activo debe poseer más electrones en los niveles superiores de energía que en los inferiores, lo que se conoce como inversión de población. Los materiales ideales como medio activo para láseres son aquellos capaces de mantener un nivel electrónico alto tras un bombeo adecuado (eléctrico u óptico) durante un tiempo relativamente largo (estado metaestable), antes de que los electrones salten a un nivel energético inferior por emisión espontánea. En la Figura 5 se aprecia el funcionamiento de la emisión estimulada a nivel atómico para la emisión de dos fotones idénticos a partir de uno incidente: un electrón en un nivel energético alto ( $E_2$ ) recibe un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre el nivel del electrón y el inmediatamente inferior ( $E_1$ ). El electrón salta a este último y emite un fotón con la misma energía y, por tanto, misma frecuencia que el fotón incidente, dispersando por tanto dos fotones, el recibido y el emitido por el cambio energético del electrón.

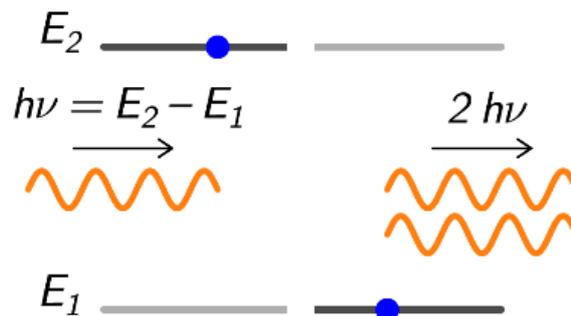


Figura 5. Emisión estimulada de dos fotones a partir de un fotón incidente [29].

En 1953, Charles H. Townes, James P. Gordon y Herbert J. Zeiger construyeron el primer prototipo de lo que se considere el antecesor del láser: el máser. Dicho dispositivo funciona con el principio de la emisión estimulada explicada anteriormente, pero emitiendo un haz coherente de microondas. Este trabajo le valió a Townes el Premio Nobel de física en 1964 junto a los soviéticos Nikolái Bázov y Aleksandr Prójorov, que habían conseguido desarrollar un máser que emitía un haz de microondas continuo unos años antes [30].

9

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

El primer prototipo efectivo de láser fue construido en 1960 por Theodore Maiman, usando como medio activo un cristal de rubí. El medio activo, como se ha comentado, es el material cuyos electrones son excitados a un nivel energético superior para luego aprovechar la emisión estimulada de radiación. La idea es crear una cavidad óptica resonante entre dos espejos, uno con una reflectividad cercana al 100%, de manera que refleje casi la totalidad de luz incidente, y otro con una reflectividad algo menor. En la cavidad se coloca el medio activo, que puede ser sólido, líquido, gaseoso o semiconductor (en el caso de láser de Maiman un sólido, un cristal de rubí) y es estimulado óptica o eléctricamente, lo que se conoce habitualmente como bombeo o “pumping”. En el láser de Maiman, el estímulo se realiza mediante una lámpara de destello de neón, elevando los electrones a un nivel superior de energía. Cuando alguno de estos electrones pierde su estado de excitación, regresa al nivel energético inferior liberando un fotón con la cantidad de energía equivalente a la diferencia entre los dos niveles. Estos primeros fotones liberados chocan contra otros electrones excitados del rubí y rebotan dentro de la cavidad resonante gracias a los espejos, produciendo un efecto en cascada que libera cada vez más y más fotones que a su vez rebotan dentro de la cavidad. Finalmente, cuando la luz amplificada es lo suficientemente intensa, es capaz de atravesar el espejo de menor reflectancia, creando un haz de luz coherente a la salida. La luz coherente viaja siempre en una misma dirección sin perder apenas intensidad con la distancia. Esto es debido a que todos los fotones generados tienen la misma energía y la misma frecuencia, como se ha explicado anteriormente, por lo que están en fase y se suman unos con otros en la misma dirección [29]. En la Figura 6 se ilustra el funcionamiento básico del láser de rubí de Maiman.

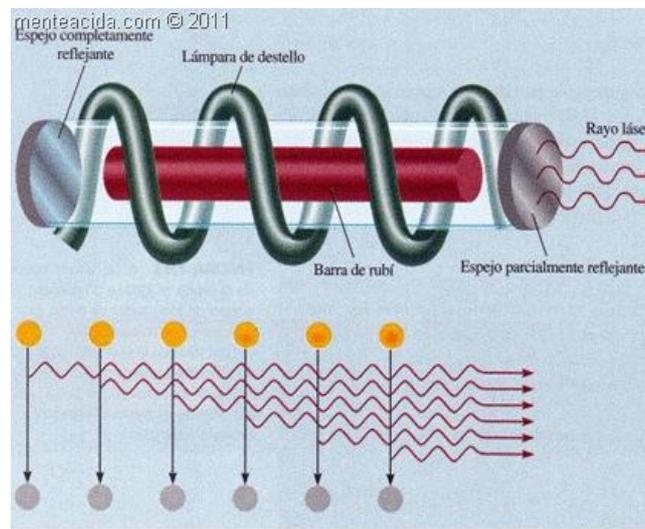


Figura 6. Esquema del láser de rubí de Maiman: el medio activo lo constituye la barra de rubí que es estimulada ópticamente mediante una lámpara de destello [31].

Sergio Rodríguez Rodríguez

10

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

Como medio activo se pueden emplear distintos materiales y atendiendo a este criterio los láseres se pueden clasificar en láser de gas, láser semiconductor y láser de estado sólido. Un láser de estado sólido es aquel que usa como medio activo un sólido cristalino o vítreo, como el cristal de rubí utilizado en el láser de Maiman explicado anteriormente. Aunque los láseres de semiconductores también usan un sólido como medio activo, se suelen clasificar en una categoría distinta debido a la naturaleza del bombeo (eléctrico para los semiconductores y óptico para los de estado sólido) y las aplicaciones a las que se los destina.

El medio activo en un láser de estado sólido es un material cristalino o vítreo huésped o "host material" generalmente dopados con tierras raras, tales como erbio, iterbio, neodimio o europio. Las tierras raras tienen especial interés para esta aplicación debido a que la energía necesaria para excitar los electrones a un nivel energético superior es relativamente baja y así no se requiere gran potencia de bombeo [32]. El bombeo puede realizarse mediante lámparas de destello como las que usa el láser de rubí o mediante otro láser de menor potencia, generalmente semiconductor. La potencia suministrada en el bombeo siempre es mayor a la potencia obtenida a la salida del láser, debido a las numerosas pérdidas que se producen dentro de la cavidad, especialmente en forma de calor. Por ello, la eficiencia del láser es una de sus parámetros más importantes e interesa desarrollar materiales que optimicen la conversión energética.

El láser de estado sólido más común es el de neodimio, material usado como dopante en diferentes cristales como el granate de itrio y aluminio (YAG), el fluoruro de itrio y litio (YLiF<sub>4</sub> o simplemente YLF), medios basados en óxido de wolframio o cristales de zafiro dopados con titanio [33]. Dentro de esta categoría de cristales para láser se perfilan como muy prometedores los compuestos molibdatos dopados con tierras raras. A. A. Kaminskii et al. (1997) han estudiado el potencial del molibdato de gadolinio ferroeléctrico como medio doblador de frecuencia para láser de estado sólido, llegando a mostrar una eficiencia de conversión energética del 70 % y pudiendo emitir a 1060 nm y 1070 nm (infrarrojo) al ser dopado con neodimio. Asimismo, el cristal es capaz de realizar la emisión de Raman estimulada y la generación de segundo armónico (ambos fenómenos de encuentran explicados en otros apartados de esta misma sección), permitiendo sintonizar la salida del láser a longitudes de onda correspondientes a todo el espectro visible (de 487 a 790 nm) [34].

Se pasa a explicar a continuación la capacidad de este tipo de materiales de aumentar la frecuencia de la luz recibida mediante dos mecanismos: la generación del segundo armónico y la dispersión estimulada de Raman.

### 1.5.2. Second harmonic generation (SHG)

La generación del segundo armónico (Second Harmonic Generation o SHG) es un fenómeno óptico no lineal en el que dos fotones con la misma frecuencia interactúan con un cristal que emite luego un fotón del doble de frecuencia y energía (Figura 7), manteniéndose coherente con los dos fotones recibidos [35].

11

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

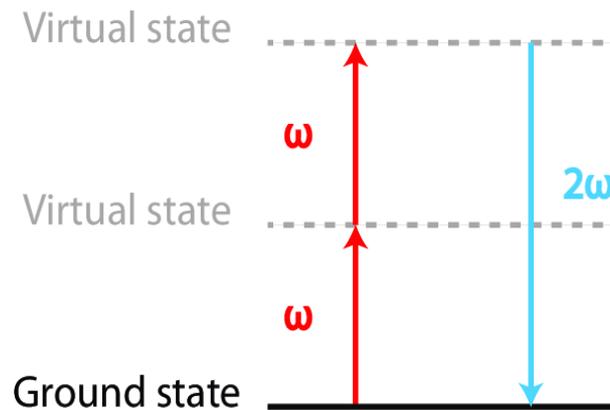


Figura 7. Esquema energético del funcionamiento de la generación del segundo armónico. Dos fotones con frecuencia  $\omega$  inciden sobre el material, emitiendo un fotón con frecuencia  $2\omega$ , el doble de energía y coherente con los dos fotones recibidos [36].

La relación entre la polarización inducida en un material dieléctrico y el campo eléctrico externo aplicado fue entendida como lineal durante mucho tiempo. Sin embargo, con la invención del láser, se logró demostrar que dicha relación se expande y presenta términos no lineales, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P = P_0 + X^{(1)} * E_a + X^{(2)} * E_a^2 + X^{(3)} * E_a^3 \dots \quad (1)$$

Donde:

- P: polarización inducida en el material.
- $P_0$ : polarización permanente.
- $E_a$ : campo eléctrico externo aplicado.
- $X^{(1)}$ : susceptibilidad lineal.
- $X^{(2)}$ : susceptibilidad no lineal de segundo orden (second-order nonlinear susceptibility).
- $X^{(3)}$ : susceptibilidad no lineal de tercer orden.

El término de segundo orden es el que determina la tendencia de un material a realizar la generación de segundo armónico. Los cristales que exhiben este comportamiento son usados generalmente a la salida de láseres infrarrojos, como los típicos de neodimio, para convertir el haz al espectro de la luz visible (generalmente en verde, en torno a los 500 nm de longitud de onda). Si un cristal, además de ser capaz de realizar la generación del segundo armónico, puede servir como medio activo en un láser de estado sólido se tienen aunadas la capacidad de generar láser y la conversión de la frecuencia de la luz generada. Los materiales de este tipo son conocidos como self-frequency-doubling crystals, que puede ser traducido como "cristales auto-dobladores de frecuencia". El potencial de la familia de molibdatos ferroeléctricos para este uso ha sido descrito en el apartado del láser.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

La conversión de frecuencia puede ser realizada, aparte de mediante la generación del segundo armónico, aprovechando el efecto de dispersión estimulada de Raman, descrito a continuación.

### 1.5.3. Dispersión de Raman estimulada (Raman stimulated scattering o RSD)

El efecto Raman fue descubierto por el físico indio Chandrasekhara Raman en 1928 y por el cual recibió el Premio Nobel de Física en 1930. Cuando se hace incidir un haz de luz de cierta longitud de onda sobre una molécula, los fotones de la luz reaccionan con la nube de electrones que orbita alrededor de la misma. La gran mayoría de los fotones son dispersados de manera elástica, es decir, con la misma longitud de onda que el haz incidente, lo que se conoce como dispersión de Rayleigh (Rayleigh scattering). Sin embargo, un pequeño porcentaje de los fotones sufren una dispersión inelástica, que es la dispersión con longitudes de onda distintas que la de la luz incidente. Este fenómeno es lo que se conoce como dispersión de Raman o efecto Raman [37].

Los fotones dispersados pueden ser de menor frecuencia y energía que el haz incidente (dispersión Stokes), en cuyo caso la molécula habrá absorbido parte de la energía recibida por la luz incidente; o de mayor frecuencia y energía (dispersión anti-Stokes), siendo en este caso la molécula la que cede energía, lo que solo es posible si la molécula se encuentra en un estado vibracional excitado. Las posibilidades de la luz dispersada por el efecto Rayleigh y Raman con los niveles energéticos se ilustra en la Figura 8.

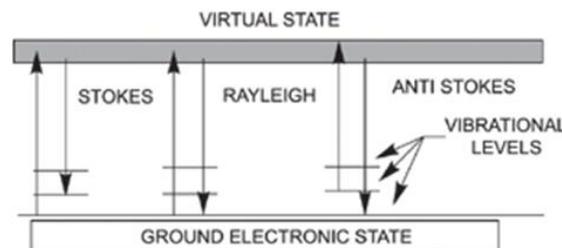


Figura 8. Diagrama energético simplificado de la dispersión de Rayleigh y de Raman [38].

El interés de la dispersión Raman radica en la posibilidad de fabricar convertidores de frecuencia (Raman shifters) con los que se puede ajustar la longitud de onda a la salida de un láser. Sin embargo, como se ha comentado, la cantidad de luz dispersada por el efecto Raman es muy pequeña en comparación con la cantidad de luz incidente, por lo que para fabricar convertidores de frecuencia eficientes se debe recurrir a cristales capaces de realizar la dispersión estimulada de Raman (SRS) [39]. Dichos cristales emiten en ciertas frecuencias al ser dirigido hacia ellos un haz de radiación infrarroja (la salida de muchos láseres emite luz infrarroja) y con una intensidad suficiente.

13

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

De los cristales más eficientes conocidos para este cometido se encuentran el  $Ba(NO_3)_2$ , el  $KGd(WO_4)_2$  y el  $BaWO_4$ , siendo destacable el potencial que pueden tener el grupo de los wolframatos y los molibdatos [40,41,42], por lo que el molibdato de lantano-erbio, objeto del presente trabajo, podría ser un buen candidato como cristal conversor de frecuencia aprovechando el efecto Raman. Además, con el dopado de los cristales para SRS con tierras raras, como es el caso del erbio, el neodimio o el holmio, se puede conseguir integrar en un mismo cristal el ser un buen medio activo para láser (host material, de esta aplicación se habla con detalle en el apartado de aplicaciones láser dentro de esta misma sección) y permitir realizar la dispersión de Raman estimulada, pudiendo construirse compactos láser Raman con cristales de este tipo.

### 1.5.4. Tratamiento fotodinámico del cáncer

Recientemente, también han suscitado interés el uso de este tipo de materiales capaces de realizar el proceso de “up-conversion”, por su uso en el tratamiento fotodinámico (PDT) del cáncer [43]. Se trabaja en el desarrollo de nanopartículas con capacidad de conversión de IR a luz visible que puedan ser introducidas en zonas concretas del cuerpo humano. A estas partículas se añade alguna molécula fotosensible, como puede ser la riboflavina [44], que reacciona liberando oxígeno tóxico para las células cancerosas al aplicarle luz visible. De este modo, se pueden situar las nanopartículas en la zona a tratar e irradiar al paciente desde el exterior con radiación infrarroja prácticamente inocua para el ser humano, además de permitir alcanzar mayor profundidad en los tejidos a tratar. Cuando el dispositivo conversor recibe la radiación, emite a su vez luz en el espectro visible, esta luz activa las moléculas fotosensibles agregadas, que liberan el oxígeno necesario para eliminar las células cancerosas (Figura 9).

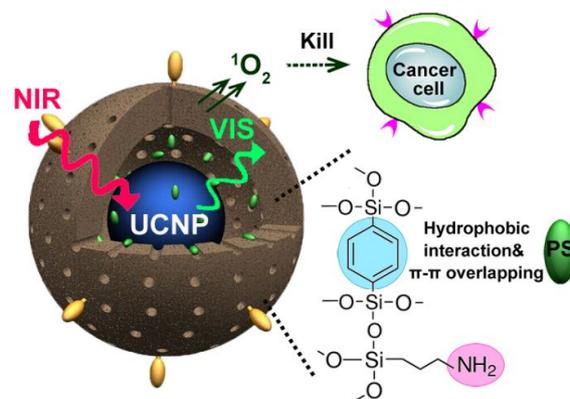


Figura 9. Esquema del proceso de fototerapia para eliminar células cancerosas [45].

Sergio Rodríguez Rodríguez

14

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466

Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 2020/04/17 21:10:03

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:16:19

Fernando Rivera López  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

### 1.5.5. Colectores de energía piroeléctricos

En la actualidad, cada vez es más común el uso de redes de sensores inalámbricos, muchos de los cuales son situados en lugares de difícil acceso. Es por ello, que ha surgido el interés por desarrollar sistemas de recolección de energía a pequeña escala (“energy harvesting”) con los que alimentar estos sensores y hacerlos totalmente autónomos. En el mercado existen colectores de energía piezoeléctrica que funcionan transformando el esfuerzo de presión que recibe el material (por el viento, por ejemplo) en una corriente eléctrica a la salida. Asimismo, se pueden crear colectores que funcionen de forma equivalente, pero utilizando la propiedad piroeléctrica.

Cuando un cristal piroeléctrico es sometido a una diferencia de temperatura a lo largo del tiempo, se genera una polarización entre sus caras que se puede aprovechar para generar una corriente eléctrica proporcional a la diferencia de temperaturas. Esto permite aprovechar variaciones naturales de la temperatura para alimentar sensores autónomos y alargar muchísimo su vida útil, además de aprovechar el calor residual emitido en muchos procesos para obtener energía eléctrica.

Los ferroeléctricos improprios son ideales para este tipo de aplicaciones [26], debido a que su valor de permitividad dieléctrica se mantiene bajo incluso en las proximidades de la temperatura de transición. Esto permite trabajar en un amplio rango de temperaturas manteniendo una permitividad dieléctrica estable, de modo que la polarización inducida sea fruto solo del efecto piroeléctrico y no de la variación de la permitividad; así se puede realizar un modelo que contemple la variación de la energía obtenida solamente en función de la diferencia de temperaturas [46].

Un material piroeléctrico colocado entre dos electrodos formando un condensador de placas plano-paralelas, experimenta una variación de la polarización asociada a una variación de la temperatura con el tiempo. Esta relación puede expresarse mediante la siguiente ecuación, que relaciona el coeficiente piroeléctrico con el gradiente de temperatura y el cambio en la polarización. La misma relación se puede expresar sustituyendo la polarización por la carga acumulada dividida entre la superficie del material.

$$\lambda^{\sigma,E} = \left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma,E} = \frac{dQ}{SdT} \quad (2)$$

Donde:

- $\lambda$ : coeficiente piroeléctrico del material con un módulo elástico ( $\sigma$ ) y un campo eléctrico aplicado ( $E$ ) definidos.
- $dP_s$ : cambio de la polarización en el material.
- $dT$ : cambio de la temperatura en el material a lo largo del tiempo.
- $dQ$ : cambio de la carga acumulada en la superficie del material en contacto con el electrodo.
- $S$ : superficie del material en contacto con el electrodo.

15

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 1. Introducción

Si se conecta una carga a los electrodos cerrando el circuito, se genera una corriente ( $I$ ) que puede expresarse de la siguiente forma:

$$I = \frac{dQ}{dt} = S\lambda \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

Integrando ahora esta expresión se llega a:

$$Q = S\lambda(T_f - T_i) \quad (4)$$

Siendo  $T_f$  y  $T_i$ , las temperaturas final e inicial respectivamente. Esta última ecuación implica que la carga acumulada por un material piroeléctrico no depende del ritmo de cambio de la temperatura respecto al tiempo, sino de la diferencia de temperaturas inicial y final. Esto permite, por ejemplo, cargar una pequeña batería para un sensor acumulando carga con la diferencia de temperatura generada a lo largo del día. En la Figura 10 se muestra como puede ser modelado, de manera general, el capacitor piroeléctrico, correspondiendo cada elemento con:

- $W$ : potencia térmica incidente.
- $I$ : corriente inducida por el efecto piroeléctrico.
- $V_p$ : voltaje pico a pico a la salida del circuito abierto.
- $R_T$ : resistencia térmica.
- $C_T$ : capacitancia térmica.
- $R_p$ : resistencia eléctrica.
- $C_p$ : capacitancia eléctrica.

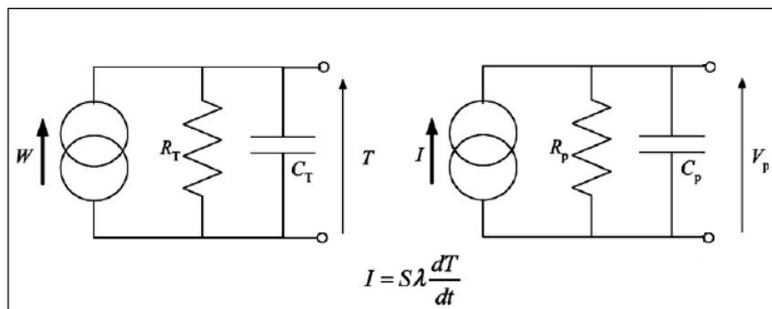


Figura 10. Circuito general del transductor piroeléctrico [46].

Tradicionalmente se ha obtenido energía termoeléctrica mediante la aplicación del efecto Seebeck: se genera una corriente eléctrica entre dos extremos del circuito que se encuentran a distinta temperatura. Sin embargo, en los casos en los que no se genera una diferencia de temperatura física importante para aprovechar el efecto termoeléctrico, la solución piroeléctrica cobra una gran relevancia, permitiendo aprovechar pequeñas diferencias temporales de temperatura para alimentar sensores.

Sergio Rodríguez Rodríguez

16

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

*En este capítulo se hace una breve descripción del material y de los equipos utilizados haciendo una distinción entre equipamiento para síntesis y equipamiento para caracterización. Las fichas técnicas de los equipos empleados se adjuntan en el Anexo II. A continuación, se pasan a detallar los fundamentos de cada uno de los ensayos realizados a los compuestos: difracción de rayos X, medida del ciclo de histéresis, espectroscopía de impedancias y análisis térmico.*

### 2.1. Equipos e instrumental utilizado

#### 2.1.1. Equipamiento para síntesis

##### 2.1.1.1. Mortero de Ágata

El ágata es un término usado para referirse a un tipo de calcedonia formada por un conjunto de variedades microcristalinas del cuarzo. Suele presentar bandas de distintos colores dispuestas de manera concéntrica. Su uso industrial más relevante es la fabricación de morteros (Figura 11) que presentan una alta dureza y resistencia a la abrasión, muy baja porosidad, lo que dificulta que parte de los productos se queden adheridos a las paredes del mortero, y una elevada resistencia a la acción de agentes químicos como los ácidos.

Por todas sus características, es un utensilio idóneo para realizar el proceso de molienda de los óxidos primero y los molibdatos después, como se detalla en el apartado Síntesis.



Figura 11. Mortero de ágata y mazo.

17

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1.1.2. Hornos de síntesis Carbolite

El horno Carbolite HST 12/300 y el horno Carbolite STF 15/180 (Figura 12, izquierda y derecha, respectivamente) se usaron para realizar los diferentes tratamientos térmicos a los compuestos necesarios para la síntesis por reacción en estado sólido. El HST 12/300 permite alcanzar temperaturas de hasta 1473 K, con una potencia máxima de 1500 W y una corriente máxima de 7.2 A. Por su parte, el STF 15/180 llega hasta los 1773 K de temperatura, con una potencia de hasta 1500 W y una corriente máxima de 12 A. Durante el apartado de Síntesis se hará referencia a los hornos de manera coloquial como horno “sándwich” al HST 12/300 y como horno “tubular” al STF 15/180, nombres dados por la apariencia externa de cada horno y para facilitar el entendimiento en el laboratorio.



Figura 12. Horno Carbolite HST 12/300 (izquierda) y horno Carbolite STF 15/180 (derecha).

Ambos hornos se programan mediante un controlador PID situado en su parte inferior. El PID es un controlador ampliamente usado en muchos procesos industriales que actúa sobre la variable a controlar mediante tres acciones: proporcional, integral y derivativa, haciendo siempre que tienda hacia el valor de consigna fijada [47]. En la Figura 13 se muestra el diagrama de bloques típico de un controlador PID: la planta o proceso tiene una variable de salida  $y(t)$  que se pretende controlar, haciéndola tender hacia un valor de consigna  $r(t)$  deseado y especificado por el usuario. La diferencia entre la salida en un instante de tiempo concreto y la consigna constituye la señal de error  $e(t)$ , que siempre debe tender a minimizarse. Dicha señal se lleva hasta el controlador PID, el cual genera una señal de control  $u(t)$  que llega a la planta y corrige el valor de la variable a controlar.

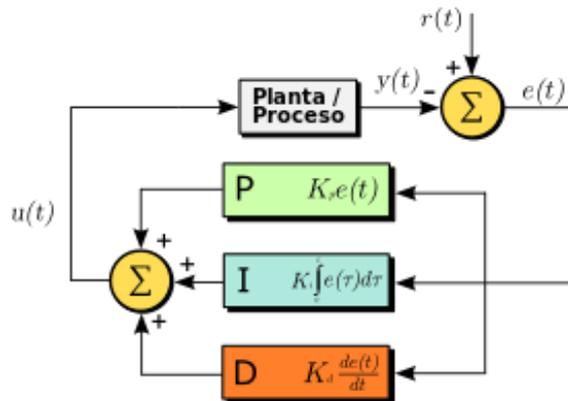


Figura 13. Diagrama del controlador PID [47].

Cuando se aplica la señal de control al sistema, este pasa por un estado transitorio en el que la variable a controlar sufre oscilaciones hasta estabilizarse en torno a un valor, llegando al estado estacionario o régimen permanente (Figura 14). Las 3 acciones que realiza el PID influyen en ambos estados y el controlador se sintoniza de tal manera que cumpla con los requerimientos de estabilidad y velocidad de cada proceso. Las 3 acciones influyen de la siguiente manera:

**Acción proporcional**

Aumentar la acción proporcional produce los siguientes efectos:

- Aumenta la velocidad de respuesta del sistema
- Disminuye el error en régimen permanente
- Aumenta la inestabilidad o la oscilación del sistema

Los 2 primeros son deseables pero el último es negativo y debe intentar reducirse lo máximo posible, sin sacrificar en exceso la velocidad con la que el sistema llega al régimen permanente y el error estacionario. Para mejorar la respuesta del sistema se introduce el uso de la acción integral y derivativa.

**Acción derivativa**

Esta acción se implementa para reducir la inestabilidad en el transitorio, reduciendo las grandes oscilaciones. Como su nombre indica, se basa en calcular la derivada o velocidad del error, pudiendo así determinar la velocidad a la que la variable a controlar se acerca a la consigna y frenarla, disminuyendo así el sobrepulso o sobrepaso de dicha consigna.

Aumentar la acción derivativa produce, por tanto, 3 efectos:

- Aumenta la velocidad del sistema controlado
- Disminuye un poco la velocidad del sistema
- El error en régimen permanente no varía

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2451466	Código de verificación: ThS/nRc2
Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

### Acción integral

La última acción calcula la integral del error, es decir, la acumulación de la señal de error que será mayor cuanto más tiempo pase. Cuanto mayor sea el error acumulado, mayor será la acción integral, haciendo así que el error en el estacionario tienda a cero. Por contra, introduce también una cierta inercia en el sistema, lo que aumenta su inestabilidad. Por ello, debe ser compensada con la acción derivativa para conseguir un compromiso entre un error bajo y una estabilidad aceptable. Los efectos de la acción integral son:

- Disminuye el error del sistema en régimen permanente
- Aumenta la inestabilidad del sistema
- Aumenta un poco la velocidad del sistema

Con la aplicación de las 3 acciones la ecuación a la salida del controlador PID se presenta de la siguiente forma:

$$u(t) = K_p * e(t) + K_i * \int e(t)dt + K_d * \frac{de(t)}{dt} \quad (5)$$

Siendo:

- $u(t)$ : señal de control
- $e(t)$ : señal de error
- $K_p$ : constante proporcional
- $K_i$ : constante integral
- $K_d$ : constante derivativa

Las 3 constantes constituyen los parámetros del controlador, que pueden ser sintonizados manualmente o pueden calcularse de forma automática de forma óptima, como es el caso de estos hornos.

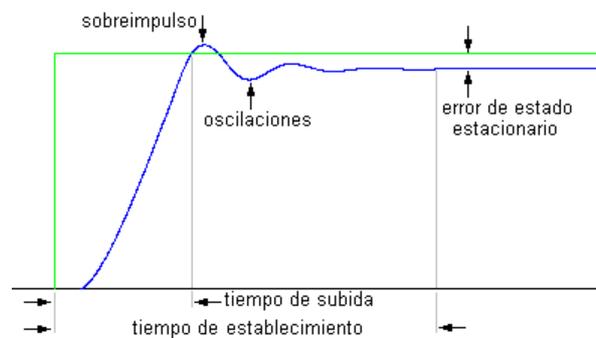


Figura 14. Gráfica de ejemplo de cómo actúa un controlador PID: la variable a controlar (en azul) tiende hacia la consigna (en verde), experimentando un sobreimpulso en el estado transitorio. Tras el tiempo de establecimiento se llega al régimen permanente en el que existe cierto error de la variable respecto a la consigna [48].

Sergio Rodríguez Rodríguez

20

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 2020/04/17 21:10:03

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:16:19

Fernando Rivera López  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

En este caso, la variable a controlar es la temperatura dentro del horno, el valor de consigna es la temperatura especificada por el usuario a la que se quiere llegar y el error es la diferencia entre ambas. El controlador hará tender siempre la temperatura en el interior del horno a la consigna, reduciendo la velocidad de aumento de temperatura al aproximarse a dicha consigna para evitar un sobrepaso importante.

En el PID de los hornos se introducen 3 parámetros:

- RAMP: define la velocidad a la que aumenta o disminuye la temperatura, por ejemplo, 393 K/h.
- TEMP: define la temperatura de consigna que se quiere alcanzar.
- DWELL: especifica durante cuánto tiempo se quiere mantener la temperatura de consigna.

El controlador permite establecer varias rampas de subida o bajada, con sus respectivos valores de DWELL y TEMP.

### 2.1.1.3. Prensa hidráulica Atlas™ Specac

La prensa hidráulica de la marca Specac, modelo Atlas™ Manual Hydraulic Press (Figura 15, izquierda) puede alcanzar hasta los 10 bar de presión y se usó para prensar el polvo en forma de pastillas con las que poder hacer luego los diferentes ensayos. El polvo se introdujo en un molde de International Crystal Laboratories (ICL) de 13 mm de diámetro (Figura 15, derecha) para proceder al prensado.



Figura 15. Prensa hidráulica Atlas™ Specac (izquierda) y molde ICL de 13 mm (derecha).

### 2.1.1.4. Balanza Sartorius ED124S

La balanza de la marca Sartorius, modelo Extend ED124S (Figura 16) es capaz de medir hasta 120 gramos con una resolución de 0.0001 gramos, suficiente para medir las cantidades de reactivo con precisión.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

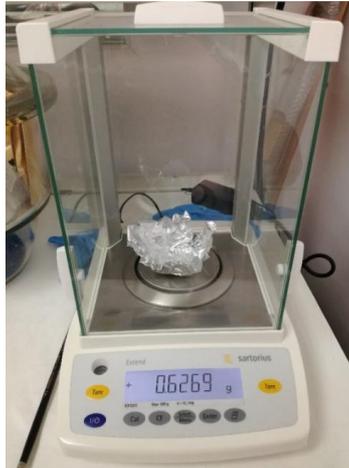


Figura 16. Balanza Sartorius Extend ED124S.

### 2.1.2. Equipo para caracterización eléctrica

#### 2.1.2.1. Equipo de medida de impedancias: HP 4192A LF Impedance Analyzer

Este equipo (Figura 17) permite realizar medidas de impedancias a componentes electrónicos, filtros de telecomunicaciones y circuitos de imagen y audio. En este trabajo fue usado para hacer medidas a las pastillas de cada compuesto y obtener su permitividad dieléctrica en un rango de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz aplicando un voltaje alterno de hasta 1.1 V y en un rango de temperaturas de 313 K hasta 913 K. Los fundamentos de este ensayo son explicados en el apartado Ensayos realizados de esta sección.

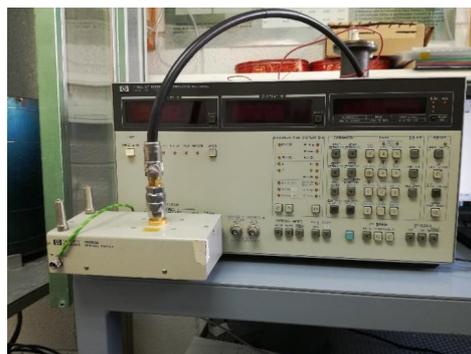


Figura 17. Equipo de medida de impedancias: HP 4192A LF Impedance Analyzer.

Sergio Rodríguez Rodríguez

22

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental



Para poder hacer las medidas a distintas temperaturas la muestra se colocó dentro de un horno (Figura 18) montado en el laboratorio de Bajas Frecuencias de la Universidad de La Laguna y que posee también un controlador PID para controlar la temperatura en su interior, al igual que los 2 hornos descritos anteriormente.



Figura 18. Horno utilizado para calentar la muestra durante el ensayo de espectroscopía de impedancias.

### 2.1.2.2. Equipo para medida de ciclos de histéresis ferroeléctrica

La caracterización de la respuesta ferroeléctrica de los materiales sintetizados se lleva a cabo con el equipo Precision LC, fabricado por Radiant Technologies. Para el ensayo se dispone de un conjunto de equipos (Figura 19) formado por la unidad principal (Precision LC), una fuente de alto voltaje (Precision 10kV HVI-SC), y un amplificador de alto voltaje (HVA, Trek Model 609B-3) capaz de suministrar hasta 10 kV. Este conjunto se conecta a la celda (HVTF) donde se introduce la muestra, usando unos cables coaxiales diseñados para soportar un voltaje máximo de 40 kV. La celda se coloca a su vez en la estufa P Selecta de convección natural (Figura 19) para realizar las medidas del ciclo a varias temperaturas. Para controlar el voltaje aplicado se dispone de un portátil al que se conecta por USB y desde donde se controla mediante el software Vision (Radiant Technologies).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental



Figura 19. Equipo para medidas de ciclo de histéresis: en la parte derecha de la imagen de abajo hacia arriba se encuentran la unidad principal de control Precisión LC, la interfaz de alto voltaje (HVI) y el amplificador de alto voltaje (HVA). En la parte izquierda de la imagen se puede observar la estufa donde se introdujo la muestra para realizar las medidas a diferentes temperaturas.

## 2.2. Ensayos realizados

Para caracterizar cada uno de los 3 compuestos sintetizados se realizó en primer lugar la difracción de rayos X para comprobar la fase obtenida tras la síntesis. Posteriormente, se efectuaron las medidas para la caracterización eléctrica: el ciclo de histéresis y la espectroscopía de impedancias. Estas medidas se complementaron con un análisis térmico TGA/DSC que ayudaron a la hora de determinar la temperatura de transición de fase ferroeléctrica a fase paraeléctrica.

### 2.2.1. Difracción de rayos X

Dentro del espectro de radiación electromagnética (Figura 20) se encuentran los rayos X, cuya longitud de onda se encuentra entre los 0.01 y los 10 nanómetros [49]. Fue descubierta en 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen de la universidad de Würzburg, recibiendo el premio nobel de física en 1901 por este hallazgo. Los rayos X son invisibles para el ojo humano y tienen la capacidad de atravesar objetos de poco

2. Procedimiento experimental

espesor, por lo que son ampliamente usados para realizar radiografías del cuerpo humano y localizar fracturas y otros problemas.

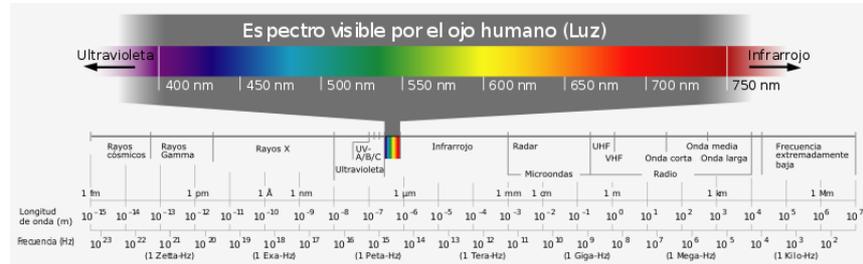


Figura 20. Espectro de la radiación electromagnética [50].

Sin embargo, el interés de los rayos X en el campo de la cristalografía es el de obtener información de su estructura cristalina. Con este objeto se utilizan los denominados rayos X “duros” que son los que poseen una longitud de onda de alrededor de 1 Å, longitud muy similar a la que hay entre los átomos de la red cristalina [51,52].

En un sistema cristalino se repite la distribución de los átomos o las moléculas de la celda unidad en las 3 dimensiones del espacio, formando la red cristalina. Si se trazan infinitos planos paralelos que cortan al cristal se encuentran subconjuntos de planos que tienen exactamente la misma distribución, estando separados estos planos equivalentes por una distancia  $d$ .

La información acerca de la distribución de la red cristalina es obtenida mediante la técnica de difracción de rayos X, la cual consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra y recoger en un detector, a diferentes ángulos, la intensidad del haz difractado. La información cristalográfica es obtenida partir de la ley de Bragg (Figura 21) [53], según la cual, los rayos reflejados en los planos formados por los átomos de la red cristalina interfieren constructivamente si se cumple la siguiente condición:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (6)$$

Donde:

- $n$ : número entero.
- $\lambda$ : longitud de onda de los rayos X (nm).
- $d$ : distancia entre planos equivalentes (nm).
- $\theta$ : ángulo de incidencia del haz de rayos X ( $^\circ$ )

Esta ley fue enunciada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 y ha sido la base para desarrollar una potente herramienta para el análisis de la materia a nivel atómico: la técnica de difracción de rayos X.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

2. Procedimiento experimental

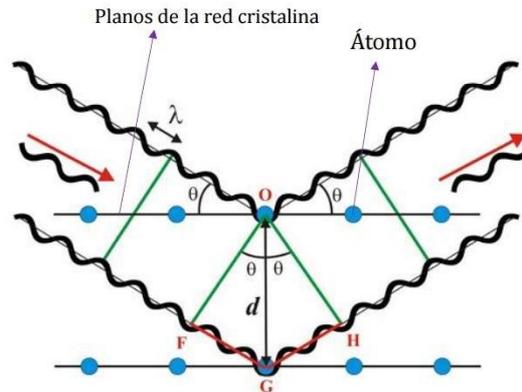


Figura 21. Aplicación de la Ley de Bragg en dos planos paralelos cristalinos [54].

Este patrón es característico de cada fase cristalina en concreto, por lo que sirve para confirmar la fase deseada de algún compuesto si se tiene un difractograma previo con el que contrastarlo. Dichos difractogramas son obtenidos de bases de datos de cristalografía como el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) o el Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Este es precisamente el interés para el presente trabajo, donde cada compuesto sintetizado fue sometido a un análisis mediante la técnica de difracción de rayos X para comprobar su fase. Las fases buscadas eran la fase para el molibdato de lantano, la fase  $\gamma$  para el molibdato de erbio y la fase  $\beta'$  ferroeléctrica para el molibdato de lantano-erbio en las 3 proporciones sintetizadas. El equipo usado para el ensayo es un Difractómetro Panalytical Empyrean (Figura 22) que se encuentra en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGA).



Figura 22. Difractómetro Panalytical Empyrean.

Sergio Rodríguez Rodríguez

26

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

En las medidas efectuadas se utilizaron como elementos primarios un filtro de Ni para evitar la longitud de onda Cu-K $\beta$ , empleando la longitud de onda Cu-K $\alpha$ , que corresponde a las dos líneas  $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1)=1.540598 \text{ \AA}$  y  $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_2)=1.544426 \text{ \AA}$ , una rendija antiscattering de 1/2°, otra rendija con divergencia 1/8° y un sistema de rendijas “soller” de 0.04 rad. Las medidas se recogieron en un intervalo angular de  $5.0181202^\circ < 2\theta < 119.9868839^\circ$ , tamaño del paso de 0.02° y tiempo de cada paso de 56.865°.

### 2.2.2. Ciclo de histéresis

Al fenómeno que experimenta un material que conserva una de sus propiedades en ausencia del estímulo que la ha generado se lo conoce como histéresis [55]. Como se ha comentado, los materiales de estudio en este trabajo presentan la propiedad ferroeléctrica, por lo que presentan histéresis. Existe una relación no lineal entre el campo eléctrico aplicado (estímulo) y la respuesta del material (polarización). La existencia de histéresis ferroeléctrica permite que estos compuestos mantengan una cierta polarización remanente en ausencia del campo eléctrico externo [56].

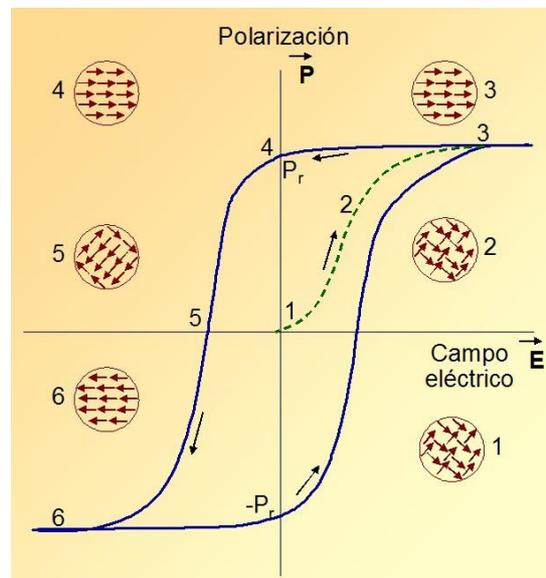


Figura 23. Ciclo de histéresis ferroeléctrica [56].

En la Figura 23 se muestra un ciclo de histéresis típico: en un primer momento los dominios ferroeléctricos están orientados de manera aleatoria tendiendo a tener, normalmente, una polarización total igual a cero. Cuando se empieza a aplicar un campo eléctrico externo (E), los dominios empiezan a orientarse en la dirección del campo

27

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

2. Procedimiento experimental

aumentando progresivamente la polarización del material (recorrido 1-3). El campo se sigue aumentando hasta que se llega a un valor de polarización máxima o de saturación (3), en la que todos los dominios están orientados en el sentido del campo externo. Aunque se incremente más el campo, la polarización no aumentará más de este valor. Cuando se retira la acción del campo externo, el material mantiene gran parte de la polarización previa conocida como polarización remanente ( $P_R$ , 4). Para que la polarización sea cero, se debe aplicar un campo eléctrico en sentido inverso al aplicado anteriormente de cierta magnitud, este valor del campo se conoce como campo eléctrico coercitivo ( $-E_c$ , 5). Si se sigue aumentando el campo se llegará a una nueva zona de saturación negativa (6). Si se reduce el campo  $E$  hasta hacerlo  $E=0$ , se conseguirá que el material mantenga una polarización remanente negativa ( $-P_R$ ) y al volver a aplicar un campo  $E$  en la dirección inicial del proceso ( $+E_c$ ) se llevaría la polarización de nuevo a cero. En definitiva, el ciclo de histéresis da la relación entre el campo eléctrico externo aplicado y la polarización inducida en el material. Mediante el campo es posible llevar al material a dos estados de polarización remanente conocidos ( $P_R$  y  $-P_R$ ) y alternar entre ellos.

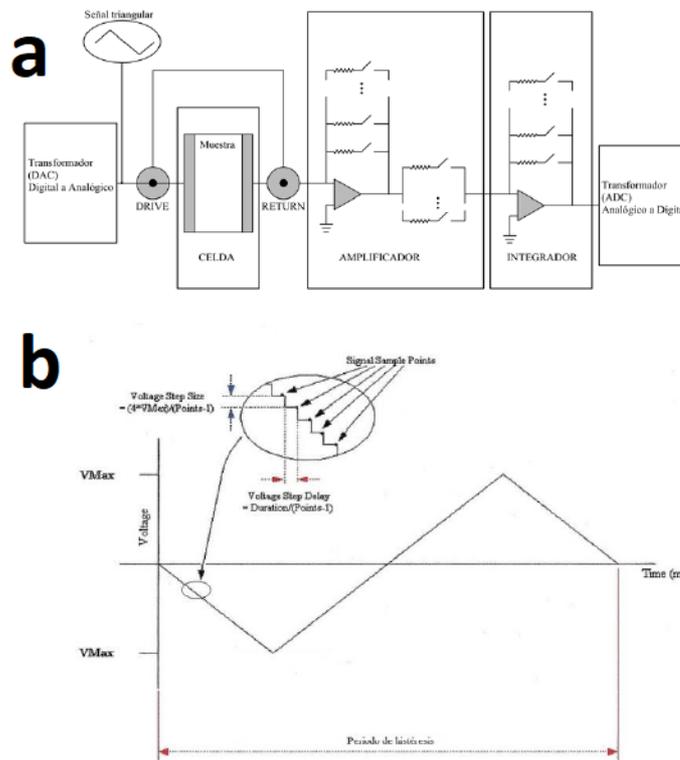


Figura 24. Esquema del circuito eléctrico de medida (a) y representación de la señal triangular aplicada a la muestra (b) [57].

Sergio Rodríguez Rodríguez

28

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

En la Figura 24a se muestra el esquema eléctrico del equipo de medida del ciclo de histéresis ferroeléctrica (LC Precision). Estas medidas son obtenidas al aplicar a la muestra una tensión triangular bipolar (Figura 24b) e integrando la corriente inducida en la misma para luego convertirla en polarización. El equipo está diseñado como un sistema de medida de tierra virtual. El circuito de medida (Figura 24a) está compuesto por la celda de medida, la cual contiene la muestra a caracterizar, un amplificador de transimpedancia (convertor de intensidad de corriente a voltaje) y un integrador. El voltaje a la salida del integrador permite determinar la polarización.

La corriente inducida se puede expresar mediante la ecuación (7), integrando dicha corriente respecto al tiempo se obtiene la carga inducida en el material. Finalmente, si se divide dicha carga por el área efectiva del material en contacto con el electrodo se obtiene el valor de la polarización.

$$I = \frac{Q}{t} \quad (7)$$

$$Q = \int Idt \quad (8)$$

$$P = \frac{Q}{A} \quad (9)$$

Donde:

- I: corriente eléctrica inducida en la muestra (A)
- Q: carga eléctrica (C)
- t: tiempo (s)
- P: polarización inducida en la muestra (C/cm<sup>2</sup>)
- A: área de los electrodos en contacto con la muestra (cm<sup>2</sup>)

Al aplicarse un campo eléctrico externo a la muestra de material ferroeléctrico se induce una corriente entre los electrodos de dicha muestra. Esa corriente es muy pequeña (a veces del orden de nA) por lo que debe pasar primero por una etapa de amplificación para adecuarla a los niveles del equipo de medida. De ello se encarga el amplificador de transimpedancia mencionado antes, que da a la salida un voltaje amplificado en función de la intensidad de corriente a la entrada. Se usa este tipo de amplificador porque es más sencillo para el integrador trabajar con valores de voltaje que con valores de corriente. Este voltaje es después integrado en el tiempo -que no es otra cosa que la suma de las corrientes en cada instante diferencial de tiempo- para obtener así la carga Q inducida en la muestra. Dividiendo este valor por el área de los electrodos en contacto con la muestra se obtiene el valor de la polarización P inducida en la muestra.

Al comenzar la medida de ciclo de histéresis de una muestra se debe realizar primero un calibrado del equipo. Consiste en aplicar una señal triangular de amplitud pico a pico de 4 V a un condensador (1 nF) y una resistencia conocidas (2.5 MΩ) y medir su respuesta, que se debe corresponder con un patrón: una línea recta diagonal para el condensador y la forma ovalada de un ojo para la resistencia.

29

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

Tras el calibrado, utilizando el software Vision, se introducen las medidas aproximadas de la pastilla que se vaya a usar para hacer la medida, el área (en cm<sup>2</sup>) y el espesor (en μm). Luego, se elige un voltaje y un periodo y se realiza la medida del ciclo de histéresis. El periodo se intentó mantener en 20 ms (50 Hz) para comparar luego los resultados para los distintos compuestos y el mismo campo aplicado. Se van aumentando los voltajes paulatinamente y se archivan todos los datos (en JPG y Excel) de cada ciclo de histéresis realizado. Llegados a voltajes altos, en torno a 1600 V, es probable que la muestra se “estrese”, desapareciendo sus propiedades ferroeléctricas. En este caso, se debe desconectar todos los equipos, sacar la muestra, limpiarla y volver a empezar.

### 2.2.3. Espectroscopía de impedancias

Los fundamentos de la espectroscopía de impedancias han sido descritos por *McDonald and Johnson (2005)* [58]. Uno de los parámetros característicos de un material ferroeléctrico es su permitividad eléctrica y su evolución con la temperatura y la frecuencia. Con este propósito, se usa el análisis de espectroscopía de impedancias, que mide la impedancia de la muestra y obtiene la medida de la permitividad a partir de ésta.

La permitividad dieléctrica relativa de un material es una magnitud macroscópica y adimensional que indica como afecta un campo eléctrico externo al material dieléctrico en cuestión. Se habla de valores relativos porque siempre se da la permitividad de un material comparándola con la permitividad en el vacío  $\epsilon_0$  que es  $8,854 \times 10^{-12}$  F/m [59]. Mayor permitividad indica, a grandes rasgos, mayor capacidad de almacenar carga para un mismo campo aplicado, da una relación entre el campo aplicado y la polarización que se induce en el material.

La permitividad eléctrica es un número complejo ( $\epsilon^*$ ) que posee parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ), pudiendo expresarse de la siguiente forma en función de la frecuencia:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (10)$$

Se busca analizar el comportamiento de ambas partes de la permitividad, pero en el caso de la parte imaginaria su estudio es más complejo y se recurre al estudio de la conductividad ( $\sigma'$ ) en su lugar, la cual se relaciona con la parte imaginaria de la permitividad según la siguiente ecuación:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \omega\epsilon''(\omega) \quad (11)$$

Por tanto, la permitividad eléctrica puede también ser expresada como:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - \frac{i\sigma'(\omega)}{\omega} \quad (12)$$

Donde:

- $\omega=2\pi f$  es la frecuencia angular del campo aplicado
- $\sigma_{DC}$ : conductividad en corriente continua ( $\omega=0$ )

30

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

La conductividad indica la capacidad de un material para dejar pasar la corriente a través de él. Cuando aumenta la parte imaginaria de la permitividad lo que ocurre es que aumentan las pérdidas de energía producidas en forma de calor.

Para el ensayo se dispone de un analizador de impedancias HP 4192A LF (apartado 2.1.2.1. **Equipo de medida de impedancias: HP 4192A LF Impedance Analyzer**) conectado a una celda que forma un condensador de placas plano-paralelas, donde se introduce la muestra. La celda se introduce a su vez en un horno para realizar las medidas dieléctricas en ascenso y descenso de temperatura. Se comienza a 313 K y se calienta la muestra hasta los 913 K. Cuando se produce un aumento o descenso de 5 K el analizador efectúa un barrido logarítmico en frecuencia de 5 Hz a 13 MHz y mide la permitividad para cada frecuencia. El equipo aplica un voltaje de amplitud  $V_m$  y frecuencia  $\omega$  variable con el barrido en las caras plano-paralelas de la muestra, estimando el desplazamiento de fase ( $\Theta$ ) y la amplitud de la corriente  $I_m$  resultante. El voltaje y corriente de salida se puede expresar como:

$$V(t) = V_m \cdot \sin(\omega t) \quad (13)$$

$$I(t) = I_m \cdot \sin(\omega t - \theta) \quad (14)$$

Donde:

- $\omega$ : frecuencia angular (rad/s)
- $\Theta$ : diferencia de fase entre el voltaje y la corriente (rad)
- $V_m$ : voltaje máximo (V)
- $I_m$ : intensidad máxima (A)

Se tiene el voltaje y la corriente a la salida en el dominio temporal, pero como lo que interesa es la evolución de la impedancia con la frecuencia, se realiza la transformada de Fourier para pasarlas al dominio de la frecuencia y obtener la expresión de la impedancia compleja:

$$Z^*(\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = Z' - Z''i \quad (15)$$

De la medida de la impedancia se obtiene la permitividad compleja aplicando la siguiente fórmula:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{e}{i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot Z^*(\omega) \cdot A} \quad (16)$$

Donde:

- $e$ : espesor de la muestra (m)
- $\varepsilon_0$ : permitividad eléctrica en el vacío ( $8,854 \times 10^{-12}$  F/m)
- $A$ : área de los electrodos adheridos a la muestra ( $m^2$ )

Antes de comenzar las medidas se debe realizar un calibrado con 3 patrones suministrados por el fabricante: medida de cortocircuito ( $Z=0$ ), medida de circuito abierto ( $Z=\infty$ ) y medida con elemento puramente resistivo de 50  $\Omega$ .

31

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 2.2.4. Análisis térmico

En el Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) se encuentra el Servicio de Análisis Térmico (SAT), el cual, permite determinar los cambios de masa y las variaciones energéticas asociadas al material en estudio en función de la temperatura. Esta sección dispone del equipo de SDT650 Simultaneous Thermal Analyzer (TA Instruments) capaz de realizar el análisis termogravimétrico (TG) y el calorímetro diferencial de barrido (DSC) de manera simultánea (Figura 25) [60]. Es importante que la muestra se halle en una atmósfera inerte durante el ensayo ya que, de lo contrario, podría reaccionar con esta y llevar a resultados erróneos. Con este fin, la zona de la muestra se halla inmersa en un flujo constante de nitrógeno, que se comporta bastante bien como gas inerte y arrastra los productos volátiles que se pueden originar durante las posibles descomposiciones que pueda sufrir el material [61]. Además de dicha atmósfera controlada de nitrógeno, el ensayo se realiza con la muestra en forma de polvo dentro de un crisol de platino y sometida a un aumento de temperatura que puede ser de 2, 5 y 10 K/min. Esto se debe a que es un equipo de alta resolución y cuando detecta cambios importantes de masa o energéticos ajusta la velocidad de calentamiento para obtener las transiciones con mayor detalle.



Figura 25. Analizador Térmico Simultáneo SDT650 de TA Instruments (izquierda) y detalle de la termobalanza del analizador térmico (derecha) [61].

El análisis termogravimétrico (TG) consiste en medir la masa de la muestra en función de la temperatura. Para ello se coloca la muestra a analizar en una termobalanza capaz de detectar pequeños cambios de masa y medir con precisión a altas temperaturas (Figura 25). Los cambios de masa resultan de la formación y ruptura de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles que conllevan a un cambio en la masa de la muestra [62]. Esto permite detectar cambios en la estructura del material que implican pérdida de átomos, por ejemplo, la pérdida de moléculas de agua al evaporarse con la temperatura. En la Figura 26 se ilustra esto para el sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que va perdiendo moléculas de agua a medida que aumenta la temperatura, por lo que su masa

32

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 2. Procedimiento experimental

disminuye. Este tipo de representación recibe el nombre de termograma o curva de descomposición térmica y en él se observa a que temperaturas ocurren las pérdidas de masa, siendo característico de cada compuesto.

Los productos volátiles producidos durante el ensayo pueden ser analizados en caso de que se requiera mediante el uso de un espectrómetro de masa cuadrupolar. Para el caso de los materiales ferroeléctricos, lo esperable es que no se produzcan grandes cambios de masa a parte de la evaporación del agua que puedan contener, ya que las transiciones de fase estructurales no implican variación de los átomos presentes, sino un reordenamiento de estos.

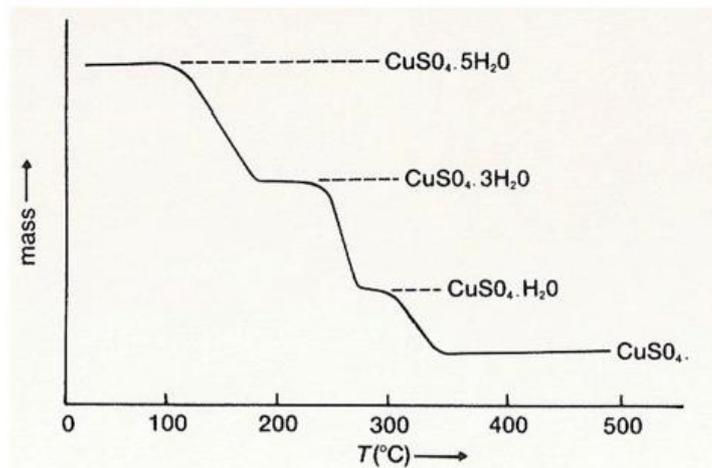


Figura 26. Ejemplo de termograma del sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [57]. En él se representa la pérdida de masa en función de la temperatura, produciéndose la pérdida de moléculas de agua a unas temperaturas concretas, hasta que finalmente se llega al compuesto anhidro ( $\text{CuSO}_4$ ) en torno a los 350 °C [62].

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) mide la adsorción o emisión de calor producido durante la variación de la temperatura de la muestra [61]. Esta se introduce en un horno junto con un material de referencia muy inerte y ambas son sometidas a un cambio de temperatura controlado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica, la muestra pierde o gana energía según sea un proceso exotérmico o endotérmico respectivamente. Este calor de reacción o entalpía es medido y sirve para detectar cambios estructurales en el material [62]. En los ferroeléctricos, se produce una transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica que lleva asociada una transición endotérmica, por lo que este análisis es de especial relevancia para localizar dichas transiciones.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis

*En este capítulo se detalla la síntesis de los compuestos objeto de este estudio, realizada mediante el método de reacción en estado sólido o de síntesis cerámica. Esta técnica de preparación de materiales consiste en la reacción en estado sólido de los reactivos de partida, a elevadas temperaturas, durante un tiempo de síntesis relativamente larga. La temperatura a la que son sometidos los compuestos debe ser la suficiente para que ocurra la reacción, pero sin llegar nunca a la temperatura de fusión.*

*El compuesto a obtener es el molibdato de lantano-erbio, el cual puede presentarse en diferentes proporciones de lantano y de erbio según la expresión:  $La_{(2-x)}Er_x(MoO_4)_3$ .*

*Anteriormente, A. Hernández Suárez et al. (2013) sintetizaron el molibdato en cuestión haciendo reaccionar el  $La_2O_3$ , el  $Er_2O_3$  y el  $MoO_3$  en una única reacción en estado sólido. En este trabajo, en cambio, se sintetizaron primero por separado el molibdato de lantano ( $La_2(MoO_4)_3$ ) y el molibdato de erbio ( $Er_2(MoO_4)_3$ ); para luego hacerlos reaccionar en las 3 proporciones indicadas y obtener finalmente el molibdato de lantano-erbio.*

#### 3.1. Obtención de los molibdatos de base: $La_2(MoO_4)_3$ y $Er_2(MoO_4)_3$

##### 3.1.1. Ajuste de la reacción y pesada

El primer paso consistió en pesar las cantidades respectivas de cada óxido de partida ( $La_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  y  $MoO_3$ , Figura 27). Siguiendo las ecuaciones que rigen la reacción de los óxidos se hizo el ajuste estequiométrico y se calculó la cantidad necesaria para sintetizar 1 g de  $La_2(MoO_4)_3$  y 1 g de  $Er_2(MoO_4)_3$  (los cálculos efectuados se detallan en el **Anexo I**). La última columna de la Tabla 1 corresponde al peso calculado añadiendo un 10% de más por la posible pérdida de material que se pueda dar durante la precalcincación.

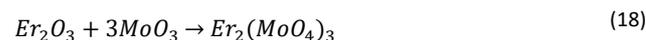
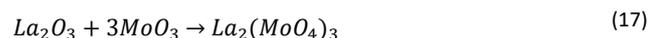


Tabla 1. Cantidades de  $La_2O_3$  y de  $Er_2O_3$  para obtener 1 g de  $La_2(MoO_4)_3$  y 1 g de  $Er_2(MoO_4)_3$ .

Molibdato de lantano			Molibdato de erbio		
Reactivos	Masa (g)	Masa+10%	Reactivos	Masa (g)	Masa+10%
$La_2O_3$	0.4306	0.4730	$Er_2O_3$	0.4697	0.5167
$MoO_3$	0.5707	0.6270	$MoO_3$	0.5303	0.5833

34

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis



Figura 27. Óxidos de partida para la síntesis. De izquierda a derecha: óxido de molibdeno, óxido de lantano y óxido de erbio, de la marca Aldrich.

#### 3.1.2. Precalcinación

Este tipo de reacciones son muy sensibles a la presencia de moléculas de agua, lo que puede llevar a obtener una fase hidratada no deseada; por lo que antes de proceder con la reacción en estado sólido en sí se realiza una precalcinación en el horno a temperatura suficiente para eliminar el contenido de humedad. La precalcinación del óxido de molibdeno se detalla, a modo de ejemplo, en la Figura 28 y consiste en una subida en rampa (RAMP) a 120 K/h hasta una temperatura estabilizada (DWELL) de 923 K mantenida durante 10 horas. Tras ello, se aplica otra rampa idéntica pero descendente hasta la temperatura estabilizada de 473 K. La precalcinación realizada a los óxidos de lantano y de erbio fueron idénticas, aplicables para cualquier óxido de tierras raras [16] consistente en:

- RAMP 1: 120 K/h
- DWELL1: 923 K durante 10 h
- RAMP 2: 120 K/h
- DWELL 2: 200 K

En el caso del molibdato de lantano surgió un problema tras la precalcinación: debido a la humedad presente en el lantano la muestra se redujo más de lo esperado hasta los 0.419 g, por lo que hubo que reajustar también la cantidad de molibdeno para mantener la estequiometría de la reacción. Se usaron 0.5554 g de óxido de molibdeno para obtener finalmente 0.9744 g de molibdato de lantano.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38



Figura 28. Tratamiento térmico para la precalcinación del óxido de molibdeno.

### 3.1.3. Molienda y obtención de pastillas

Con la molienda comienza a tener lugar el proceso de reacción en estado sólido y hace que aumente el área efectiva de contacto entre los granos de cada óxido. Se procedió a la molienda del óxido de lantano con el óxido de molibdeno por un lado y del óxido de erbio con el óxido de molibdeno por el otro, usando las cantidades estequiométricas referidas anteriormente. Este proceso se realiza en un mortero de Ágata (Figura 29), cuya ventaja es su escasa porosidad, lo que favorece que no queden restos de la molienda adheridos a sus paredes. Es conveniente añadir un poco de acetona durante el proceso, ya que favorece la cohesión entre ambos óxidos y no afecta a la reacción.



Figura 29. Detalle del proceso de molienda.

Sergio Rodríguez Rodríguez

36

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis

Al acabar, el polvo resultante es sometido a presión en la prensa hidráulica para obtener pequeñas pastillas. Para conseguir un prensado correcto y lo más uniforme posible, se va aumentando gradualmente la presión hasta alcanzar los 230 MPa, dejando un intervalo de unos 2 minutos cada incremento de 50 MPa para evacuar el aire. Luego, se retira la presión y se saca la pastilla correspondiente del molde. Las pastillas obtenidas tras el prensado tuvieron un espesor de 620  $\mu\text{m}$ .

#### 3.1.4. Tratamiento térmico

Una vez obtenidas las pastillas correspondientes en la prensa hidráulica se procede a realizarles un tratamiento térmico para terminar con la reacción en estado sólido y obtener la fase  $\alpha$  del molibdato de lantano y la fase  $\gamma$  para el molibdato de erbio.

Para el  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ :

- RAMP 1: 100 K/h
- DWELL1: 1073 K durante 48 h
- RAMP 2: 100 K/h
- DWELL 2: 373 K

Para el  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ :

- RAMP 1: 100 K/h
- DWELL1: 1323 K durante 48 h
- RAMP 2: 100 K/h
- DWELL 2: 373 K

Tras los tratamientos aplicados, se sacaron del horno las pastillas que se muestran a continuación en la Figura 30.



Figura 30. Pastillas de molibdato de lantano (izquierda) y molibdato de erbio (derecha) tras el tratamiento térmico.

37

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis

Luego se escogió una pastilla de cada crisol, correspondiente a cada compuesto, se trituraron hasta convertirlas en polvo y se llevaron a analizar mediante la técnica de difracción de rayos X; comprobándose que se habían obtenido las fases deseadas, esto es:  $\alpha\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\gamma\text{-Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

### 3.2. Obtención de los materiales de la familia $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$ con $x=0.75$ , $x=1$ y $x=1.25$

La síntesis de esta familia  $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$  dentro del sistema lantano-erbio, se realizó a partir de los molibdatos de base ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) utilizando las siguientes concentraciones:

- $x=1 \rightarrow \text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$
- $x=0.75 \rightarrow \text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$
- $x=1.25 \rightarrow \text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

El procedimiento para obtener estos 3 molibdatos es muy similar al seguido para obtener los molibdatos base: se calculan las cantidades estequiométricas (*detalladas en el Anexo I*), se pesan con un 20% de más y se les realiza un tratamiento térmico previo para eliminar la posible humedad. Una vez terminado, se pesan las cantidades exactas para la reacción, se muele durante dos horas en el mortero de Ágata y se realizan pastillas usando la prensa hidráulica. Finalmente, las pastillas son introducidas al horno para realizarles un tratamiento térmico y terminar la reacción en estado sólido. En la Tabla 2 muestra las cantidades empleadas para obtener 0.5 g de cada uno de los 3 citados compuestos.

Tabla 2. Cantidades necesarias de los molibdatos de partida para obtener 0.5 g de molibdato de lantano-erbio en sus 3 proporciones.

Productos	$\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$	
	Masa (g)	+20 %	Masa (g)	+20 %	Masa (g)	+20 %
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.2410	0.3468	0.1791	0.2149	0.3040	0.3647
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.3238	0.3729	0.3209	0.3850	0.1960	0.2352

De forma análoga a como se hizo con los óxidos de partida, los molibdatos de lantano y erbio son sometidos a un tratamiento térmico previo para eliminar el posible contenido en humedad que hayan podido adquirir durante el tiempo que estuvieron almacenados. El tratamiento fue idéntico para los 3 compuestos:

- RAMP 1: 120 K/h
- DWELL1: 523 K durante 48 h

38

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis

- RAMP 2: 120 K/h
- DWELL 2: 523 K

#### 3.2.1. Síntesis del $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$

Para este primer compuesto se realizó una molienda de 2 horas de los dos molibdatos de partida en las proporciones estequiométricas descritas arriba. Al ser este el primero en ser sintetizado, se efectuaron dos procesos en paralelo para comprobar cuál de los dos era más efectivo a la hora de obtener la fase ferroeléctrica  $\beta'$ . El procedimiento 1 constó de un solo tratamiento térmico, mientras que en el segundo se sometió a dos tratamientos térmicos con una molienda intermedia. El término “Quenching” en la Tabla 3 hace referencia a una bajada muy rápida de la temperatura, simulando un salto en escalón de una temperatura a otra.

Tabla 3. Descripción de los 2 procedimientos escogidos para la síntesis del molibdato de lantano-erbio,  $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$ .

	Procedimiento 1	Procedimiento 2
<b>Prensado</b>	A 230 MPa	A 230MPa
<b>Tratamiento térmico 1</b>	Horno tubular <ul style="list-style-type: none"> <li>• RAMP 1: 120 K/h</li> <li>• DWELL1: 1173 K durante 48 horas</li> <li>• RAMP 2: 1000 K/h (Quenching)</li> <li>• DWELL 2: 473 K</li> </ul>	Horno sandwich <ul style="list-style-type: none"> <li>• RAMP 1: 120 K/h</li> <li>• DWELL1: 1073 K durante 48 horas</li> <li>• RAMP 2: 1000 K/h (Quenching)</li> <li>• DWELL 2: 393 K</li> </ul>
<b>Molienda intermedia</b>	No se realiza	1 hora Rehacer las pastillas en la prensa
<b>Tratamiento térmico 2</b>	No se realiza	Horno sandwich <ul style="list-style-type: none"> <li>• RAMP 1: 120 K/h</li> <li>• DWELL1: 1173 K durante 48 horas</li> <li>• RAMP 2: 1000 K/h (Quenching)</li> <li>• DWELL 2: 473 K</li> </ul>

Una muestra de cada uno de los procedimientos se llevó a analizar mediante difracción de rayos X para comprobar su fase, que resultó ser la  $\beta'$  ferroeléctrica buscada. Se procedió a realizar más pastillas para las medidas dieléctricas usando el procedimiento

39

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### 3. Síntesis



1, debido a su mayor sencillez y en vista de que ambos habían conducido al resultado deseado. Se repitió todo y se obtuvo una nueva pastilla para realizar medidas.

Durante el ensayo de espectroscopía de impedancias la pastilla que había de  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  se partió, quedando solo un pequeño trozo para realizar las medidas. Al no tener más material para realizar el resto de los ensayos se tuvo que repetir el proceso de síntesis.

#### 3.2.2. Síntesis del $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$

Para esta segunda proporción se procedió de idéntica manera, realizando el mismo tratamiento térmico previo a los molibdatos de lantano y erbio y moliéndolos luego en proporciones estequiométricos en el mortero de Ágata. El polvo resultante es prensado en pastillas con la prensa hidráulica a las que se les realiza el procedimiento 2 descrito anteriormente (Tabla 3).

Se obtuvieron dos pastillas que fueron llevados al SEGAI para realizarles el análisis de difracción de rayos X. En el difractograma se observó la fase  $\beta'$  esperada más algunos picos atribuibles a parte de molibdato de lantano que no había llegado a reaccionar. Por este motivo, el procedimiento fue repetido más adelante optando esta vez por hacer dos pastillas y realizarle a cada una un tratamiento térmico distinto, sin molienda intermedia. A cada pastilla se le aplicó una rampa de 120 K/h hasta los 1173 K, una se mantuvo durante 32 horas y otra durante 48 horas, para finalizar con un quenching hasta los 473 K. Ambas muestras presentaron la fase ferroeléctrica tras realizar en análisis de rayos X.

#### 3.2.3. Síntesis del $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

En este caso se procedió de idéntica manera siguiendo el procedimiento 2 con la molienda intermedia (Tabla 3). Se obtuvieron dos pastillas con fase  $\beta'$  confirmada por análisis mediante difracción de rayos X. Más adelante hubo que sintetizar más material para obtener pastillas para los ensayos, por lo que el procedimiento fue repetido con el mismo resultado.

Con esto concluye la explicación de la síntesis del compuesto es sus 3 proporciones. El funcionamiento del instrumental utilizado y algunos conceptos teóricos se encuentran detallados en el apartado 2. **Procedimiento experimental** de este trabajo. El espesor de las pastillas usadas finalmente en los ensayos se detalla continuación:

- $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ : 510  $\mu\text{m}$
- $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ : 610  $\mu\text{m}$
- $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ : 600  $\mu\text{m}$

40

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 4. Resultados y discusión

*En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en cada ensayo (difracción de rayos X, ciclo de histéresis, espectroscopía de impedancias y análisis térmico) para cada uno de los 3 compuestos sintetizados:  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ . Asimismo, se comentan las distintas gráficas prestando especial atención a las diferencias en los parámetros medidos atribuibles a las diferentes proporciones del compuesto.*

### 4.1. Difracción de rayos X

Como se ha comentado en el apartado **2. Procedimiento experimental**, esta medida se realiza para comprobar la fase de la muestra, contrastando el difractograma obtenido con uno previo que actúa como patrón.

#### 4.1.1. Molibdato de erbio y molibdato de lantano

A continuación, se presentan los resultados de la difracción de rayos X para el  $\alpha\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Figura 31) y para el  $\gamma\text{-Er}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Figura 32) comparados cada uno con un patrón correspondiente a la fase buscada de cada compuesto.

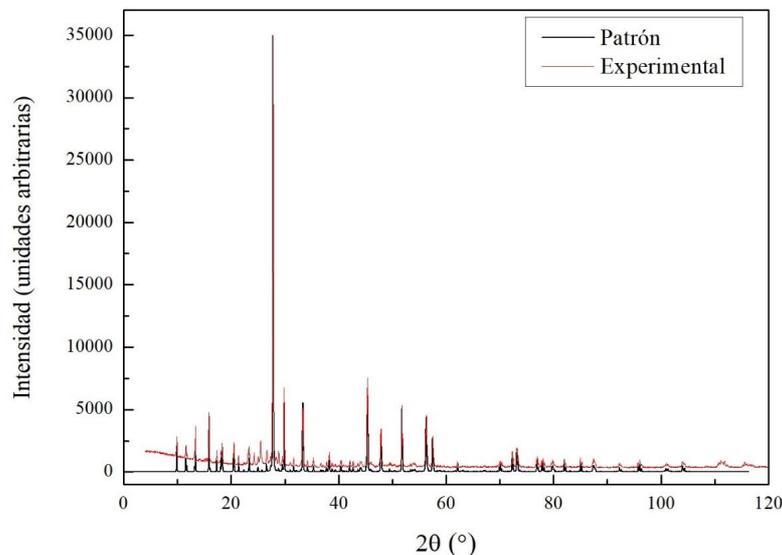


Figura 31. Difractograma experimental del molibdato de lantano (rojo) comparado con el patrón de la fase  $\alpha$  (negro).

41

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión

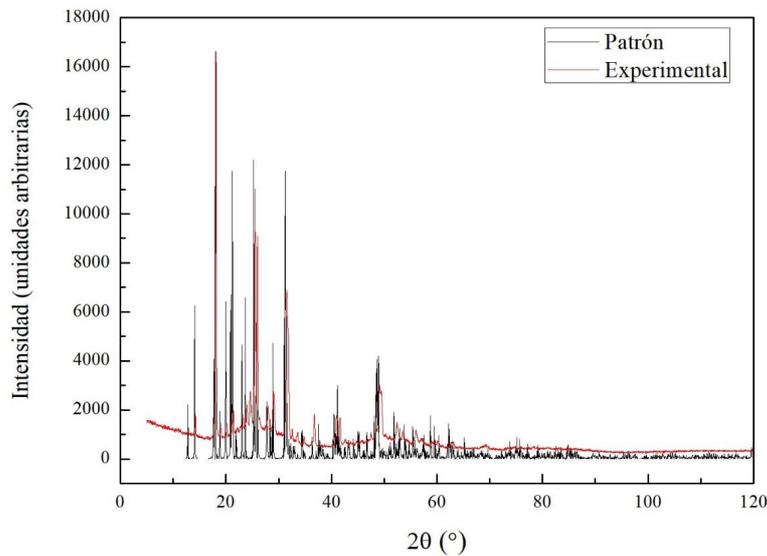


Figura 32. Difractograma experimental del molibdato de erbio (rojo) comparada con el patrón de la fase  $\gamma$  (negro).

Se aprecia en ambas figuras como el difractograma obtenido experimentalmente se corresponde bastante bien con el difractograma patrón. Para el molibdato de erbio, el patrón experimental tiene la fase  $\gamma$ , pero está hidratado, por lo que presenta un fondo modulado y los picos se ensanchan perdiendo resolución. Tanto para estos dos compuestos, como para los 3 molibdatos de lantano erbio se tuvo que realizar un ajuste al estar los datos experimentales en una escala y los del patrón en otra.

4.1.2. Molibdato de lantano-erbio

El Servicio Integrado de Difracción de Rayos X del SEGAI proporcionó el difractograma patrón para el  $\text{LaEr}(\text{MO}_4)_3$ , que se compara con los 3 difractogramas experimentales obtenidos para cada compuesto (Figura 33). Se presenta primero el compuesto original y debajo la comparación de las otras 2 proporciones.

Se puede observar cómo los difractogramas se corresponden con el patrón, con excepción de ligeros desplazamientos o diferencias entre picos debido a la mayor proporción de lantano o de erbio. Al aumentar la proporción de lantano los picos se desplazan hacia ángulos más pequeños, y al contrario, si aumenta la proporción de erbio. Esto se relaciona con la ley de Bragg, según la cual, al aumentar el ángulo de difracción para la misma longitud de onda, el espacio interplanar disminuye. Con estos resultados, se puede concluir que los 3 compuestos poseen la fase  $\beta'$  ferroeléctrico

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión

buscada y pasar a su caracterización mediante el ciclo de histéresis propio de los materiales ferroeléctricos.

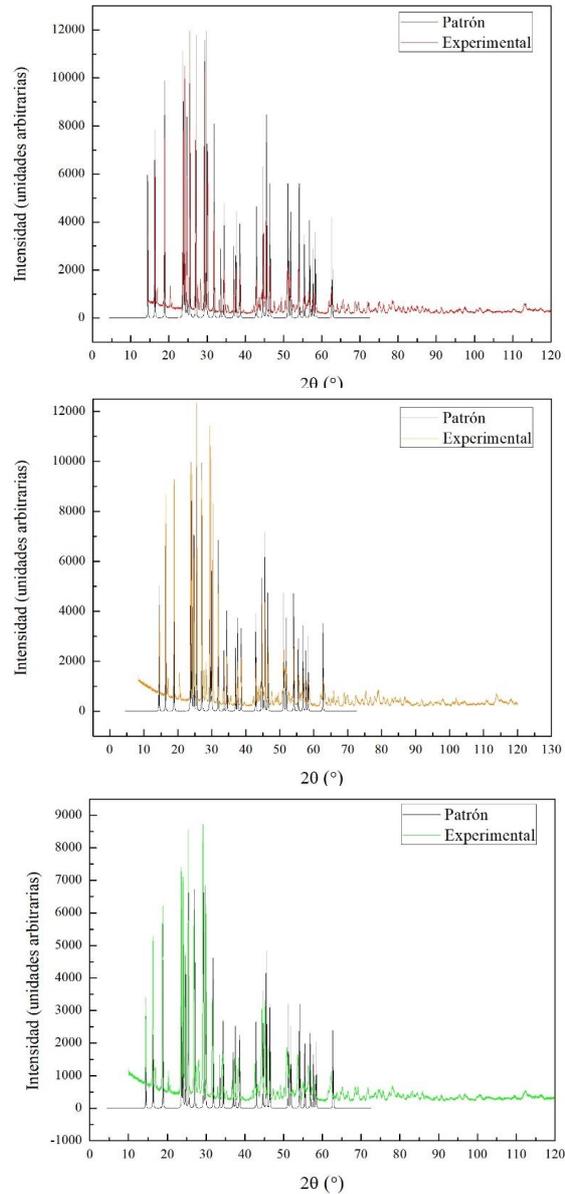


Figura 33. Comparación del patrón de la fase 6' ferroeléctrica con los difractogramas experimentales del  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (rojo), el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (naranja) y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (verde).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión



4.2. Ciclo de histéresis

Una vez comprobado que los materiales sintetizados corresponden con los compuestos objeto de este trabajo, se procedió a su caracterización eléctrica. Dado el carácter ferroeléctrico de esta familia de compuestos, se comenzó realizando los correspondientes ciclos de histéresis (P-E) a diferentes temperaturas. Sin embargo, durante el ensayo se observó que al aumentar la temperatura para el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  prácticamente no se apreciaba histéresis. Por tanto, para estos dos solo se llevó a cabo la medida a temperatura ambiente y para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  se hicieron medidas a temperatura ambiente, 323, 348, 373 y 413 K.

En la Figura 34 se presentan primero los ciclos de histéresis para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  para dos campos eléctricos máximos (7.84 y 25.5 kV/cm) a las temperaturas referidas anteriormente.

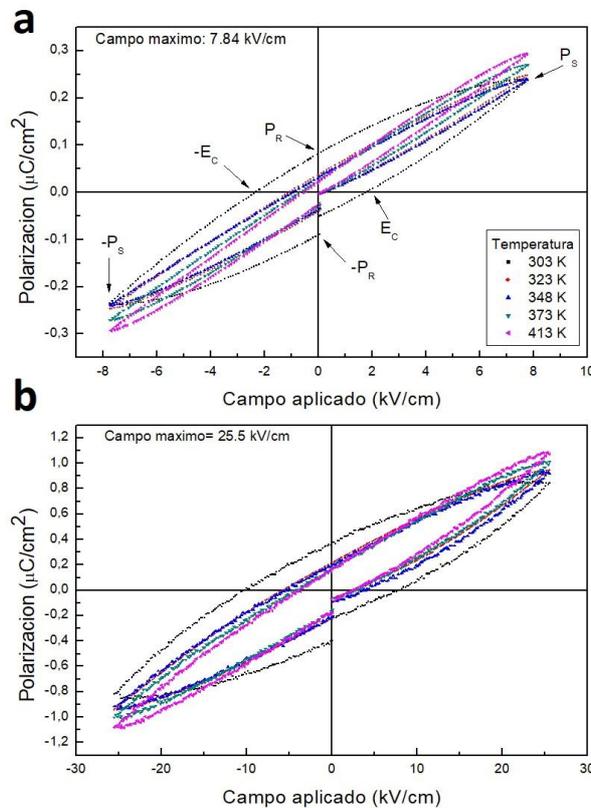


Figura 34. Ciclos de histéresis del  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  para un campo máximo aplicado de 7.84 kV/cm (a) y de 25.5 kV/cm (b) a 50 Hz, a diferentes temperaturas comprendidas entre 303 y 413 K. En la primera se han indicado, además, los parámetros de polarización máxima ( $P_s$ ), polarización remanente ( $P_R$ ) y campo eléctrico coercitivo ( $E_c$ ) para 303 K.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

#### 4. Resultados y discusión

Como se puede apreciar, el ciclo tiende a disminuir su amplitud conforme aumenta la temperatura para ambos campos aplicados, como es esperable en un material ferroeléctrico. Ante la imposibilidad de realizar medidas a temperatura para los otros dos compuestos, se presenta en la Figura 35 la comparación entre los 3 compuestos a temperatura ambiente para 4 voltajes máximos aplicados. Al tratarse de muestras diferentes con distinto espesor, el campo máximo aplicado difiere entre ellas, aunque el voltaje máximo haya sido el mismo, por lo que es este último el que se indica en los encabezados. Durante todas las medidas de histéresis se procuró mantener el periodo de la señal a aplicar en 20 ms (50 Hz), sin embargo, para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  esto no fue posible y las medidas se tomaron con un periodo de 30 ms (33 Hz).

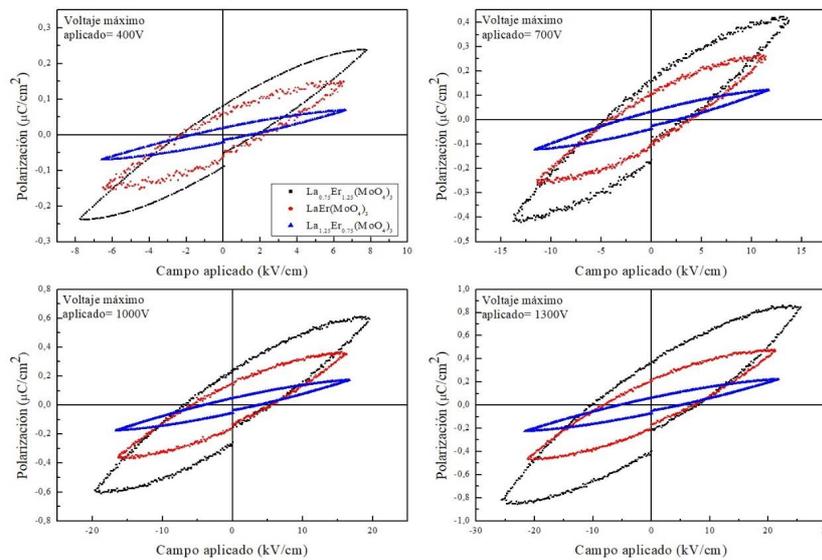


Figura 35. Ciclos de histéresis del  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (■), el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (▲) a temperatura ambiente para 4 voltajes máximos aplicados: 400 V (a), 700 V (b), 1000 V (c) y 1300 V (d).

Para los 4 voltajes máximos aplicados, se observa la disminución y estrechamiento del ciclo a medida que aumenta la proporción de lantano, siendo el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  el que presenta un ciclo mayor.

Del ensayo de ciclo de histéresis se obtienen los 4 parámetros de interés: polarización de saturación ( $P_s$ ), polarización remanente ( $P_R$ ), campo eléctrico coercitivo ( $E_C$ ) y área del ciclo ( $A_C$ ). El interés principal era ver su evolución con la temperatura para cada compuesto, pero ante la imposibilidad de obtener esas medidas en temperatura se presenta en la Figura 36 una comparación de los parámetros de los 3 compuestos a temperatura ambiente en función del campo máximo aplicado.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

#### 4. Resultados y discusión

Se observa valores mayores en cuanto a polarización y área de ciclo con menor proporción de lantano en el compuesto; para el campo coercitivo se observa el mayor para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ . Además, para el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ , se observa como la polarización máxima y la remanente llegan al punto de saturación casi horizontal para un campo máximo aplicado de 30 kV/cm.

Como se podía anticipar comparando los ciclos de histéresis, el mejor comportamiento lo tiene el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ , mostrando mayores valores en cuanto a polarizaciones y área del ciclo. Esto puede ser ventajoso según la aplicación que se quiera dar al material, si interesa que mantenga la polarización inducida aún bajo la acción de fuertes campos eléctricos, es conveniente que tenga un campo eléctrico coercitivo grande.

Los valores de  $P_S$  y  $P_R$  son relativamente bajos para un ferroeléctrico propio, siendo esto un indicador de su carácter de ferroeléctricos impropios.

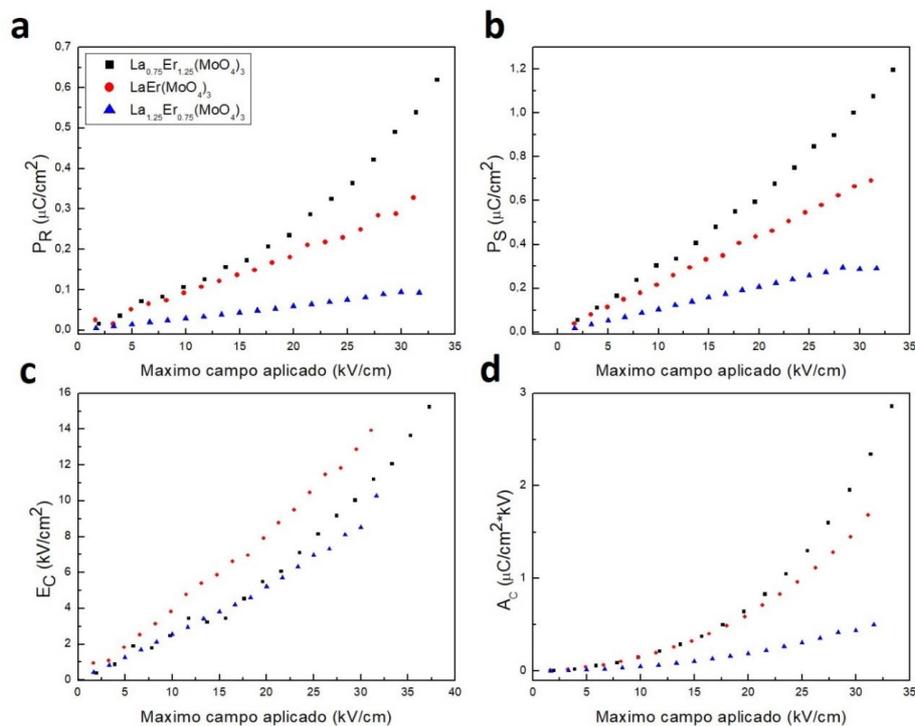


Figura 36. Dependencia de la polarización remanente (a), polarización máxima (b), campo coercitivo (c) y área del ciclo (d) con el campo aplicado y a temperatura ambiente para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (■), el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (▲).

Sergio Rodríguez Rodríguez

46

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 2020/04/17 21:10:03

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:16:19

Fernando Rivera López  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión



4.3. Espectroscopía de impedancias

Se realizaron las medidas de espectroscopía de impedancias para obtener los valores de la permitividad dieléctrica y de la conductividad de las muestras de  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ . El ensayo se realiza en ascenso y en descenso de temperatura y en un barrido de frecuencias, como se ha detallado en el apartado Procedimiento Experimental.

4.3.1. Permitividad frente a la temperatura

En la Figura 37 se representa la parte real de la permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) frente a la temperatura, para los 3 compuestos y para las frecuencias de 50 kHz y 100 kHz.

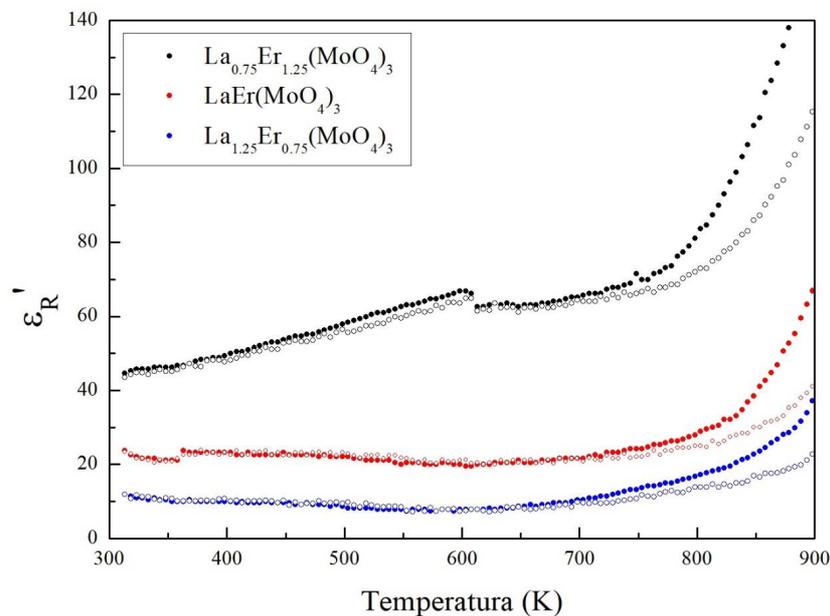


Figura 37. Parte real de la permitividad dieléctrica frente a la temperatura durante la etapa de enfriamiento. El  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (●), el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (●) se representan con puntos cerrados para la frecuencia de 50 kHz y puntos abiertos para la de 100 kHz.

En Hernández Suárez et al. (2013) se llevó a cabo el estudio de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ , observándose una transición de fase suave en torno a los 500 K. Por tanto, es esperable encontrar una transición de fase similar para los 3 compuestos sintetizados en este trabajo. Con este objeto se presenta en la Figura 34 la permitividad frente a la temperatura usando una escala distinta en el

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

#### 4. Resultados y discusión

eje de abscisas, para adecuarse al rango de cada compuesto y observar mejor la transición.

En la Figura 38 se observa la posible transición de fase para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  en el entorno de los 600 K, donde se aprecia un pico en la permitividad. Para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  la transición se halla entre los 500 y los 550 K, siendo para estos dos bastante menos clara. Las medidas de análisis térmico presentadas posteriormente sirven para respaldar la presencia de las transiciones de fase observadas aquí.

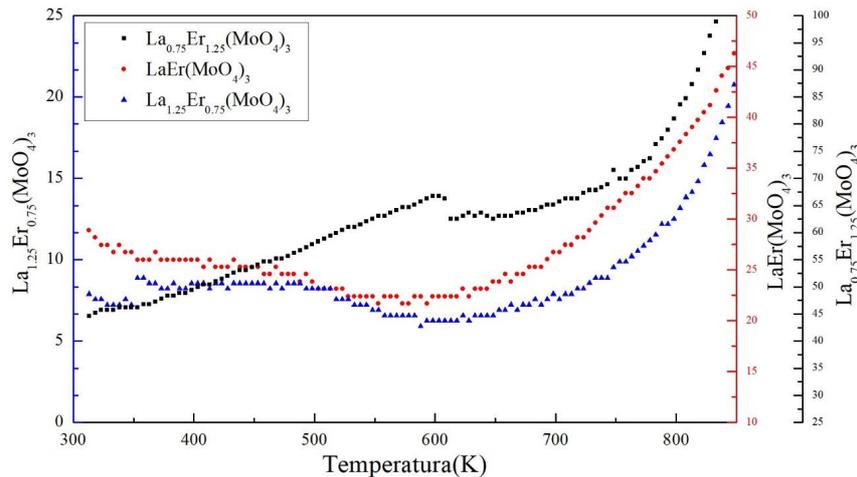


Figura 38. Parte real de la permitividad dieléctrica representada frente a la temperatura con 3 escalas distintas para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (■), el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (▲), para la frecuencia de 50 kHz.

Los valores de permitividad dieléctrica son mayores cuanto menor es la proporción del lantano, siendo todos ellos relativamente pequeños (entre 20 y 160 aproximadamente) en comparación a los valores que puede alcanzar un ferroeléctrico propio como el titanato de bario ( $\epsilon=1000$ ). Esto es indicativo del carácter de ferroeléctricos impropios de los materiales sintetizados.

#### 4.3.2. Permitividad frente a la frecuencia

En la Figura 39 se representa la parte real de la permitividad ( $\epsilon'$ ) frente a la frecuencia (de 5 Hz a 13 MHz efectuando un barrido logarítmico) para los 3 compuestos y para 6 temperaturas distintas: 403, 453, 553, 623, 673 y 733 K. Se descarta la zona de bajas frecuencias (por debajo de 1 kHz) por la importante influencia del ruido de baja frecuencia que distorsiona la medida. Asimismo, se ha eliminado la zona de altas frecuencias (a partir de 1 MHz).

4. Resultados y discusión

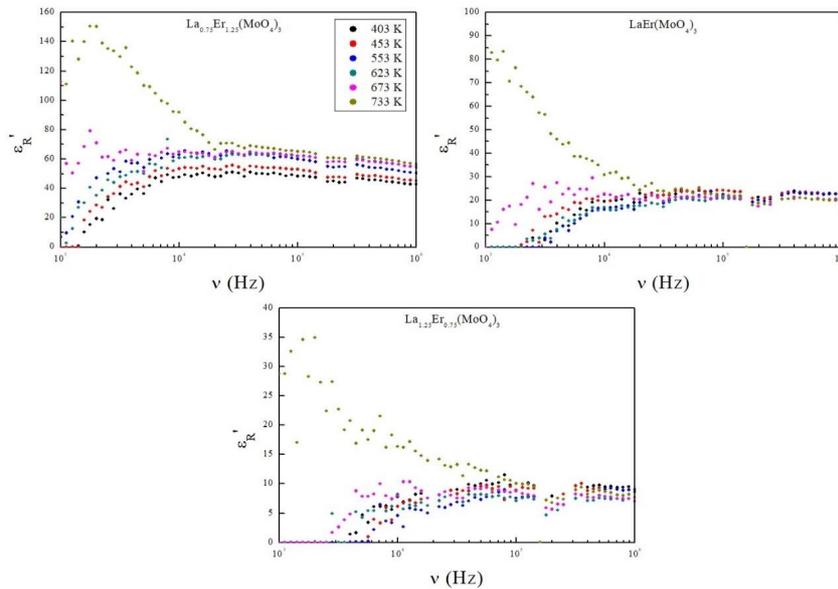


Figura 39. Parte real de la permitividad dieléctrica representada frente a la frecuencia para varias temperaturas comprendidas entre 403 y 703 K para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ .

Se observa como la dependencia de la permitividad con la temperatura se hace cada vez menor a medida que aumenta la frecuencia. Se observa que a partir de los 20 kHz aproximadamente la permitividad tiende a estabilizarse en torno a un valor y mantenerse constante, manteniéndose también constante la diferencia de esta debida a la temperatura. Este comportamiento es común para los 3 compuestos.

Para la zona anterior a los 20 kHz se deben distinguir los 3 compuestos por separado:

- $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ : de 403 K a 623 K la permitividad aumenta a medida que lo hace la frecuencia hasta llegar a un valor estable de aproximadamente 40 (403 K) y 60 (623 K). Para las temperaturas de 673 y 733 K la permitividad tiene un valor más alto a baja frecuencia (150 para 733 K) y disminuye a medida que aumenta esta, hasta llegar a aproximadamente el valor de 60. Esta diferencia en el comportamiento a baja frecuencia puede indicar la posible transición de fase observada en la Figura 33 en el entorno de los 600 K.
- $LaEr(MoO_4)_3$ : ocurre la misma diferencia con la temperatura que en el compuesto anterior, aunque menos marcado para los 673 K. La permitividad tiende a estabilizarse a partir de los 20 kHz en torno a un valor de 20.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

#### 4. Resultados y discusión

- $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ : se repite el comportamiento, pero solo para la temperatura de 733 K, estabilizándose la permitividad en torno a un valor de 7-8. Se observa, por tanto, una disminución de la anomalía con la temperatura a bajas frecuencias con el aumento de la proporción de lantano.

#### 4.3.3. Conductividad frente a la frecuencia

En la Figura 40 se representa la parte real de la conductividad ( $\sigma'$ ) frente a la frecuencia, para las 6 temperaturas anteriores y para los 3 compuestos.

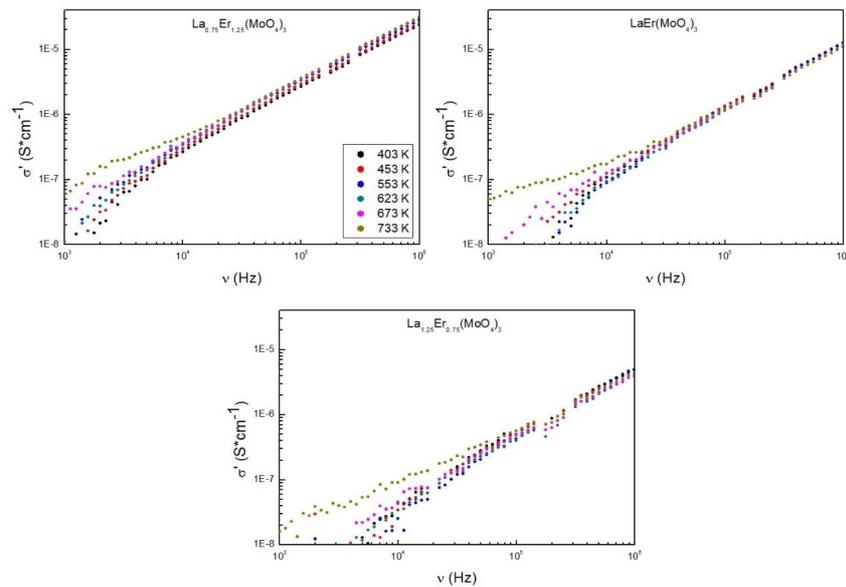


Figura 40. Parte real de la conductividad en función de la frecuencia para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  y varias temperaturas comprendidas entre los 403 y los 733 K.

Se observa una mayor dispersión de la conductividad con la temperatura a medida que aumenta la proporción de lantano, especialmente a frecuencias bajas (<20 kHz). A partir de ese punto las diferencias se reducen sustancialmente, siendo el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  el que difiere menos con la temperatura. La conductividad, además, aumenta de manera gradual con la temperatura.

50

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión



4.3.4. Parámetro S frente a la temperatura

Como se explicó en el apartado correspondiente del capítulo Procedimiento experimental, se realiza el ajuste de la conductividad al modelo de la Respuesta Dieléctrica Universal (UDR) [11] haciendo uso de la ecuación de Jonscher. De acuerdo con este modelo, la conductividad puede ser expresada como:

$$\sigma'(v) = \sigma_{DC} \left( 1 + \cos \left( S \cdot \frac{2}{\pi} \right) \cdot \left( \frac{v}{v_p} \right)^S \right) \quad (19)$$

Donde:

- $\sigma'$  es la parte real de la conductividad a una frecuencia determinada  $v$  ( $S \cdot cm^{-1}$ )
- $\sigma_{DC}$  es la conductividad de continua, el valor de la conductividad cuando la frecuencia es 0 para una temperatura determinada ( $S \cdot cm^{-1}$ )
- S es un parámetro muy sensible a cambios estructurales con la temperatura
- $v$  es la frecuencia, el parámetro independiente (Hz)
- $v_p$  es la frecuencia de crossover, indica la frecuencia a la que la ecuación de Jonscher empieza a depender de esta (Hz)

Mediante el ajuste las curvas de dispersión de la conductividad relativa a diferentes temperaturas se obtienen los parámetros  $\sigma_{DC}$ , S y  $v_p$  de la ecuación de Jonscher.

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 41 el ajuste realizado a la ecuación de Jonscher de la conductividad para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ .

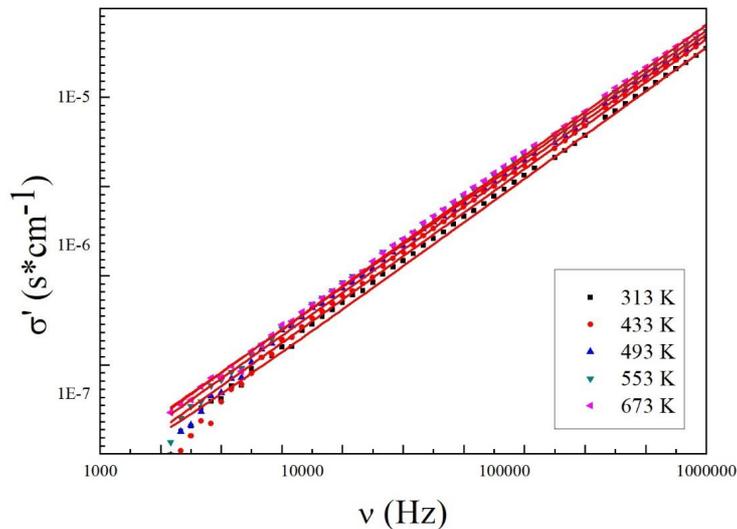


Figura 41. Ejemplo del ajuste de la conductividad a la ecuación de Jonscher realizado para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  para 5 temperaturas comprendidas entre los 313 y los 673 K.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

#### 4. Resultados y discusión

En la Figura 42, se representa el parámetro S obtenido del ajuste en función de la temperatura, para los 3 compuestos estudiados.

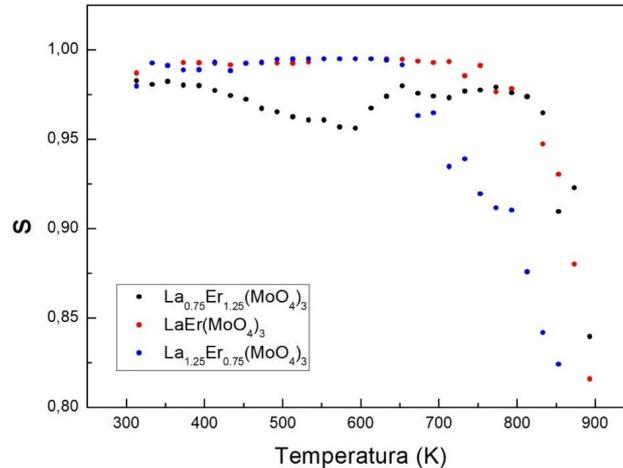


Figura 42. Parámetro S en función de la temperatura para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (●),  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (●).

Se observa un pico bastante marcado en el entorno de los 600 K para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ , pudiendo ser indicativo de la posible transición de fase observada en el estudio de la permitividad. Para los otros 2 compuestos, no se aprecian zonas de transición con el ajuste realizado.

#### 4.3.5. Tangente de pérdidas ( $\text{tg}\delta$ )

Se define como el cociente de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica ( $\epsilon''$ ) entre la parte real ( $\epsilon'$ ). Da una idea de la potencia absorbida por el material y la potencia perdida en forma de calor para distintas temperaturas y frecuencias. En general, en un dieléctrico interesa que la tangente de pérdidas sea lo más pequeña posible. En la Figura 42 se representa la tangente de pérdidas para los 3 compuestos, focalizando la zona en la que podrían tener lugar las transiciones de fase. Se observa una zona de pico negativo para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  entre los 600 y los 650 K, coincidiendo con lo observado para los parámetros anteriores. Para los otros 2 compuestos, se aprecia una zona con forma de "valle" entre los 500 y los 550 K, coincidiendo con lo observado para la permitividad en función de la temperatura.

4. Resultados y discusión

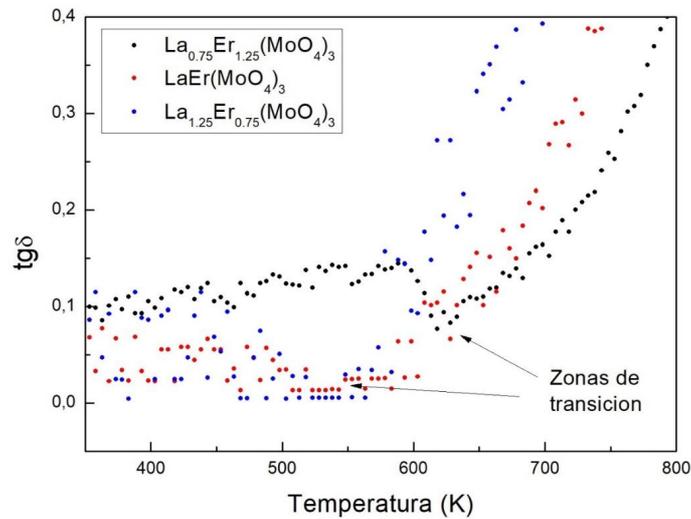


Figura 43. Tangente de pérdidas representada frente a la temperatura para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (●),  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (●). Se ha indicado con flechas las zonas de posible transición de fase.

#### 4.4. Análisis térmico

##### 4.4.1. Análisis termogravimétrico (TG)

En la Figura 43 se presenta el termograma realizado para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ , el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ , en el que se observa la pérdida de masa en porcentaje respecto al aumento de la temperatura. Se observa una ligera pérdida de masa entre los 400 y los 500 K para los 3 compuestos, debido a la pérdida de agua evaporada durante el calentamiento. Estos compuestos son altamente higroscópicos, por lo que siempre tienen un cierto contenido de humedad. La menor pérdida de masa es la del  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión

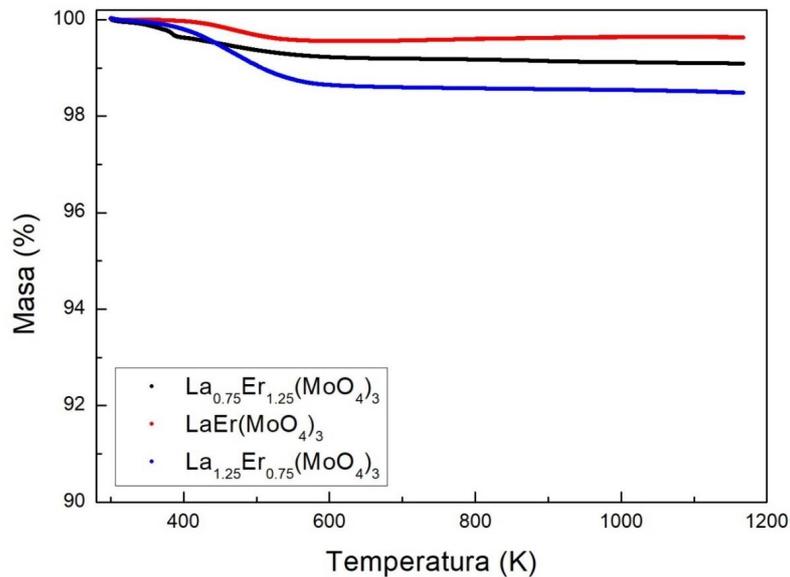


Figura 44. Termograma del  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  (●),  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  (●) y  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  (●). Se representa la pérdida de masa en porcentaje respecto al aumento de la temperatura.

4.4.2. Calorímetro diferencial de barrido

En la Figura 44 se representa el flujo de calor de la muestra a medida que se aumenta la temperatura. Los valores positivos indican intercambios de energía exotérmicos (emisión de energía) y los valores negativos indican intercambios endotérmicos (absorción de energía). Los cambios endotérmicos son los indicadores de cambios de fase, ya que afectan a la estructura interna del compuesto.

En la figura se observa una clara zona de “valle” en la región de los 600 K para los 3 compuestos, siendo las diferencias energéticas mínimas en función de la proporción de cada uno. Esta zona indica un cambio endotérmico en el material, siendo indicativo de la transición de fase observada en la caracterización eléctrica (estudio de la permitividad dieléctrica, el parámetro S y la tangente de pérdidas) en el entorno de los 600 K.

Sergio Rodríguez Rodríguez

54

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

4. Resultados y discusión

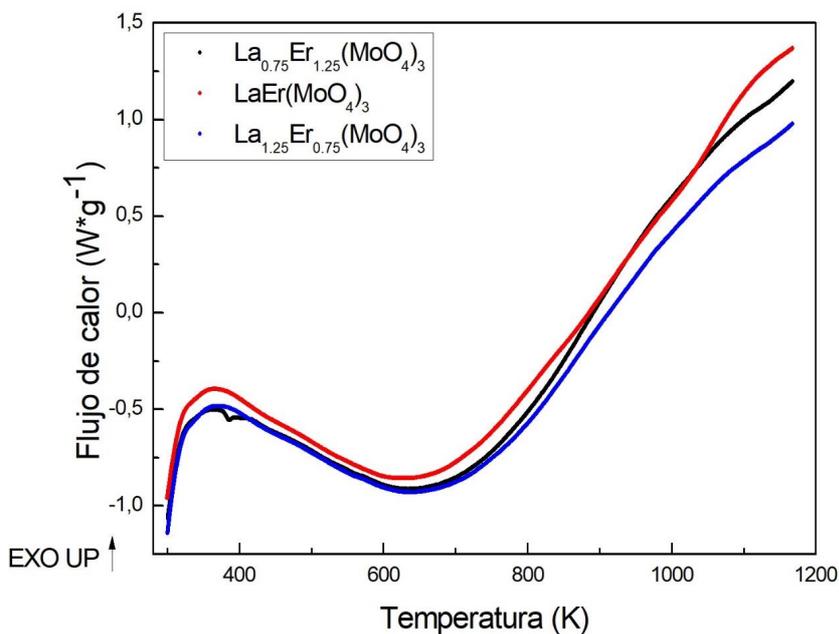


Figura 45. Curva de flujo calorífico respecto a la temperatura para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  (●),  $LaEr(MoO_4)_3$  (●) y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  (●).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 5. Conclusiones

Durante la fase de Síntesis se siguieron dos procedimientos distintos (un solo tratamiento térmico o dos tratamientos térmicos con molienda intermedia) para llegar a la fase ferroeléctrica  $\beta'$  del molibdato de lantano-erbio en las proporciones  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ , demostrando que con ambos se obtenía la fase ferroeléctrica buscada, confirmada mediante difracción de rayos X. Para el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ , en cambio, se vio que con los tratamientos anteriores aparecían picos de lantano sin reaccionar, por lo que se aplicaron dos tratamientos nuevos sin molienda intermedia (1173 K durante 32 y 48 horas) consiguiendo con ellos la fase ferroeléctrica. Según lo observado durante el prensado de las pastillas, existe una mejor cohesión entre los granos para proporciones más bajas de lantano. Esto queda patente en la dificultad para obtener pastillas compactas de la prensa (sin grietas y sin partirse al sacarlas del molde) a mayor proporción de lantano empleada. Asimismo, el compuesto  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  muestra una mayor facilidad para ser sintetizado en la fase correcta y unos mejores resultados en la totalidad de los ensayos realizados siendo, además, en el que mejor se observan los cambios de fase ferroeléctrica a paraeléctrica.

Durante los ensayos de ciclo de histéresis no fue posible realizar mediciones a temperaturas mayores que la ambiente para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ , anomalía atribuible al carácter de ferroeléctrico impropios de estos molibdatos. Es posible que para los 2 compuestos indicados el parámetro de orden que rige la polarización cambie con la temperatura, haciendo que se pierda el carácter ferroeléctrico para temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  sí se pudieron hacer las medidas a mayores temperaturas y se observó un estrechamiento o reducción del área efectiva del ciclo con la temperatura, como es esperable en un material ferroeléctrico. Se realizó, asimismo, la comparación del ciclo a temperatura ambiente de los 3 compuestos, en la que se aprecia una disminución del ciclo a medida que aumenta la proporción de lantano.

En cuanto a los parámetros del ciclo, se vio que la polarización máxima, la polarización de saturación y el área del ciclo, son mayores con menor proporción de lantano. Para el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  se observó como la polarización máxima y de saturación llegaban a saturarse para un campo aplicado de 30 kV/cm.

Para las medidas de espectroscopía de impedancias, se aprecia un posible cambio de fase para el  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  en torno a los 600 K y para el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  y el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  entre los 500 y los 550 K. Esto se observa en el estudio de la permitividad eléctrica respecto de la temperatura, el estudio del parámetro S y de la tangente de pérdidas.

La permitividad dieléctrica disminuye y la tangente de pérdidas aumenta con la proporción de lantano, lo cual indica que, a mayor proporción, peor carácter dieléctrico del compuesto y más energía perdida en forma de calor.

56

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## 5. Conclusiones



Los parámetros de permitividad dieléctrica y polarización remanente son sustancialmente más bajos para los 3 compuestos, que las típicas de los ferroeléctricos propios ( $\epsilon=1000$  para el titanato de bario), siendo esto indicativo de que se trata de ferroeléctricos impropios. Como ya se ha comentado, este tipo de compuestos tienen especial interés en aplicaciones ópticas como la conversión IR a luz visible, la fabricación de láseres de estado sólido o la generación del segundo armónico y la recolección de energía piroeléctrica.

La caracterización se completó con el análisis térmico. En el análisis termogravimétrico no se apreció ninguna pérdida de masa, más allá de la pérdida por la humedad evaporada durante el calentamiento. El compuesto que menos masa perdió y, por tanto, menos humedad absorbió, fue el  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ . En el calorímetro diferencial de barrido se corrobora la zona de transición de fase detectada mediante la espectroscopía de impedancias en el entorno de los 600 K, por la presencia de una zona negativa de cambio endotérmico de energía.

### 5.1. Líneas futuras de trabajo

En primer lugar, sería interesante sintetizar el molibdato de lantano-erbio para proporciones distintas a las que se han realizado en este trabajo. De esta manera se podría comprobar si continúa la tendencia que se ha observado de disminuir sus parámetros de histéresis y su permitividad eléctrica a medida que se aumenta la proporción de lantano.

También convendría investigar en profundidad el por qué para el compuesto de menor concentración en lantano la histéresis se mantiene perfectamente con la temperatura, mientras que, para las otras 2 proporciones, la histéresis desaparece a partir de los 303 K. Un ensayo de luminiscencia puede servir para identificar y precisar mejor las transiciones de fase que se han observado durante el trabajo.

En cuanto a las aplicaciones planteadas, estos materiales parecen ser muy prometedores, pero es necesario realizarles una caracterización más completa. Se debería realizar un estudio del coeficiente piroeléctrico del material y su capacidad para almacenar energía (colectores piroeléctricos), así como un estudio en profundidad de sus propiedades ópticas. Para ello, sería fundamental realizar un ensayo sometiendo al material a varias longitudes de onda del espectro infrarrojo cercano (NIR, en torno a 900 nm) y observar si emite luz en el espectro visible y en caso de que así sea, en que longitudes de onda. Asimismo, sería conveniente realizar una medida de espectroscopía de Raman, para observar igualmente a que longitudes de ondas es capaz de emitir el compuesto. Por supuesto, dichos ensayos deberían realizarse para varias muestras del  $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$  en distintas proporciones y comparar su desempeño, aunque a la luz de lo observado en este trabajo lo previsible sería que a mayor proporción de erbio y menor de lantano, mejores propiedades ópticas presente el material.

57

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Conclusions

During synthesis phase two different processes were followed (a single thermal treatment or two thermal treatments with an intermediate milling) to get the ferroelectric phase  $\beta'$  of the lanthanum-erbium molybdate in the proportions  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$ . Both processes were found appropriate to obtain the desired ferroelectric phase, confirmed by X-ray diffraction. For the  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  proportion, however, they were observed in the diffractogram some peaks of lanthanum molybdate that had not reacted, so they were applied two new thermal treatments without intermediate milling (1173 K during 32 and 48 hours), obtaining this time the ferroelectric phase. According to what was observed during the pressing process, pellets with smaller proportions of lanthanum show a better cohesion between the grains. This is patent in the difficulty to obtain compact pellets from the pressing process (with no cracks and without breaking when taking them from the mold) with bigger proportions of lanthanum. Additionally, the  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  compound shows a greater ease to be synthesised with the correct phase and better results in every trial carried out. It is, as well, the compound in which phase changes from ferroelectric to paraelectric phase can be more clearly beheld.

During hysteresis loop trials it was not possible to make measurements at higher temperatures than the background one for the  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  and the  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ . This anomaly can be attributable to the improper ferroelectric character of these molybdates. It is possible that the order parameter which rules the polarization for these 2 compounds changes with the temperature, making them losing the ferroelectric property at higher temperatures than the background one. For the  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  it was possible to make the measurements at higher temperatures and a narrowing of the loop is observed while the temperature rises, as it is expectable for a ferroelectric material. The hysteresis loops for the 3 compounds at background temperature were compared and it was observed a reduction of the loop for bigger proportions of lanthanum.

Regarding to loop parameters, it was shown that saturation polarization, remanent polarization and loop area are higher for smaller lanthanum proportions. For the  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  it was observed how maximum polarization reached the saturation level (constant value of polarization) for an external applied electric field of 30 kV/cm.

For impedance spectroscopy measurements, it is appreciated a possible phase change for the  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  around 600 K and for the  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  and the  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  between 500 and 550 K. These transition zones can be observed in the study of the electric permittivity as a function of the temperature, the S parameter and the lost tangent.

The dielectric permittivity decreases and loss tangent increases as the lanthanum proportion is increased so, for a bigger proportion, it has a worse dielectric character and more heat losses.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Conclusions



The dielectric permittivity and remanent polarization are substantially lower for the 3 compounds than the typical ones for proper ferroelectrics ( $\epsilon=1000$  for barium titanate), being an indication of the improper ferroelectric character of these materials. These compounds have a great interest on optical applications such as IR to visible light converters (upconversion), solid state laser or second harmonic generation, as also on pyroelectric energy harvesting.

The characterization of the compounds was complemented with a thermal analysis. In the thermogravimetric analysis it was not appreciated any significant mass loss, besides the loss of humidity during the heating. The compound with the smallest mass loss was the  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  so it was also the compound which absorbed less humidity. In the differential scanning calorimetry it was corroborated the transition phase zone detected before by impedance spectroscopy around 600 K, showed as a negative zone of endothermic energy change.

## Future work lines

First of all, it would be interesting to synthesise the lanthanum-erbium molybdate for distinct proportions than those synthesised in the present work. In this way it could be checked if the tendency observed (hysteresis parameters and electric permittivity decrease as the lanthanum proportion increases) continues.

Also, the reason why the  $\text{La}_{0.75}\text{Er}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  maintains the hysteresis at high temperatures while for the  $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$  and the  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  the hysteresis disappears at 303 K should be elucidated. A luminescence trial should help identifying and precisising the phase transitions observed during this work.

Regarding to the applications brought up, these materials seem very promising, but it is necessary to carry out a more complete characterization. It must be conducted a study of the pyroelectric coefficient of the material and its capacity to harvest energy (pyroelectric collectors). As well, an in-depth study of its optical properties must be done: a trial subjecting the material to various wavelengths of the near-infrared spectrum (about 900 nm) and observe if light in the visible spectrum is emitted and with which wavelength. Additionally, it would be convenient to make a Raman spectroscopy measurement to observe as well which wavelength the material is capable to emit. Of course, those trials should be conducted for various samples of different proportions of the  $\text{La}_{(2-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_3$  and be compared, although the expected result will be to see better optical properties for smaller proportions of lanthanum.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Glosario de términos

### Análisis térmico

Consiste en dos ensayos realizados en paralelo que dan información adicional del compuesto, a parte de la obtenida del análisis eléctrico. Se realiza un análisis termogravimétrico (TG) que informa acerca de la cantidad de materia perdida en forma de productos volátiles durante el calentamiento de una muestra. Asimismo, se realiza un calorímetro diferencial de barrido (DSC) cuyo objetivo es medir los cambios energéticos (exotérmicos y endotérmicos) sufridos por el compuesto durante el calentamiento.

### Campo eléctrico coercitivo

Es el valor del campo eléctrico externo aplicado necesario para devolver la polarización inducida de su valor de saturación a 0.

### Ciclo de histéresis ferroeléctrico

Un material ferroeléctrico no se polariza de manera lineal, sino que varía en función de en qué dirección se le aplique el campo eléctrico externo. Así, si se le aplica un campo positivo, se induce una polarización positiva en el sentido del campo hasta llegar a un valor de polarización máxima o de saturación. Si a continuación se le aplica un campo eléctrico en sentido contrario, la polarización disminuirá, pasando por 0 y llegando a un valor negativo máximo o de saturación. En este punto si se vuelve a aumentar el campo se puede llevar de nuevo la polarización al estado de saturación positivo. La representación de este ciclo recibe el nombre de ciclo de histéresis ferroeléctrico.

### Clases cristalinas

Una red cristalina se forma por operaciones de traslación y rotación de la celda unidad. Realizando estas últimas siguiendo ejes de simetría y manteniendo un punto siempre invariante resulta que hay 32 formas de rotación. Según la manera de rotar la celda unidad para conformar la estructura cristalina se distinguen las 32 clases cristalinas.

### Colectores de energía (Energy harvesters)

Son dispositivos que hacen uso de fuentes de energía externas (solar, eólica, piroeléctrica, etc.) para transformarla en energía eléctrica y almacenarla con el fin de alimentar pequeños sensores u otro tipo de aparatos, generalmente de difícil acceso, alargando así muchísimo su vida útil sin necesidad de mantenimiento.

60

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### Conductividad eléctrica

Es la medida de un determinado material de la capacidad que tiene de dejar pasar la corriente eléctrica a través de él. Su unidad es el  $S^{-1}\cdot m^{-1}$ .

### Difracción de rayos X

Es una técnica de análisis de materiales que consiste someter a una muestra a rayos X con longitud de onda similar a la distancia interatómica efectuando un barrido desde diferentes ángulos. Midiendo la intensidad con que los rayos son difractados para cada ángulo se obtiene un patrón que da información acerca de la estructura interna del material.

### Dominio ferroeléctrico

Un material ferroeléctrico presenta sus moléculas agrupadas en zonas llamadas dominios, dentro de los cuales todas se comportan como una unidad ante la presencia de un campo eléctrico externo, polarizándose y orientándose de la misma forma.

### Espectroscopía de impedancias

Se trata de una técnica de análisis de materiales que da información acerca de la permitividad eléctrica y la conductividad eléctrica en función de la frecuencia. Para ello, se somete a la muestra a un campo eléctrico de amplitud constante y se ejecuta un barrido en frecuencia, obteniendo un valor de impedancia para cada frecuencia analizada, de la que se obtiene el valor de la permitividad eléctrica y la conductividad eléctrica a dicha frecuencia. El barrido se repite a distintas temperaturas para así obtener también la dependencia de la permitividad y la conductividad en función de esta.

### Estructura tipo scheelita

La scheelita es un mineral con la fórmula  $CaWO_4$  cuyo principal uso es la obtención de wolframio. Se denomina con estructura scheelita a los compuestos que presentan esta misma fórmula: los wolframatos, sustituyendo el calcio por otros elementos, y los molibdatos, en los que el wolframio es sustituido por molibdeno y en el lugar del calcio se pueden encontrar distintas tierras raras, como el lantano y el erbio.

### Ferroelectricidad

Es la propiedad de algunos cristales polares por la cual pueden exhibir una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico externo. Además, mediante la aplicación de éste, se puede variar la polarización inducida en el material entre dos estados de polarización de saturación  $+P_s$  y  $-P_s$ .

61

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### Generación de segundo armónico (Second Harmonic Generation, SHG)

Es un proceso óptico por el cual ciertos tipos de materiales no lineales, al recibir dos fotones con una frecuencia  $\omega$ , son capaces de emitir un fotón del doble de frecuencia  $2\omega$  y el doble de energía coherente con los dos fotones recibidos.

### Láser

Es el acrónimo de Amplificación de Luz Estimulada por Radiación (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) y consiste en la aplicación práctica de un efecto de la mecánica cuántica, la emisión estimulada, para crear un haz de luz coherente concentrado en un solo punto.

### Método de reacción en estado sólido

Es una técnica de síntesis de materiales que consiste en hacer reaccionar los reactivos a una alta temperatura, pero sin llegar nunca a la temperatura de fusión. Asimismo, es muy importante el proceso de molienda previo a los tratamientos térmicos para mejorar al máximo el área efectiva de contacto entre los granos de los reactivos.

### Patrón de difracción

Es el nombre que recibe el patrón de un determinado compuesto obtenido a partir del análisis de difracción de rayos X. También se conoce como difractograma.

### Permitividad eléctrica

Es un parámetro físico de un material que describe como es afectado por un campo eléctrico externo, o lo que es lo mismo, su tendencia a polarizarse y almacenar carga al ser expuesto a dicho campo. Los valores de permitividad se suelen dar en su valor relativo, en relación con la permitividad en el vacío que es aproximadamente  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$ .

### Piroelectricidad

Es la propiedad de algunos cristales polares por la cual al experimentar una variación de la temperatura a lo largo del tiempo se induce una polarización en el material.

### Polarización

La polarización sobre una superficie  $S$  de un material dieléctrico es la cantidad de carga eléctrica depositada sobre el mismo partido por la superficie. Su unidad en el Sistema Internacional es el  $\text{C}/\text{m}^2$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

### Polarización remanente

Cuando se aplica un campo eléctrico externo a un material ferroeléctrico llevándolo hasta su polarización máxima y posteriormente se retira, no se pierde toda la polarización inducida en el material, sino que una parte de ella se mantiene. Es la que se conoce como polarización remanente.

### Polarización de saturación

Es como se conoce al valor máximo de polarización al que puede llegar un material ferroeléctrico, tanto positiva como negativamente. Aunque se aumente más el campo eléctrico externo, la polarización no pasará de dicho valor.

### Polimorfismo

Es la capacidad de un sólido cristalino de existir con diferentes formas o estructuras cristalinas denominadas fases, pudiendo cada fase presentar diferentes propiedades como la ferroelectricidad.

### Precalcinación

Recibe este nombre el tratamiento térmico que se da a los distintos compuestos antes de comenzar el proceso de reacción en estado sólido en sí. Se realiza con el objetivo de eliminar el posible contenido de humedad que puedan presentar los compuestos.

### Sistema molibdato lantano-erbio

Los molibdatos son un tipo de compuestos que siguen la estructura tipo scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) usando molibdeno en lugar de wolframio. El primer molibdato fue el de gadolinio y a partir de él se han ido sintetizando distintos tipos sustituyendo el gadolinio por otras tierras raras, en este caso, lantano y erbio.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Referencias

- [1][https://es.wikipedia.org/wiki/F%C3%ADsica\\_de\\_la\\_materia\\_condensada](https://es.wikipedia.org/wiki/F%C3%ADsica_de_la_materia_condensada) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [2]<https://soloesciencia.com/2018/02/12/que-es-la-fisica-de-la-materia-condensada/> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [3][https://ocw.uma.es/pluginfile.php/956/mod\\_resource/content/0/Tema5\\_01\\_doc.pdf](https://ocw.uma.es/pluginfile.php/956/mod_resource/content/0/Tema5_01_doc.pdf) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [4]<https://es.slideshare.net/samuelbelmar1/celda-unidad> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [5]C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Editorial Reverté, S.A. 3ª edición, 2003.
- [6][https://www2.uned.es/cristamine/cristal/crist\\_clasessimet.htm](https://www2.uned.es/cristamine/cristal/crist_clasessimet.htm) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [7][http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_03.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03.html) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [8]<https://materialesavanzados.wordpress.com/2015/01/30/simetria-puntual-en-cristales-%E2%80%A8y-proyeccion-estereografica/> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [9]<https://es.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricidad> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [10][http://teleformacion.edu.aytolacoruna.es/FISICA/document/fisicaInteractiva/sacaleE\\_M2/Piezoelectricidad/Piezoelctricidad.htm](http://teleformacion.edu.aytolacoruna.es/FISICA/document/fisicaInteractiva/sacaleE_M2/Piezoelectricidad/Piezoelctricidad.htm) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [11]A.G. Castellanos Guzmán. "Sobre las propiedades dieléctricas en materiales, relacionadas por la simetría; las boracitas un ejemplo típico", *Revista Mexicana de Física* 28 no. 3, p. 319-353, 1982.
- [12]<https://www.textoscientificos.com/fisica/materiales-ferroelectricos> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [13]A. Lüker, Ph.D. *Sol-Gel derived Ferroelectric Thin Films for Voltage Tuneable Applications*, VDM Verlag Dr. Müller, 2010.
- [14][https://es.wikipedia.org/wiki/Peter\\_Debye](https://es.wikipedia.org/wiki/Peter_Debye) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [15][https://es.wikipedia.org/wiki/Erwin\\_Schr%C3%B6dinger](https://es.wikipedia.org/wiki/Erwin_Schr%C3%B6dinger) consultado por última vez el 15/04/2020.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Referencias

- [16]<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150199508236015?journalCode=gfer20> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [17]J. Valasek. "Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". *Physical Review*, no. 15, p. 537-538, 1920.
- [18]C. Guzmán Afonso. "Preparation and characterization of rare earth molybdates: structure-property relation", Universidad de La Laguna, 2015.
- [19]L. E. Cross, A. Fouskova and S. E. Cummins. "Gadolinium Molybdate, a New Type of Ferroelectric Crystal". *Phys. Rev. Lett.* no. 21, p. 812-814, 1968.
- [20]E.T. Keve. "Ferroelectric ferroelastic paramagnetic-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates". *VI. J. Chem. Phys.* no. 54, p. 3185, 1971.
- [21]B. K. Ponomarev. "Magneto-electrical properties of rare earth molybdates". *Ferroelectrics* no. 280, p. 95, 2002.
- [22]H. J. Borchardt and P. E. Bierstedt. "Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: a ferroelectric laser host", *Appl. Phys. Lett.* no. 8, p. 50, 1966.
- [23]S. Kojima and T. Nakamura. "Electro-optical properties of gadolinium molybdate", *Phys. Rev. B* 18, p. 453, 1978.
- [24]D. M. Bubb, D. Cohen and S. B. Qadri. "Infrared to visible upconversion in thin films of LaEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.* no. 87, p. 131909, 2005.
- [25]A. Hernández Suárez, C. Guzmán Afonso, J. López Solano, C. González Silgo, M. E. Torres, N. Sabalisk, E. Matesanz, J. Rodríguez Carvajal. "Ferroic phase transition in LaEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>", *Powder Diffraction*, vol. 28 (2), p. S86-S93, September 2013.
- [26]T. Wakamatsu, K. Tanabe, I. Terasaki, H. Taniguchi. "Improper ferroelectrics as high-efficiency energy conversion materials". *Phys. Status Solidi (RRS)*, vol. 11, no.5, p. 17000, 2017.
- [27]M. A. Khan, J. A. Caraveo-Frescas, H. N. Alshareef. "Hybrid dual gate ferroelectric memory for multilevel information storage". *Organic Electronics*, no. 16, p. 9-17, 2015.
- [28]A. A. Kaminski. "Orthorhombic ferroelectric and ferroelastic Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystal – a new many-purposed nonlinear and optical material: efficient multiple stimulated Raman scattering and CW and tunable second harmonic generation". *Optical Materials*, no. 7, p. 59-73, 1997.
- [29]<http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/el-laser.html> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [30]<https://www.ulsinc.com/es/conocer/historia-del-l%C3%A1ser> consultado por última vez el 15/04/2020.

65

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Referencias

- [31]<https://menteacida.com/el-laser.html> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [32][https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state\\_laser](https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state_laser) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [33]<https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-is-a-solid-state-laser> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [34]H. Nishioka, W. Odajima, M.Tateno, A. Ueda. "Femtosecond continuously tunable second harmonic generation over the entire-visible range in orthorhombic acentric  $Gd_2(MoO_4)_3$  crystals". *Appl. Phys. Lett.* 70, 1366, 1997.
- [35][https://en.wikipedia.org/wiki/Second-harmonic\\_generation](https://en.wikipedia.org/wiki/Second-harmonic_generation) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [36][https://www.researchgate.net/figure/In-second-harmonic-generation-two-photons-at-frequency-o-combine-and-are-emitted-as\\_fig3\\_262308876](https://www.researchgate.net/figure/In-second-harmonic-generation-two-photons-at-frequency-o-combine-and-are-emitted-as_fig3_262308876) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [37][https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto\\_Raman](https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Raman) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [38]<https://web.archive.org/web/20071202054629/https://www.andor.com/chemistry/?app=64>
- [39]9<sup>th</sup> International Conference on Optics, Photonics & Lasers. 02-04 Julio, 2018. Berlín, Alemania
- [40]T. T. Basiev, A. A. Sobol, Yu. K. Voronko, P.G. Zverev. "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers". *Optical Materials*, vol. 15, no. 3, p. 205-216, 2000.
- [41]A. Brenier, G. Jia, C. Tu. "Raman lasers at 1.171 and 1.517  $\mu\text{m}$  with self-frequency conversion in  $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  crystal". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 49, 2004.
- [42]M. Frank, S. N. Smetanin, M. Jelínek, D. Vyhlídal, V. E. Shukshin, Lyudmila I. Ivleva, E. E. Dunaeva, I. S. Voronina, P. G. Zverev, V. Kubecek. "Stimulated Raman Scattering in Alkali-Earth Tungstate and Molybdate Crystals at Both Stretching and Bending Raman Modes under Synchronous Picosecond Pumping with Multiple Pulse Shortening Down to 1 ps". *Crystals*, vol. 9, no. 167, 2019.
- [43]C. Wang, H. Tao, L. Cheng, Z. Liu. "Near-infrared light induced in vivo photodynamic therapy of cancer based on upconversion nanoparticles", *Biomaterials*, no. 32, p. 6145-6154, 2012.

66

Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Referencias

- [44]E. V. Khaydukov, K. E. Mironova, V. A. Semchishen, A. N. Generalova, A. V. Nechaev, D. A. Khochenkov, E. V. Stepanova, o. i. Lebedev, A. V. Zvyagin, S. M. Deyev, V. Y. Panchenko. "Riboflavin photoactivation by upconversion nanoparticles for cancer treatment", *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 35103, 2016.
- [45][http://english.fjirsm.cas.cn/rh/rps/201507/t20150708\\_150012.html](http://english.fjirsm.cas.cn/rh/rps/201507/t20150708_150012.html) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [46]A. Thakre, A. Kumar, H-C. Song, D-Y. Jeong, J. Ryu. "Pyroelectric Energy Conversion and Its Applications-Flexible Energy Harvesters and Sensors". *Sensors*, vol. 19, no. 9, p. 2170, 2019.
- [47]<http://www.dia.uned.es/~fmorilla/MaterialDidactico/EI%20controlador%20PID.pdf> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [48]<https://controlreal.com/es/pid-como-sintonizar-un-lazo-pid/> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [49][https://es.wikipedia.org/wiki/Rayos\\_X](https://es.wikipedia.org/wiki/Rayos_X) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [50][https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_electromagn%C3%A9tico](https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagn%C3%A9tico) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [51][https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa\\_de\\_rayos\\_X#Rayos\\_X](https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X#Rayos_X) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [52]<https://steemit.com/stem-espanol/@cuarzo05/fundamentos-sobre-difraccion-de-rayos-x> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [53][https://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Bragg](https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [54][https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Deducion-de-ley-de-Bragg-por-diferencia-de-camino-optico\\_fig21\\_329871315](https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Deducion-de-ley-de-Bragg-por-diferencia-de-camino-optico_fig21_329871315) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [55]<https://es.wikipedia.org/wiki/Hist%C3%A9resis> consultado por última vez el 15/04/2020.
- [56][https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm09/pfcm9\\_4\\_1.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm09/pfcm9_4_1.html) consultado por última vez el 15/04/2020.
- [57]V. M. Dorta Dorta. "Introducción a los ferroeléctricos cerámicos", Universidad de La Laguna, 2017.
- [58]J. R. McDonald y W. B. Johnson. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. John & Wiley Sons. Inc, New Jersey, 2005.

67

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Referencias



[59]<https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/constante-dielectrica>  
consultado por última vez el 15/04/2020.

[60]Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI). Servicio de Análisis Térmico.  
<http://www.segai.ull.es/services/6-servicio-de-analisis-termico>

[61]"Simultaneous Thermal Analyzer. Discovery STD Getting started guide". *TA Instruments-Waters LLC*, Revision A, mayo 2017.

[62]"Técnicas de obtención y caracterización de materiales. Tema 2: Análisis Térmico".  
Grado en Física. *Universidad de La Laguna*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

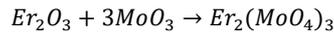
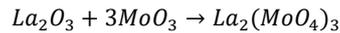
Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Anexo I: Cálculos

### Cálculos estequiométricos

Síntesis del molibdato de lantano y el molibdato de erbio, a partir de los óxidos de partida ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ )



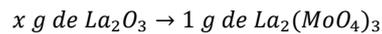
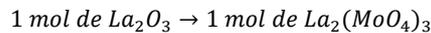
Para realizar el cálculo en gramos, son necesarios los pesos atómicos de los 4 elementos intervinientes en las reacciones:

- O: 15.99 g/mol
- Mo: 95.96 g/mol
- La: 138.9 g/mol
- Er: 167.3 g/mol

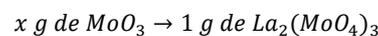
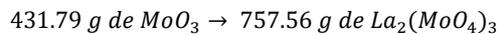
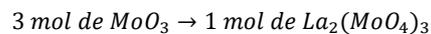
Por tanto, el peso en gramos de un mol de cada compuesto interviniente en las reacciones es:

- $\text{La}_2\text{O}_3 = 138.9 \cdot 2 + 15.99 \cdot 3 = 325.77$  g/mol
- $\text{Er}_2\text{O}_3 = 167.3 \cdot 2 + 15.99 \cdot 3 = 328.57$  g/mol
- $\text{MoO}_3 = 95.96 + 15.99 \cdot 3 = 143.93$  g/mol
- $3 \cdot \text{MoO}_3 = 431.79$  g
- $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 = 138.9 \cdot 2 + 95.96 \cdot 3 + 15.99 \cdot 12 = 757.56$  g/mol
- $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 = 167.3 \cdot 2 + 95.96 \cdot 3 + 15.99 \cdot 12 = 814.36$  g/mol

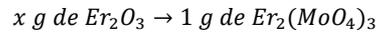
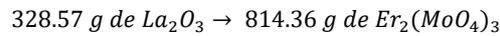
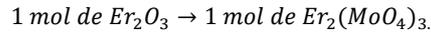
Se calcula ahora la cantidad de necesaria de cada compuesto para obtener 1 gramo de molibdato de lantano ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) y 1 g de molibdato de erbio ( $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ ).



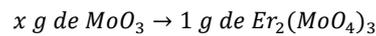
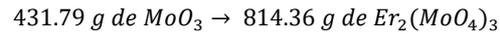
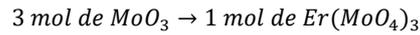
$$x = \frac{325.77}{756.56} = \mathbf{0.4306 \text{ g de } \text{La}_2\text{O}_3}$$



$$x = \frac{431.79}{756.56} = \mathbf{0.5707 \text{ g de } \text{MoO}_3}$$



$$x = \frac{328.57}{814.36} = \mathbf{0.4035 \text{ g de } Er_2O_3}$$



$$x = \frac{431.79}{814.36} = \mathbf{0.5302 \text{ g de } MoO_3}$$

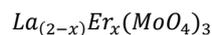
En un momento determinado del proceso de síntesis (

3. Síntesis) surgió la necesidad de fabricar más cantidad de estos molibdatos de base, donde se optó por obtener 2.5 g en cada reacción. Repitiendo el proceso de cálculo descrito anteriormente se llega a que son necesarias las siguientes cantidades de cada compuesto:

- Molibdato de lantano
  - $La_2O_3 = 1.0751 \text{ g/mol}$
  - $MoO_3 = 1.4249 \text{ g/mol}$
- Molibdato de erbio
  - $Er_2O_3 = 1.1743 \text{ g/mol}$
  - $MoO_3 = 1.3257 \text{ g/mol}$

#### Síntesis del molibdato de lantano-erbio

La fórmula del compuesto en estudio tiene la siguiente forma:



Se tomaron 3 valores para x a la hora de sintetizar los compuestos (0.75,1,1.25). A continuación, se detallan las cantidades en gramos de 1 mol de cada uno.

- $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3 = 138.9*0.75+167.3*1.25+95.96*3+15.99*12 = 793.06 \text{ g}$
- $LaEr(MoO_4)_3 = 138.9+167.3+95.96*3+15.99*12 = 785.96 \text{ g}$
- $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3 = 138.9*1.25+167.3*0.75+95.96*3+15.99*12 = 778.86 \text{ g}$

Se pasan a detallar ahora los cálculos realizados para obtener 0.5 g de cada uno de los 3 compuestos.

70

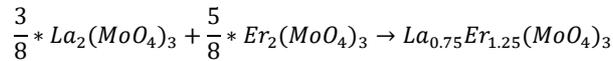
Sergio Rodríguez Rodríguez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

**La<sub>0.75</sub>Er<sub>1.25</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**



$$\frac{3}{8} * 757.6238 \text{ g} + \frac{5}{8} * 814.3328 \text{ g} \rightarrow 793.06 \text{ g}$$

$$284.1106 \text{ g } La_2(MoO_4)_3 + 508.9580 \text{ g } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 793.06 \text{ g } La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$$

$$284.1106 \text{ g de } La_2(MoO_4)_3 \rightarrow 793.06 \text{ g de } La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$$

$$x \text{ g de } La_2(MoO_4)_3 \rightarrow 0.5 \text{ g de } La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$$

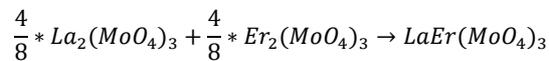
$$x = 0.5 * \frac{284.1106}{793.06} = \mathbf{0.1791 \text{ g de } La_2(MoO_4)_3}$$

$$508.9580 \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 793.06 \text{ g de } La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$$

$$x \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 0.5 \text{ g de } La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$$

$$x = 0.5 * \frac{508.9580}{793.06} = \mathbf{0.3209 \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3}$$

**LaEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**



$$\frac{4}{8} * 757.6238 \text{ g} + \frac{4}{8} * 814.3328 \text{ g} \rightarrow 785.96 \text{ g}$$

$$378.8119 \text{ g } La_2(MoO_4)_3 + 407.1664 \text{ g } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 785.96 \text{ g } LaEr(MoO_4)_3$$

$$378.8119 \text{ g de } La_2(MoO_4)_3 \rightarrow 785.96 \text{ g de } LaEr(MoO_4)_3$$

$$x \text{ g de } La_2(MoO_4)_3 \rightarrow 0.5 \text{ g de } LaEr(MoO_4)_3$$

$$x = 0.5 * \frac{378.8119}{785.96} = \mathbf{0.2410 \text{ g de } La_2(MoO_4)_3}$$

$$508.958 \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 785.96 \text{ g de } LaEr(MoO_4)_3$$

$$x \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3 \rightarrow 0.5 \text{ g de } LaEr(MoO_4)_3$$

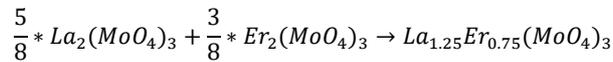
$$x = 0.5 * \frac{508.958}{785.96} = \mathbf{0.3238 \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3}$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

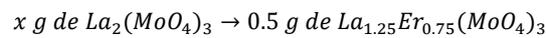
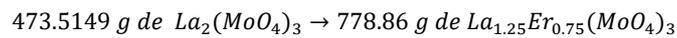
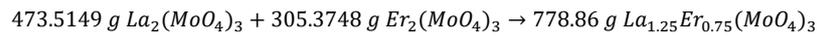
Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

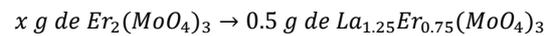
**La<sub>1.25</sub>Er<sub>0.75</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**



$$\frac{5}{8} * 757.6238 \text{ g} + \frac{3}{8} * 814.3328 \text{ g} \rightarrow 778.86 \text{ g}$$

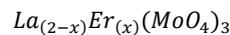


$$x = 0.5 * \frac{473.5149}{778.86} = \mathbf{0.3040 \text{ g de } La_2(MoO_4)_3}$$



$$x = 0.5 * \frac{305.3748}{778.86} = \mathbf{0.1960 \text{ g de } Er_2(MoO_4)_3}$$

La fórmula general del molibdato de lantano erbio es:



Tomando valores de x=0.75;1.25, los 3 compuestos a obtener son:

- LaEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- La<sub>0.75</sub>Er<sub>1.25</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- La<sub>1.25</sub>Er<sub>0.75</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

En una segunda síntesis de los molibdatos de base se buscó obtener 2.5 g de cada molibdato. Las cantidades necesarias de reactivos se exponen en la Tabla 2.

### Cálculo de los molibdatos de partida para obtener de 2.5 g de $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ y de $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$

Molibdato de lantano			Molibdato de erbio		
Reactivos	Masa (g)	Masa+10%	Reactivos	Masa (g)	Masa+10%
$\text{La}_2\text{O}_3$	1.0751	1.1826	$\text{Er}_2\text{O}_3$	1.1743	1.2917
$\text{MoO}_3$	1.4249	1.5674	$\text{MoO}_3$	1.3257	1.4583

Se siguió el mismo procedimiento de precalcación, prensado y tratamiento térmico obteniendo 8 pastillas de molibdato de erbio y 8 pastillas de molibdato de lantano. Como el proceso había sido repetido de igual forma que la primera vez, las muestras no se llevaron al análisis de rayos X, dando por hecho que habían sido sintetizados en su fase correcta.

Tras un intento por sintetizar la proporción  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$  con estos nuevos molibdatos, el difractograma obtenido no concordaba para nada con el de la fase ferroeléctrica buscada. Por tanto, se repitió la síntesis de la proporción buscada para descartar un posible error humano en el proceso. Obteniendo el mismo difractograma, se concluyó que los molibdatos de base obtenidos en esta ocasión no presentaban la fase correcta. Se comenzó el proceso de nuevo una tercera vez con las mismas cantidades detalladas arriba obteniendo 8 nuevas pastillas de cada molibdato. Una muestra de cada se llevó al análisis de rayos X y se confirmó su fase mediante la técnica de difracción de rayos X.

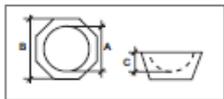
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

## Anexo II: Hojas de características de los equipos

### Mortero de ágata

PORCELANA / ÁGATA PORCELAIN / AGATE		MORTEROS DE ÁGATA AGATE MORTARS		
<p>Estos instrumentos son ideales para la preparación de muestras de alta pureza mediante la trituración y mezcla de sustancias semi-duras y duras gracias a las características del mineral empleado en su fabricación:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Elevada dureza (7 en la escala Mohs), lo que proporciona una gran resistencia a la abrasión garantizando la no contaminación de las muestras por partículas desprendidas del mortero.</li> <li>2) Elevada densidad (2.6 g/cm<sup>3</sup>), es decir, poca porosidad, minimizando la pérdida de muestra y reduciendo la contaminación cruzada entre muestras.</li> <li>3) Elevada resistencia a la acción de agentes químicos (ácidos, bases, disolventes orgánicos, etc.) a excepción del ácido fluorhídrico y el agua regia.</li> </ol> <p>Los morteros de ágata de Nahita presentan forma octagonal y el interior y la mano pulidos y sin defectos. La superficie exterior está además fijada uniformemente. Los morteros se suministran completos con mano y éstos también pueden adquirirse por separado.</p> <p>NOTA: El ágata es una mezcla de microcristales de cuarzo de diferentes colores, en forma de bandas concéntricas, por lo que puede presentar irregularidades o imperfecciones propias de una piedra natural.</p>		<p>Agate is a variety of quartz used for producing laboratory mortars. Thanks to the characteristics of the mineral used in their production, agate mortars are ideal for preparing samples of high purity by mixing and grinding semi-hard or hard substances:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) High hardness (7 in Mohs scale) and extreme resistance to abrasion avoiding sample contamination by particles detached from the mortar.</li> <li>2) High density (2.6 g/cm<sup>3</sup>) it means, low porosity, minimizing sample lost and reducing cross contamination between different samples.</li> <li>3) High resistance to chemical agents' action (acids, bases, organic solvents, etc.) except from the action of hydrofluoric acid and aqua regia.</li> </ol> <p>Nahita agate mortars present octagonal shape and are polished inside without defects, as well as the pestle. The external surface is uniformly sanding. Mortars are supplied complete with pestle and pestles can also be acquired separately.</p> <p>NOTE: Agate is a mixture of quartz microcrystals of different colors, in form of concentric bands; so it can present irregularities or imperfections typical of natural stones.</p>		
Morteros de ágata con mano / Agate mortars with pestle				
 <p>Dimensiones Dimensiones:</p> 	Referencia Code	Capacidad Capacity	Dimensiones (BxAnxG) Dimensions (BxAnxG)	Long. mano Pestle length
	23232040	5 mL	40x35x10 mm	52 mm
	23232060	15 mL	60x50x14 mm	59 mm
	23232080	30 mL	80x65x18 mm	63 mm
	23232100	70 mL	100x82x25 mm	81 mm
	23232120	140 mL	120x100x30 mm	101 mm
	23232130	150 mL	130x110x33 mm	107 mm
	23232140	150 mL	140x115x35 mm	110 mm
	23232150	200 mL	150x125x38 mm	116 mm
	23232160	275 mL	180x128x39 mm	120 mm
	23232170	375 mL	170x143x41 mm	135 mm
	23232180	500 mL	180x150x45 mm	150 mm
	23232200	750 mL	200x165x60 mm	155 mm
Manos de ágata para morteros / Agate pestles for mortar				
	Referencia Code	Longitud Length		
	23299060	59 mm		
	23299080	63 mm		
	23299100	81 mm		
	23299120	101 mm		
<p>*Nota: el fabricante se reserva el derecho de modificar las características y fotografías de los productos.                  *Note: Manufacturer reserves the right to modify features and photographs of the goods.</p>				
		Calle San Cristóbal Nº 132 31180 Zonas Mayores - Tenerife - ESPAÑA TEL: +34 948 308 464 FAX: +34 948 312 071		

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466

Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 2020/04/17 21:10:03

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:16:19

Fernando Rivera López  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

2020/04/17 21:28:38

Prensa hidráulica: Atlas Manual Hydraulic Press

**Specac** brilliant spectroscopy™ **DataSheet**

**Atlas™ Manual Hydraulic Press - 15T & 25T**

Easy to use, rugged and durable hydraulic presses suitable for a wide range of applications

**Product features**

- Polycarbonate safety guards
- Adjustable upper bolster
- Adjustable pressure control valve
- Vacuum Ports
- Pressure release valve
- Gauges for low pressure applications (0-1, 0-2, 0-5 Tons optional)

The Atlas™ 15T and 25T Manual Hydraulic Presses have been designed to handle a wide variety of pressing applications. They are specifically suited to the preparation of KBr discs using the Specac Evacuatable Pellet Die assembly.

The Atlas™ Presses can also be used with Specac Heated Platens for applications such as the preparation of thin polymer films.

**Ordering information**

Part No.	Description
0815011	Atlas™ 15T Manual Hydraulic Press
0825011	Atlas™ 25T Manual Hydraulic Press
0815100	Seals and Gaskets Kit for both Presses
0815101	Hydraulic Oil for both Presses (1 litre)
Options / Associated products	
0815051	Gauge Conversion Kit 0-1 Ton
0815052	Gauge Conversion Kit 0-2 Ton
0815055	Gauge Conversion Kit 0-5 Ton

**Specifications**

Max H (at handle) 610mm Max W 310mm Max D 100mm  
 Weight 50kg  
 Lower piston stroke 25.4mm  
 Upper bolster screw travel 60mm  
 Minimum distance between pressing faces 38mm  
 Maximum distance between pressing faces 152mm  
 Lower pressing face diameter 38mm  
 Upper pressing face diameter 32mm  
 Max width of sampling area (side-to-side) 134mm  
 Max depth of sampling area (back-to-front) 141mm

**SPECAC LTD.**  
 River House, 27 Cray Ave, St. Mary Cray, Orpington,  
 Kent, SE10 4HE UK  
 T : +44 (0) 1859 272194 F : +44 (0) 1859 272027  
 E : sales@specac.co.uk Registered in England No. 1008888

**SPECAC INC.**  
 210 Sharpe Drive, Cranston, RI 02910 USA  
 T : Toll Free +1 800 477 2235  
 E : sales@specac.co.uk W : www.specac.com  
 Specac is part of Smiths Group plc

**Specac** brilliant spectroscopy™ **smiths**  
 Bringing technology to life  
[www.specac.com](http://www.specac.com)

75

Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

**Balanza Sartorius**

**Specifications**

Analytical balances

Model	Readability (g)	Weighing capacity (g)	Pan size (mm)	Repeatability (g)	Linearity (g)	Response time (avg., sec.)	Calibration
 ED2245	0.0001	220	∅90	0.0001	0.0002	2.5	Internal
ED1245	0.0001	120	∅90	0.0001	0.0002	2.5	Internal

Precision balances and scales

Model	Readability (g)	Weighing capacity (g)	Pan size (mm)	Repeatability (g)	Linearity (g)	Response time (avg., sec.)	Calibration
 ED153	0.001	150	∅115	0.001	0.002	1.3	External
ED153-CW	0.001	150	∅115	0.001	0.002	1.3	Internal
ED323S	0.001	320	∅115	0.001	0.002	1	External
ED323S-CW	0.001	320	∅115	0.001	0.002	1	Internal
ED423S	0.001	420	∅115	0.001	0.002	1	External
ED423S-CW	0.001	420	∅115	0.001	0.002	1	Internal
ED623S	0.001	620	∅115	0.001	0.002	1	External
ED623S-CW	0.001	620	∅115	0.001	0.002	1	Internal
 ED822	0.01	820	∅150	0.01	0.02	1	External
ED822-CW	0.01	820	∅150	0.01	0.02	1	Internal
 ED2202S	0.01	2,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	External
ED2202S-CW	0.01	2,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	Internal
ED3202S	0.01	3,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	External
ED3202S-CW	0.01	3,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	Internal
ED4202S	0.01	4,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	External
ED4202S-CW	0.01	4,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	Internal
ED6202S	0.01	6,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	External
ED6202S-CW	0.01	6,200	180 × 180	0.01	0.02	1.1	Internal
ED2201	0.1	2,200	180 × 180	0.1	0.1	1	External
ED2201-CW	0.1	2,200	180 × 180	0.1	0.1	1	Internal
ED5201	0.1	5,200	180 × 180	0.1	0.1	1	External
ED5201-CW	0.1	5,200	180 × 180	0.1	0.1	1	Internal
ED8201	0.1	8,200	180 × 180	0.1	0.1	1	External
ED8201-CW	0.1	8,200	180 × 180	0.1	0.1	1	Internal

Accessories available on request.

Sartorius AG  
 Weender Landstrasse 94-108  
 37075 Goettingen, Germany  
 Phone +49.551.308.0  
 Fax +49.551.308.3819  
 www.sartorius.com

Specifications subject to change without notice.  
 Printed in Germany; all paper that has been  
 checked without any use of chlorine.  
 MNet-222a-G  
 Publication No.: 8821001-456201  
 Order No.: 88548-016-87

Sergio Rodríguez Rodríguez

76

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Horno Carbolite HST 12/300

9.0 **SPECIFICATIONS**

*Carbolite reserves the right to change specifications without notice.*

9.1 **Models Covered by this Manual**

MODEL	Max. Temp. (°C)	Max. Power (kW)	Work Tube Bore (mm)	Work Tube Length (mm)	Heated Length (mm)	Net Weight <sup>1</sup> (kg)
<i>Split Tube furnaces heated by resistance wire moulded in refractory fibre</i>						
<i>Horizontal Models in an opening case</i>						
HST 12/200	1200°C	1.0	25-100	350-	200	26
HST 12/300	1200°C	1.5	25-100	450-	400	29
HST 12/400	1200°C	2.0	25-100	550-	400	32
HST 12/500	1200°C	2.0	25-100	550-	400	37
HST 12/600	1200°C	3.0	25-100	750-	600	41
HST 12/900	1200°C	4.5	20-100	1050-	900	60
<i>Vertical Models with a variety of stand and fixing options</i>						
VST 12/200	1200°C	1.0	25-100	350-	200	25
VST 12/300	1200°C	1.5	25-100	450-	400	28
VST 12/400	1200°C	2.0	25-100	550-	400	30
VST 12/500	1200°C	2.0	25-100	550-	400	33
VST 12/600	1200°C	3.0	25-100	750-	600	35
VST 12/900	1200°C	4.5	20-100	1050-	900	60
<i>also models based on the above, but of other lengths, supplied to special order</i>						

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

Anexo II: Hojas de características de los equipos

Horno Carbolite STF 15/180

High Temperature Tube Furnaces

The 1500°C and 1600°C tube furnace ranges utilise silicon carbide (SiC) heating elements arranged in a heated chamber surrounding the work tube, and provide even heating of the tube surface for maximum temperature uniformity. SiC furnaces can be mounted for use horizontally or vertically with an optional "L stand" please enquire for details.

High temperature furnaces - single zone	STF 15/180	STF 15/450	STF 15/610	STF 16/180	STF 16/450	STF 16/610
Max. Temperature (°C)	1500	1500	1500	1600	1600	1600
Continuous Temperature (°C)	1400	1400	1400	1500	1500	1500
Heat up Time (mins)	heat up rate will vary					
Maximum odd of Separate Worktube	60	90	90	60	90	90
Inside Diameter of fixed element tube (mm)	-	-	-	-	-	-
Heated Length (mm)	180	450	610	180	450	610
Overall Furnace Length (or width) (mm)	600	900	1200	600	900	1200
Horizontal Mounting on Control Box	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Option of Mounting:						
L stand / Wall bracket / Blank base / Separated base	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Vertical mounting with remote control box as standard	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Uniform Length +/-5 (°C) (α)(d)	80	350	400	80	350	400
Thermocouple Type	R	R	R	R	R	R
Maximum Power Requirement (W)	1500	5500	6000	2500	6000	7000
Holding Power (W)	-	3800	4200	-	4000	4500
External Dimensions:						
H (mm)	500	660	660	500	660	660
W (mm)	600	830	1130	600	830	1130
D (mm)	375	445	445	375	445	445
Weight (kg)	29	34	45	29	40	50

- 1) Holding power is measured at 100°C below max. temperature, based on 240V supply, with an empty chamber.
- 2) Uniformity graphs are available on request, for most models.
- 3) Heat up time is measured at 100°C below max. temperature with an empty tube.



STF 15/180/301



STF 15/610/3216P1 with vertical option L stand

[www.norrscope.com](http://www.norrscope.com)

Sergio Rodríguez Rodríguez

78

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

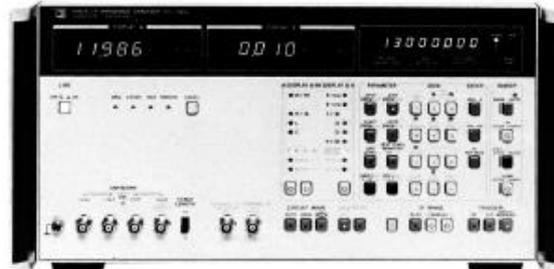
Equipo de análisis de impedancias: LF Impedance Analyzer Model 4192A

**COMPONENT MEASUREMENT**  
**LF Impedance Analyzer (5 Hz to 13 MHz)**  
**Model 4192A**

Test Equipment Depot  
99 Washington Street  
Melrose, MA 02176-6024

www.testequipmentdepot.com  
800-517-8431  
781-665-0760 FAX

- 5 Hz to 13 MHz variable measuring frequency
- Gain-phase measurement: amplitude, phase, group delay
- Floating or grounded devices
- Impedance measurement:  $ZI = YI + B + R + X + G$
- $B = L + C + D + Q + \Delta + \Delta\%$
- Standard HP-IB



HP 4192A (shown with Opt. 907 handles)

**Description**

The HP 4192A LF Impedance Analyzer performs both network analysis and impedance analysis on devices such as telecommunication filters, audio/video electronic circuits, and basic electronic components. Both floating and grounded devices can be tested.

**Automatic Swept Frequency Measurement of All Impedance Parameters**

The HP 4192A can measure 11 impedance parameters (Z, Y, h, g, R, X, G, B, L, C, D, Q) over a wide range (Z: 0.1 mill to 1 MΩ, Y: 1 nS to 10 S).

The built-in frequency synthesizer can be set from 5 Hz to 13 MHz with a maximum resolution of 1 mHz. This feature allows accurate characterization of high Q devices such as crystals. Test signal level is variable from 5 mV to 1.1 V with 1 mV resolution. Also, an internal dc bias voltage source provides ±35 V at 10 mV increments. Thus, the HP 4192A can evaluate components and entire circuits near actual operating conditions.

**Specifications** (complete specifications on data sheet)

- Measuring signal** (23 ±5°C)
- Frequency range:** 5 Hz to 13 MHz
- Frequency step:** 0.001 Hz (5 Hz to 10 kHz), 0.01 Hz (10 kHz to 100 kHz), 0.1 Hz (100 kHz to 1 MHz), 1 Hz (1 MHz to 13 MHz)
- Frequency accuracy:** ±50 ppm
- OSC level:** 5 mV to 1.1 V rms variable into 50 Ω (amplitude-phase measurement) or open circuit (impedance measurement)
- OSC level step:** 1 mV (5 mV to 100 mV), 5 mV (100 mV to 1.1 V)
- OSC level accuracy:** 5 Hz to 1 MHz: ±(5 + 10) % of setting + 2 mV where f is in Hz; 1 MHz to 13 MHz: ±(4 + 1.5 × F) % of setting + 2 mV where F is in MHz
- Level monitor** (impedance measurement): current through or voltage across sample can be monitored
- Control:** spot and sweep via front panel or HP-IB
- Measuring Mode**
- Spot measurement:** at specific frequency (or dc bias)
- Sweep measurement:** manual or automatic sweep from START to STOP frequency (or dc bias) at selected STEP frequency (or dc bias) rate
- Sweep mode:** linear or logarithmic (frequency only)
- Recorder outputs:** output dc voltage proportional to each measured value, and frequency or dc bias
- Maximum output voltage:** ±1 V
- Output voltage accuracy:** ±(0.5% of voltage + 30 mV)

**Key status memory:** 5 sets of measuring conditions can be stored and recalled at any time.

**HP-IB data output and remote control:** standard

**Self-test:** automatic introspective testing

**Triggers:** internal, external, manual or HP-IB

**Amplitude-Phase Measurement**  
**Parameter measured:** relative amplitude B-A (dB) and phase θ (degrees or radians), B-A and group delay, absolute amplitude A (dBm or dBV) or B (dBm or dBV), and deviation (Δ, Δ%) of all parameters

**Reference amplitude:** 0 dBm = 1 V rms, 0 dBm = 1 mW (with 50 Ω termination)

**OSC output resistance:** 50 Ω

**Channels A and B:** input impedance: 1 MΩ ±2%, shunt capacitance: 25 pF ±5 pF

**Display Range and Resolution**

**B-A:** 0 to +100 dB, 0.001 dB (0 to +20 dB), 0.01 dB (+20 to +100 dB)

θ: 0 to >360°, 0.01°

**Group delay:** 0.1 ns to 19 μs, max. resolution 4½ digits

**A or B:** +0.8 to -100 dBV, 0.001 dB (>-20 dB), 0.01 dB (<-20 dB), ±1.8 to -81 dBm, 0.001 dB (>-20 dBm), 0.01 dB (<-20 dBm)

**Measuring accuracy (23 ±5°C):** specified at BNC unknown terminals after 30 minute warmup (test spec, normal or average)

**B-A (relative amplitude) and θ (phase) Measurement**

Determined by sum of channel A and B accuracies given below (accuracy of each channel changes according to absolute input level)

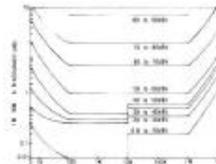


FIGURE 1—OUR MEASUREMENT ACCURACY

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38

**Equipo de alto voltaje**



**HVI2 Specifications:**

- » Channels:  
**1 Channel**
- Maximum International Voltage Rating: 10KV (AC)**
- » Maximum International Voltage Rating:  
**10KV (AC)**
- » Power:  
**100V to 240V, 50 to 60Hz**
- » High Speed Protection Current Rating:  
**10 Amps**
- » High Speed Protection Trigger Voltage  
**2.1V**
- » Low Speed Protection Delay Time  
**14ms**
- » Isolation Relay Switchable Voltage  
**12KV**
- » International Insulation Rating:  
**>40KV DC 4**

**Note**

The DC voltage rating for high voltage insulation does not take into account RF coupling of high voltage AC Signals through the insulation to grounded objects. We have found that high voltage wire insulation must be de-rated by approximately a factor of four for the high voltage frequency levels used in Radiant's testers.

For instance, to run a 10KV triangle wave at 1KHz requires insulation on the test cables with a DC rating of at least 40KV. Radiant normally supplies its customers with high voltage cables having ratings greater than 40KV for use with the 10KV HVI. Cables with ratings higher than 25KV can easily be recognized. They are encased in a sheath of rubber tubing. Of necessity, external panel mounted connectors have metal contacts exposed to ambient air deep inside the connector barrel.

These exposed metal contacts will create corona in dry air (40% humidity for frequencies above 50Hz at voltage greater than 8KV). The corona is not exposed outside the interior confines of the connector and is not a safety issue. Nevertheless, Radiant recommends the use of silicon paste (Dow coming 5 compound) inside the HV connectors of the HVI during very high voltage operation to prevent arcing between the connector and the plug from oxidizing the contact.

**ATTENTION:**

The low impedance (<25 ohms) Earth Ground connection to the Test System must be verified by licensed personnel in order for Radiant Technologies, Inc. One year parts and labor warranty to be valid.

Copyright © 2000 Radiant Technologies, Inc. All Rights Reserved. • 2

Sergio Rodríguez Rodríguez

80

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2451466 Código de verificación: ThS/nRc2

Firmado por: SERGIO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 2020/04/17 21:10:03
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:16:19
Fernando Rivera López UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	2020/04/17 21:28:38