

Comportamiento eléctrico y dieléctrico de la eucryptita y espodumeno de galio en fase vítrea

Genoveva Olgúin¹, Patricia Quintana^{2,*} y Alfonso Huanosta Tera¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, D.F., México

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, México

Recibido el 21 de agosto de 1997; aceptado el 24 de septiembre de 1998

En este trabajo reportamos la caracterización eléctrica y dieléctrica de dos galosilicatos de litio, en forma vítrea, con composiciones químicas de las fases eucryptita y espodumeno. Los parámetros característicos se obtuvieron a través de mediciones ac, utilizando circuitos equivalentes formados por elementos RC. Este método se aplicó particularmente para obtener la conductividad del grano, o "bulto". El comportamiento eléctrico y dieléctrico se presenta en términos de diferentes tipos de gráficas, tales como gráficas de Arrhenius, pérdidas dieléctricas, etc. En el caso de la eucryptita también se determinó la respuesta eléctrica de la fase cristalina, cuyos resultados se comparan entre los dos estados físicos. Los experimentos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 400°C, para la fase vítrea y hasta 700°C para la fase cristalina. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 5 Hz a 13 MHz, aplicando una diferencia de potencial de 1 V. Se encontró una considerable diferencia entre el comportamiento eléctrico de las fases vítrea y cristalina. Se presenta una discusión en términos del modelo modificado de redes al azar de G.N. Greaves [23].

Descriptor: Eucryptita; espodumeno; mediciones ac; pérdidas dieléctricas; modelo de redes al azar

In this work we have made an electric and dielectric characterization of two glasses of lithium gallium silicates with eucryptite and spodumene composition. The characteristic parameters were obtained by ac measurements using discrete R and C elements, this technique was mainly applied for the bulk conductivity determination. Electric and dielectric behavior is presented in terms of different type of plots, such as Arrhenius plots, dielectric loss, etc. In the case of eucryptite we have also collected the electrical response from the crystalline phase, the obtained results are discussed between both physical states. Experiments were made from room temperature up to 400°C for the glassy phase, and close to 700°C for the crystalline material. The frequency range used was 5 Hz to 13 MHz, and the applied voltage 1 V. A remarkably difference in the conductivity behavior between the glassy and crystalline phases is found and it is discussed in terms of the modified random network model from G.N. Greaves [23].

Keywords: Eucryptite; spodumene; ac measurements; dielectric loss; random network model

PACS: 77.22.-d

1. Introducción

La diversidad de aplicaciones científicas, tecnológicas o artísticas que se les puedan dar a nuevos materiales depende de qué tanto podamos modificar propiedades químicas y físicas, como la resistencia mecánica, propiedades de conducción eléctrica, estabilidad química, coeficiente de expansión térmico, capacidad calorífica, transparencia, etc. Con frecuencia podemos incidir en estas propiedades modificando la composición química. Obviamente en la medida en que un parámetro específico pueda ser controlado se podrá disponer de un material apropiado para un uso específico.

Los materiales vítreos son materiales sumamente versátiles, tanto porque es relativamente fácil modificar su composición química como por la amplia diversidad de aplicaciones que se les han encontrado. Como sabemos el vidrio es un material inorgánico rígido no cristalino que alcanzó ese estado por enfriamiento rápido desde su estado de fusión hasta temperatura ambiente. Los vidrios, según Zachariasen [1, 2], son arreglos tridimensionales con una gran ausencia de simetría

y periodicidad, donde no se repiten unidades estructurales a intervalos regulares. Ahora, si bien los materiales vítreos no poseen orden de largo alcance en su constitución atómica, sí es posible obtener la contraparte cristalina de muchos de ellos, debido a que todo vidrio está en equilibrio metaestable con respecto a una o más fases cristalinas. En la práctica esto puede lograrse por un proceso en el cual la correspondiente red cristalina, termodinámicamente estable, se obtiene de la estructura metaestable del material líquido. En general, el estudio de la conductividad eléctrica de sistemas vítreos trae, necesariamente, a primer plano la naturaleza de los portadores de carga, lo cual implica frecuentemente pensar en problemas de difusión y aún en reacciones de estado sólido. Naturalmente, estos problemas son de importancia actual para la química del estado sólido. Las soluciones sólidas basadas en la estructura de Li_4SiO_4 incrementan su conductividad cuando se sustituye parcialmente al Si^{4+} por iones aliovalentes [3]. Éste es el caso, por ejemplo, del $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$, o el $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ [4], en donde la conductividad mejora por más dos de ordenes de magnitud. En estas soluciones también es posible sustituir parcialmente el Si^{4+} por Ga^{3+} para

obtener la eucryptita (LiGaSiO_4) y el espodumeno de galio (LiGaSiO_6) [5]. Estudios realizados en estos últimos compuestos son todavía escasos y los que se han hecho incluyen principalmente información acerca de las correspondientes fases cristalinas. En este caso la magnitud de la conductividad de la eucryptita y el espodumeno cristalinos aumenta alrededor de tres ordenes de magnitud, en la escala logarítmica, respecto al Li_4SiO_4 [6]. En galosilicatos de litio policristalinos se conocen las siguientes fases: la fenaquita o α -eucryptita, una solución sólida de tipo β -espodumeno y la formación de los polimorfos α y β de la eucryptita y espodumeno de galio obtenidos a partir de la cristalización de los vidrios correspondientes a presiones elevadas [7–11]. Respecto a propiedades de conducción, la solución sólida de tipo β -espodumeno y la α -eucryptita, en forma policristalina, muestran una conductividad iónica-electrónica pobre [12].

A pesar de que los vidrios a base de silicato de litio no son buenos conductores eléctricos en forma policristalina, a bajas temperaturas [13, 14], tienen su campo de aplicación, por ejemplo, como membranas selectoras de iones [15] en baterías de alta densidad de energía [16] o como precursores de vitrocerámicos comerciales [17]. El comportamiento de los parámetros eléctricos y dieléctricos es importante en sistemas no conductores, en especial en materiales vítreos, dada la demanda de uso como potenciales semiconductores o en posibles usos en la tecnología moderna como dispositivos electroquímicos de estado sólido [18]. Este hecho es una consecuencia de factores como la naturaleza isotropa de estos materiales frente al fenómeno de conductividad eléctrica, ausencia de fronteras de grano en su constitución interna y una atractiva facilidad de manejo. Además de que es relativamente fácil obtener una considerable variedad de vidrios sintéticos en amplios intervalos de composición.

El interés de este estudio se debe a que, como antecedente, se sabe que los aluminosilicatos de litio forman un grupo de materiales que presentan un coeficiente de expansión térmico cercano a cero. Principalmente los basados en la eucryptita y el espodumeno. Aunque el objetivo principal de este trabajo es incidir en las propiedades eléctricas de estos silicatos de litio, modificados con la adición de iones de galio, bajo la hipótesis de que el tamaño del radio (más grande) del ion sustituyente puede favorecer la formación de una cantidad mayor de defectos estructurales que ayudarían a incrementar la conductividad total del material. Así, en este trabajo se presenta el estudio del comportamiento eléctrico y dieléctrico de los dos silicatos de litio y galio en forma vítrea, obtenidos por enfriamiento rápido de las fases correspondientes en estado de fusión.

Otros estudios, como las propiedades ópticas de estos compuestos serán objeto de una nota aparte. La determinación de los parámetros eléctricos y dieléctricos se ha realizado, en este estudio, utilizando la técnica de espectroscopía de impedancias. El trabajo consiste, fundamentalmente, en hacer el análisis de la respuesta eléctrica de los compuestos cuando éstos son sometidos a un campo eléctrico dependiente del tiempo, en un intervalo amplio de frecuen-

cias (5Hz–13MHz) y temperaturas (ambiente–400, 700°C). El procesamiento de la información experimental permite valorar las propiedades de conducción de los vidrios y también nos permite conocer el comportamiento de los parámetros de carácter dieléctrico.

2. Parte experimental

Los vidrios fueron preparados a partir de mezclas de Li_2CO_3 (J.T. Baker), Ga_2O_3 (Aldrich) y SiO_2 (cuarzo de alta pureza). Se pesaron aproximadamente 8 g de muestra y se mezclaron con acetona para formar una pasta, moliendo durante 15 minutos en mortero de ágata. Se secaron y se quemaron en hornos eléctricos a 700°C durante 21 hs en crisoles de platino para desprender CO_2 . Posteriormente se molieron para formar un polvo fino y se recalentaron elevando lentamente la temperatura hasta alcanzar el punto de fusión. En este estado se mantuvieron durante 1–2hs. La temperatura de fusión fue de 1350 y 1200°C, para la eucryptita y el espodumeno, respectivamente. Para formar el vidrio se enfrió bruscamente la mezcla sumergiendo parcialmente el crisol de Pt en agua, sin permitir que ésta entrara dentro del crisol. El vidrio formado se molió nuevamente y se repitió el proceso de fusión por tres veces, hasta que el material fundido estuviera libre de burbujas. Esto último con el fin de obtener un vidrio homogéneo. La formulación de la eucryptita puede expresarse exactamente como LiGaSiO_4 . En tanto que el espodumeno no cuenta con la composición ideal $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$, así que, generalmente, se maneja un compuesto de composición muy cercana perteneciente a la solución sólida de éste. La homogeneidad de la fase amorfa y ausencia de fases cristalinas fue comprobada a través de técnicas de microscopía de luz polarizada, con un microscopio Zeiss Axiomat, y difracción de rayos X con un equipo Siemens D5000. Para comprobar que no hubo cambio en la composición química al formar los vidrios, se cristalizó un pedazo de vidrio y se verificó por rayos X.

Una vez obtenidos los productos, se escogieron trozos de vidrio de tamaño adecuado para poder construir electrodos a base de pasta y laminilla de oro. Aunque los pedazos de vidrio eran irregulares se pulieron mecánicamente en seco, con lija de SiC de grado 800, hasta obtener trozos con dos caras planas paralelas. Estas fueron usadas para colocar los electrodos, las dimensiones fueron de 2 a 3 mm de espesor y el área de 9 a 16 mm^2 . El intervalo de temperaturas investigado se escogió de tal manera que los materiales no alcanzaran su temperatura de cristalización. Sin embargo para la eucryptita también se obtuvieron datos experimentales en forma cristalina. Los experimentos de conductividad en función de la temperatura fueron hechos tanto en atmósfera libre como en condiciones de vacío. Aunque aquí se presentarán únicamente los resultados obtenidos en atmósfera libre, debido a que ambos conjuntos de datos presentan esencialmente las mismas características. Los experimentos, en etapa de calentamiento, se llevaron a cabo variando la temperatura en pasos de 5–15°C, desde temperatura ambiente hasta 400°C para la fase vítrea y hasta 700°C en el caso del

material cristalizado. Entre medición y medición se dejaron transcurrir 90 minutos, a temperaturas bajas, para garantizar homogeneidad en el comportamiento termodinámico del sistema estudiado. A temperaturas elevadas el tiempo de espera se redujo hasta 30–40 minutos. Se utilizó un analizador de impedancias HP4192A de Hewlett Packard controlado por una computadora PC. El intervalo de frecuencias fue desde 5 Hz a 13 MHz, aplicando una diferencia de potencial de 1 V.

3. Resultados y discusión

3.1. Características de la respuesta eléctrica

La respuesta eléctrica de ambos vidrios fue obtenida directamente como valores numéricos de las componentes real e imaginaria de la impedancia, para cada frecuencia experimental. Como consecuencia, el punto de partida para el análisis fueron las correspondientes curvas de impedancias. A las temperaturas más bajas la información experimental se reduce a unos cuantos datos en la región de frecuencias altas. Conforme se eleva la temperatura se van definiendo curvas semicirculares en el plano Z'' vs. Z' , donde Z'' y Z' son la parte imaginaria y real de la impedancia.

3.2. Criterio de asignación

Un punto importante es determinar a que región de la muestra corresponde la respuesta eléctrica descrita por el semicírculo. Un criterio aceptable es hacer la asignación dependiendo del valor de la capacitancia asociado a cada región de la curva [19]. En materiales policristalinos es común observar dos y aún más arcos de círculo en un cierto intervalo de temperaturas. Normalmente el arco de círculo pegado al origen, es decir en la región de altas frecuencias, describe el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos. En este caso el valor de C es del orden de pF. El segundo arco frecuentemente representa la respuesta eléctrica de las fronteras de grano y C es del orden de nF. Cuando existe un tercer arco el valor de C puede ser del orden de μF y en este caso esa región de la curva podría estar describiendo fenómenos a los electrodos.

3.3. Conductividad de bulito

El comportamiento de la conductividad de grano, o de "bulito" como se le llama frecuentemente en la literatura especializada, en función de la temperatura, se muestra en la Fig. 1. La distribución de datos, prácticamente lineal, facilita el cálculo de la energía de activación para conducción de los dos sistemas vítreos. Los valores de energía de activación asociados a las gráficas de Arrhenius de la eucryptita y espodumeno de galio son $E_\sigma = 0.73 \pm 0.01$ eV y $E_\sigma = 0.75 \pm 0.01$ eV, respectivamente.

Cada punto en la gráfica de la Fig. 1 fue obtenido después de calcular la resistividad asociada a las curvas de impedancias, para cada temperatura experimental. El mecanismo de

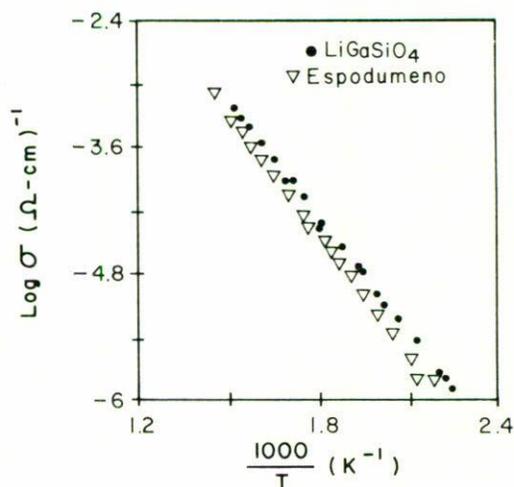


FIGURA 1. Comportamiento de la conductividad de las fases vítreas eucryptita y espodumeno de galio en función de la temperatura.

cálculo utilizado fue el habitual. Es decir, una vez obtenida la curva en el plano Z'' vs. Z' , se propuso un circuito equivalente en términos de elementos resistivos y capacitivos R y C . En donde, obviamente, los elementos discretos R y C deben ser calculados de la información experimental. En nuestro estudio este paso resultó muy sencillo debido a que la distribución de datos en el plano complejo es un arco de círculo bien formado, especialmente a partir de 180°C , en la región de altas frecuencias. Señalaremos, sin embargo, que su centro de giro está debajo del eje real Z' , lo cual indica que el material no tiene un comportamiento ideal de Debye. A temperaturas relativamente elevadas, en la región de bajas frecuencias, aparece una distribución de puntos que parece un incipiente semicírculo adicional. Casi en el límite de bajas frecuencias la curva experimental se asemeja a un espolón, ésta característica tiene un significado importante que será discutido más adelante.

La impedancia Z correspondiente al semicírculo completo puede escribirse como

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

la cual define un semicírculo en el plano Z con centro en $R/2$, sobre el eje real Z' . De aquí que R se obtiene simplemente encontrando el valor del diámetro del semicírculo en el plano de impedancias, como se muestra en la Fig. 2a. En el máximo de la curva se cumple que $2\pi f_{\text{max}} RC = 1$, donde f_{max} es la frecuencia instantánea en el máximo. R es el valor calculado de la misma curva, de manera que obtener C , para cada temperatura, es inmediato.

Los valores de C asociados a los semicírculos en los dos compuestos estudiados es del orden de pF, en las Figs. 2b y 2c se muestran curvas experimentales típicas para diferentes temperaturas. Esta es la razón por la que los resultados en la gráfica de la Fig. 1 deben estar describiendo las características de conductividad del bulito, en ambos materiales estudiados.

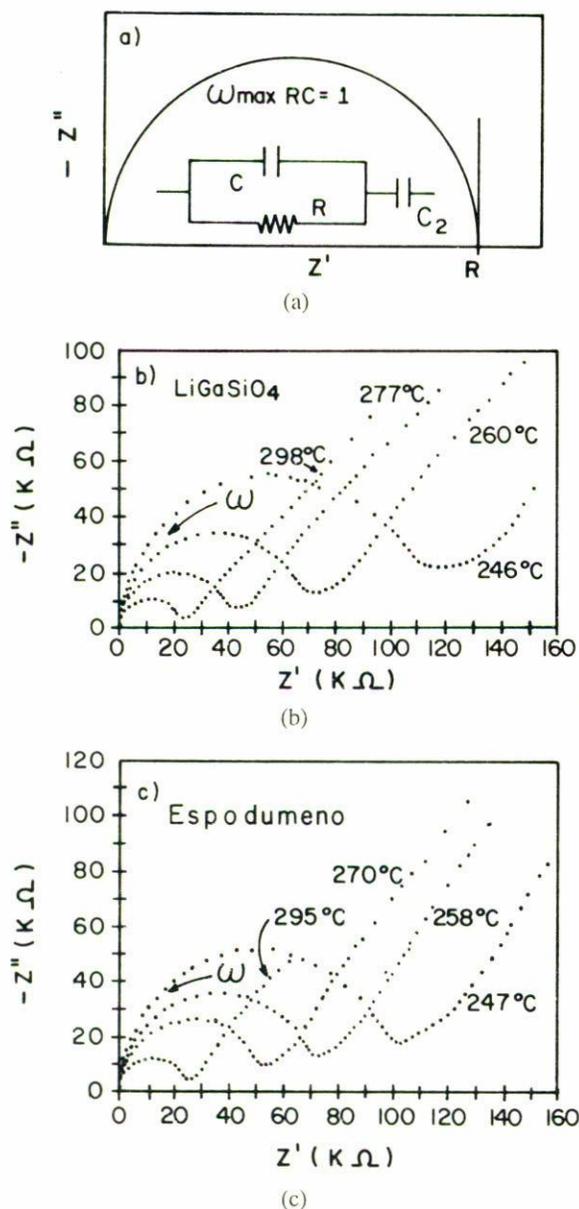


FIGURA 2. Respuesta eléctrica en el plano de impedancias. (a) Modelo de comportamiento eléctrico de elementos RC, sujetos a un impulso eléctrico dependiente del tiempo. (b) Curvas experimentales de la respuesta eléctrica de la eucryptita para algunas temperaturas, en el plano de impedancias. (c) Curvas para el caso del espodumeno. Ambos en fase vítrea.

3.4. Constante dieléctrica

Los valores de C también fueron utilizados para calcular la constante dieléctrica de los materiales. Este parámetro puede encontrarse a través de $\epsilon' = f.g.C/\epsilon_0$, donde $f.g.$ es una constante dada por las dimensiones de la muestra, ($f.g.$ = espesor/área de un electrodo), ϵ_0 permitividad del vacío. Los valores de ϵ' en función de la temperatura son del orden de 14, para los dos compuestos.

3.5. Comportamiento a bajas frecuencias

Ahora explicaremos la desviación de un comportamiento ideal de las curvas de impedancias en la región de bajas frecuencias. En realidad se requiere un elemento adicional en el circuito equivalente para simular la respuesta eléctrica en esa parte de la curva. Utilizar un elemento capacitivo, C_2 , en serie con el circuito RC en paralelo, produce la gráfica de la Fig. 2a. Fenomenológicamente significaría que existe un capacitor de placas paralelas en serie con la muestra y esto ocurre si en la interfase muestra/electrodo existe acumulación de carga que no pueda pasar hacia los electrodos. Esto es lo que sucede cuando los portadores de carga son de tamaño atómico. Es decir, en la Fig. 2a se presenta el comportamiento ideal de una combinación RC en paralelo, conectada en serie con C_2 . Sin embargo la forma de las curvas experimentales muestra una desviación particularmente notable a bajas frecuencias. En lugar de una recta paralela al eje Z'' , se observa la probable presencia de un segundo semicírculo que deforma la curva experimental (como espolón) alejándola del comportamiento ideal. Esta perturbación ha sido estudiada por W.B. Reid y colaboradores [20]. En aquel trabajo la desviación se atribuye a la presencia de rugosidad en la superficie de la muestra, donde se colocan los electrodos. No obstante, la asignación y comportamiento del semicírculo completo corresponden al bulto de la muestra.

En nuestro caso se tuvo cuidado en la limpieza de las superficies donde se colocaron los electrodos, pero no se hicieron experimentos paralelos a los reportados en la referencia [20]. Ahora, usando la aproximación $C = 1/(2\pi f Z'')$, donde f y Z'' se escogen en la región de bajas frecuencias, se obtuvieron valores de C_2 del orden de μF , lo cual indica que existe una distribución de carga espacial en una región vecina a los electrodos y esta es una manifestación de la presencia de portadores iónicos [19].

3.6. Experimento hasta cristalización

Para este experimento se eligió la eucryptita y se utilizó una muestra nueva. En este caso conviene mencionar tres etapas:

3.6.1. Calentamiento hasta antes de cristalización

En esta etapa se repitió el experimento como se ha descrito en la Sec. 3.3, calentando el vidrio hasta antes de cristalización. Los resultados en el plano de impedancias fueron esencialmente iguales que en el caso ya descrito.

3.6.2. Cristalización y enfriamiento

La cristalización de la fase vítrea comienza alrededor de 450°C. Para completar la cristalización se llevó la muestra hasta alrededor de 700°C. En la Fig. 3 se muestra una curva típica de la respuesta eléctrica del cristal en el plano de impedancias. El valor de C también es del orden de pF. La constante dieléctrica, ϵ' , es de 32 en este caso. Nótese la ausencia

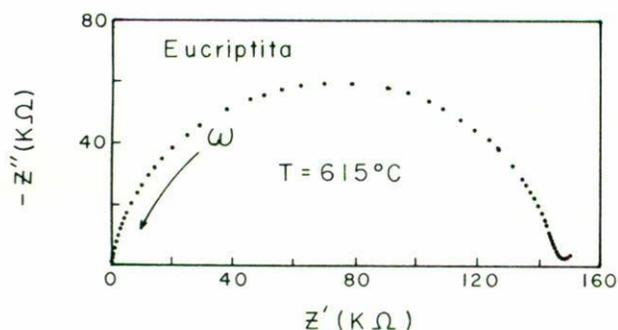


FIGURA 3. Curva típica de la respuesta eléctrica de la eucryptita en fase cristalina. Nótese que en este caso no existe información experimental en la región de bajas frecuencias. No se forma el "espolón".

de espolón en la región de bajas frecuencias. La gráfica en la Fig. 4 muestra el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura.

Inmediatamente después de que la cristalización total ocurre se presenta una disminución considerable en la conductividad del bulto. En seguida se comenzó a enfriar, cambiando la temperatura en pasos de 20°C, hasta temperatura ambiente. Con el vidrio cristalizado se hicieron varias lecturas de respuesta eléctrica a temperaturas descendentes, en la Fig. 4 se muestran como círculos llenos. Los cuadros corresponden al calentamiento desde fase vítrea hasta cristalización. La energía de activación asociada a este proceso es $E_{\sigma} = 0.77 \pm 0.01$ eV.

3.6.3. Nuevo calentamiento

Sin retirar la muestra del horno, se volvió a calentar para determinar si existía consistencia en el comportamiento eléctrico del material cristalino. El resultado son los triángulos llenos mostrados en la Fig. 4. La energía de activación para conducción es, en este caso, $E_{\gamma} = 1.8 \pm 0.01$ eV.

Evidentemente existe una diferencia considerable en la conductividad de las fases cristalina y vítrea del mismo material, tres décadas en la escala logarítmica. En vidrios sintéticos las propiedades eléctricas están determinadas, naturalmente, por su estructura, la cual depende de la composición y de la historia térmica del sistema [21].

3.7. Difusión de portadores de carga y tiempo de relajación

En realidad debía esperarse que el vidrio exhibiera mejor conductividad que su contraparte cristalina. Esto puede explicarse, en primera instancia, por la ausencia de fronteras de grano y por el desorden estructural de la red vítrea. Esta última observación es particularmente importante en el caso en que los portadores de carga sean iones, pues entonces es de esperar que exista una cierta distribución de los valores de energía requeridos para ocupar sitios vacantes, disponibles en el material, susceptibles de ser utilizados como verdaderas trayec-

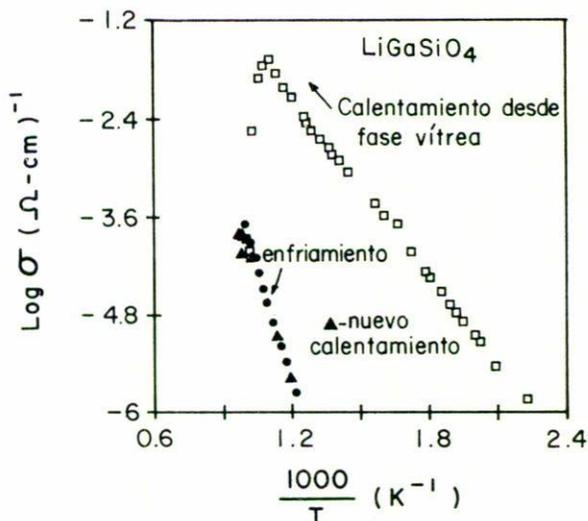


FIGURA 4. La conductividad en función de la temperatura para el experimento de cristalización total de la eucryptita. Los cuadros vacíos corresponden al calentamiento. Los puntos llenos representan la etapa de enfriamiento desde alta temperatura.

torias de conducción para los iones. En la actualidad se han desarrollado modelos, como el de redes al azar [22, 23] en que se visualiza a la estructura de vidrios a base de silicatos como formados por dos redes que se interpenetran, una de ellas formada básicamente por SiO_2 , conocida como red formadora y otra red enriquecida de componentes iónicos, cuya función se considera esencialmente modificadora. El modelo propone que las dos subredes tridimensionales, una covalente y la otra iónica, están distribuidas al azar, formando el sistema vítreo. En la Fig. 5 se ilustra esquemáticamente este modelo. En este esquema la subred iónica estaría enriquecida de iones modificadores de Li y Ga, los cuales podrían quedar distribuidos formando apiñamientos cuya distribución en la red vítrea puede conducir a la formación de verdaderas trayectorias, o canales, de conducción a través de la red formadora. Es decir, los iones móviles deben migrar por un mecanismo de defectos, como ocurre en los cristales. Los "defectos" se presentarán en la subred iónica como "sitios vacantes" o como "iones intersticiales", la posibilidad de que se conviertan en iones móviles dependerá también del tipo de enlace con sus vecinos cercanos y del entorno en que se encuentren.

La energía térmica que se suministra debe favorecer la creación de defectos, particularmente en la subred enriquecida por iones modificadores. De suerte que los iones de litio, dada su pequeñez, se convertirían en los más probables portadores de carga por un proceso de saltos a través de los "canales" formados por los defectos. Entonces, al aplicar un campo eléctrico los iones deben contribuir a la conductividad eléctrica global del sistema. Consecuentemente el movimiento de defectos está gobernado por un proceso de difusión, el cual puede describirse en términos del tiempo de relajación, τ . Este parámetro representa el tiempo que gasta un

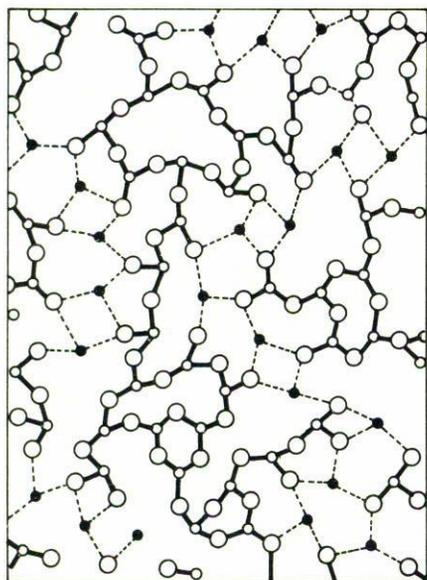


FIGURA 5. Modelo de redes al azar de una red vítrea propuesta por G.N. Geavers [23]. Los círculos vacíos representan la red a base grupos silicato, los círculos llenos describen iones modificadores.

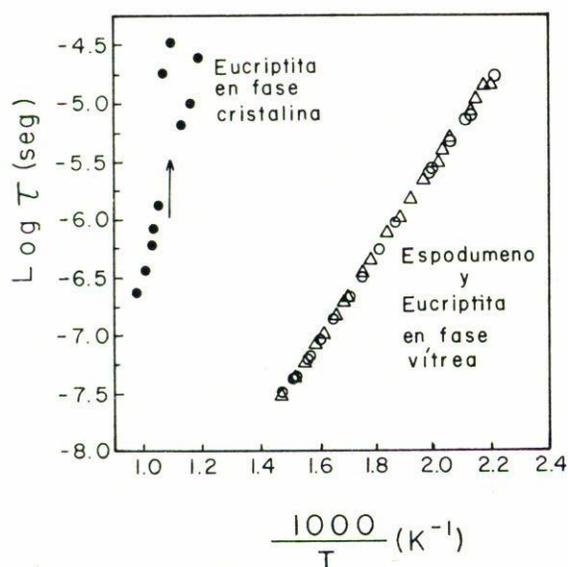


FIGURA 6. Comportamiento del tiempo de relajación de los sistemas vítreos estudiados. Los círculos corresponden a la eucryptita y los triángulos al espodumeno. La flecha indica la temperatura de transformación vidrio-cristal de la eucryptita.

portador para difundirse a través de la distancia promedio entre defectos. El comportamiento de τ , para los compuestos estudiados, se muestra en la Fig. 6. Los valores que adquiere este parámetro están en el intervalo $10^{-4.5}$ – $10^{-7.5}$ s, éstos son comparables a los obtenidos en otros sistemas vítreos, como por ejemplo los reportados por C.A. Angell [24] en el sistema AgI-AgPO_3 . El mecanismo de difusión se manifiesta, en fase vítrea, de manera semejante en los dos compuestos

estudiados, pero en fase cristalina el requerimiento de energía térmica es mayor. La temperatura de cristalización total, para la eucryptita, se observa en el comportamiento del parámetro τ , alrededor de 630°C ocurre una alteración de la distribución lineal, como se ve en la Fig. 6. La energía de activación asociada a este proceso es $E_\tau = 0.74 \pm 0.01$ eV, para ambos compuestos en fase vítrea. Para la eucryptita cristalina $E_\tau = 1.8 \pm 0.01$ eV.

La contraparte cristalina tiene a su vez las siguientes características: la estructura de LiGaSiO_4 es isoestructural a la α -eucryptita del Al, con simetría hexagonal [25] tipo fenacita. Los iones de litio se encuentran ocupando huecos tetraédricos coordinando átomos de oxígeno [26]. Esto les impone una barrera de potencial que deben salvar para constituir una corriente de carga. Se ha determinado [27, 28] que la eucryptita cristalina presenta características de conductor unidimensional.

La barrera de potencial en el caso del material cristalino debe ser diferente que la correspondiente a la del material amorfo. Esto se pone de manifiesto en la diferencia de valores de energía de activación obtenidos. De esta suerte, la diferencia en la energía de activación, del material cristalino con respecto al valor obtenido con el material en estado amorfo, es una consecuencia del ordenamiento atómico.

3.8. Pérdidas dieléctricas

La relativa acumulación de iones en la subred iónica también trae atado un aspecto negativo respecto al transporte iónico. Esto es, la relativa cercanía de cargas de tamaño atómico conlleva un problema de interacción de muchos cuerpos, lo cual puede limitar la rapidez de salto y consecuentemente dificultar la difusión iónica, acrecentando las pérdidas dieléctricas.

Una opción para describir las pérdidas dieléctricas de un material es la tangente de pérdidas. Como se sabe, la tangente de pérdidas es un parámetro dado por la razón entre las partes imaginaria y real de la permitividad, es decir $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, donde ϵ'' y ϵ' son las componentes imaginaria y real de la permitividad. ϵ'' describe la energía dispersada por el sistema, en tanto ϵ' da cuenta de la energía almacenada por éste. En la Fig. 7 se ha graficado la $\tan \delta$ en función de T para diferentes valores de la frecuencia. El comportamiento que se observa, para los dos compuestos, es, que a bajas frecuencias los materiales tienden a ser comparativamente más disipativos respecto al comportamiento observado a frecuencias del orden de MHz.

3.9. Permitividad a frecuencia constante

También se obtuvieron valores de permitividad a diferentes frecuencias fijas. Estos valores se graficaron en función de la temperatura, los resultados se muestran en la Fig. 8 para las frecuencias 100 Hz, 1 KHz y 10 MHz. Es claro que a bajas frecuencias la permitividad de ambos vidrios puede llegar a tener valores grandes, especialmente a temperaturas entre

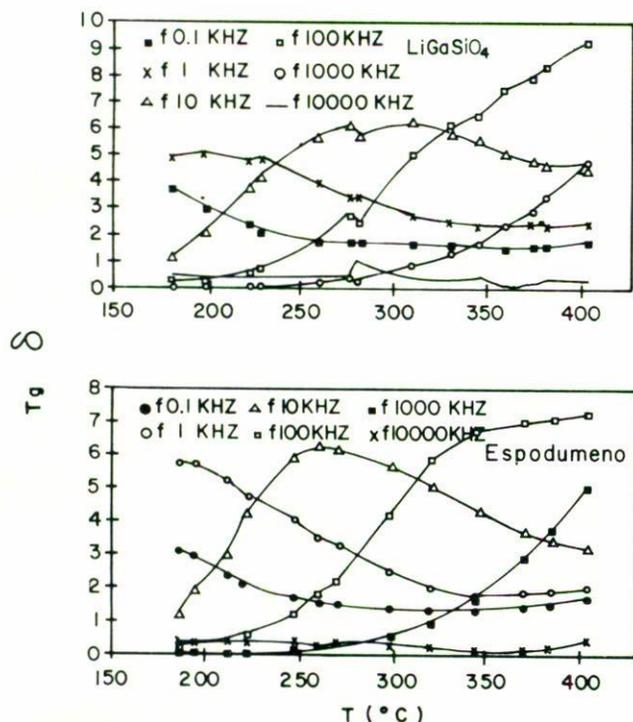


FIGURA 7. La tangente de pérdidas para las fases eucryptita y espodumeno de galio, en fase vítrea.

350 y 400 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo a frecuencias elevadas la permitividad tiende a ser independiente de la frecuencia. En especial para 10 MHz, como se aprecia en la Fig. 8.

4. Conclusiones

Los vidrios estudiados presentan un comportamiento típico de conductores iónicos. Por sus características, los iones de Li^+ deben contribuir mayoritariamente a la conductividad total en las fases vítreas. La conductividad presenta la característica típica de un proceso térmicamente activado, descrito por una expresión de la forma $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/kT]$, donde σ_0 es el prefactor de la conductividad, E_a es la energía de activación para conducción, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La conductividad de la fase cristalina de la eucryptita, en función de la temperatura, es menor en tres ordenes de magnitud, en la escala logarítmica, respecto de la fase amorfa. Los portadores de carga en la fase cristalina de la eucryptita son predominantemente electrones.

En la fase vítrea el transporte iónico, a base de iones de Li^+ , debe seguir un patrón semejante al que se presenta en materiales cristalinos. Es decir, los iones móviles deben migrar por un mecanismo de defectos. El corrimiento relativo de iones puede verse como un proceso de polarización, de manera que la relajación del sistema se puede interpretar como un evento en el que un sistema de dipolos pasa a través de una barrera de potencial que separa mínimos de energía.

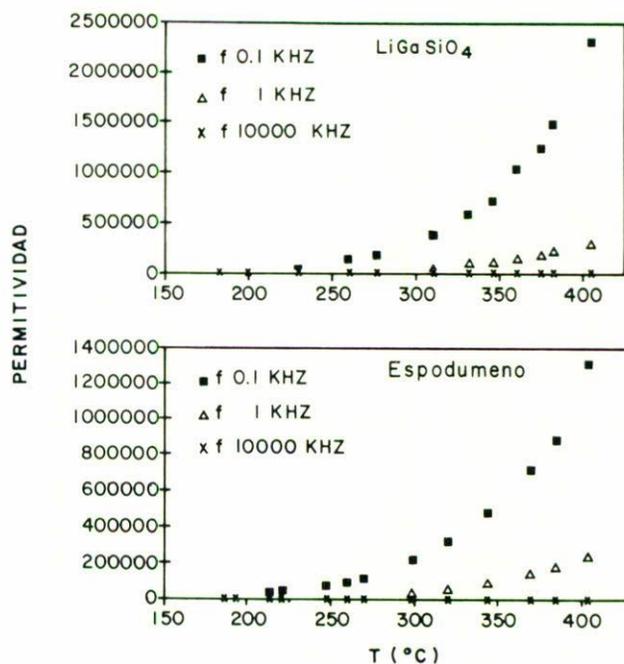


FIGURA 8. Comportamiento de la permitividad en función de la temperatura, a frecuencia constante.

Esta especie de actividad dipolar se conoce como corriente de polarización. El movimiento cooperativo de iones origina también la desviación del comportamiento de Debye de la respuesta eléctrica de los vidrios estudiados. Así, la causa principal de relajación es el movimiento de iones, lo cual se ve reflejado en las pérdidas dieléctricas que exhiben ambos compuestos.

El tiempo de relajación exhibe un comportamiento exponencial en función de la temperatura. La semejanza de las energías de activación para conducción, E_{σ} , y las correspondientes para τ , E_{τ} , indicaría que los dos procesos deben tener un origen común, que es precisamente la corriente de polarización, originada en el mecanismo de saltos de los portadores de carga a través de la estructura.

En cuanto a las propiedades de conducción de las fases cristalina y amorfa del espodumeno, se puede esperar un comportamiento semejante al narrado aquí entre las fases cristalina y amorfa de la eucryptita. La composición estructural del espodumeno de galio es similar al espodumeno de aluminio, el cual es un derivado de la keatita, está formado por un esqueleto tetraédrico $(\text{Si}/\text{M}^{3+})\text{O}_4$, con $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$, en donde los iones de Li^+ se moverían a través de las cavidades de la estructura.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico del M. en C. José Guzmán M. y Q. Leticia Baños.

- * P. Quintana, con licencia de la Facultad de Química, UNAM.
1. W.H. Zachariassen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
 2. J.E. Stanworth, en *Physical Properties of Glass*, (Claredon Press, Oxford, 1950) Cap. I.
 3. J.T.S. Irvine and A.R. West, en *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications*, editado por T. Takahashi, (World Scientific Pub. Co. Singapore, 1989) p. 201.
 4. K. Jackowska and A.R. West, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 2380.
 5. Patricia Quintana Owen, Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM. (1992).
 6. I.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 360.
 7. H. Strunz and P. Jacob, *Jahrb. Mineral Monatsch.* (Springer-Verlag, Germany, 1960) p. 78.
 8. W. Eysel, Behruzi, and M. Th. Hahn, *Fortschr Mineral* **42** (1966) 204.
 9. M. Behruzi, and Th. Hahn, *Zeit. Kristallogr.* **133** (1971) 405.
 10. S. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 213.
 11. E. Chavira, P. Quintana, and A.R. West, *Br. Ceram. Trans. J.* **86** (1987) 161.
 12. P. Quintana and A.R. West, *Solid State Ionics* **23** (1987) 179.
 13. R.T. Johnson, Jr., R.M. Biefeld, M.L. Knotek, and B. Morosin, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 680.
 14. A. Ziadi, J.P. Mercurio, and B. Frit, *Mat. Res. Bull.* **19** (1984) 1015.
 15. F.G.K. Baucke, *J. Non-crystalline Solids* **73** (1985) 215.
 16. H.V. Vakatasetty en *Lithium Battery Technology*, (Wiley Interscience, Singapore, 1984).
 17. Z. Strand, en *Glass Science and Technology*, (Elsevier, Amsterdam, 1986), Vol. 8, Ch. 7.
 18. M. Manetier *et al.*, *Solid State Ionics* **14** (1984) 257.
 19. J.T.S. Irvine, D. Sinclair, and A.R. West, *Adv. Mater.* **2** (1990) 132.
 20. W.B. Reid and A.R. West, *Solid State Ionics* **45** (1991) 239.
 21. A. Paul, *Chemistry of glass*, (Chapman and Hall, London, 1990).
 22. G.N. Greaves, *J. of Non-Crystalline Solids* **71** (1985) 203.
 23. G.N. Greaves, K.L. Ngai, *J. of Non-Crystalline Solids*, **192/193** (1995) 405.
 24. C.A. Angell, *Chem. Rev.* **90** (1990) 523.
 25. JCPDS-JCPDS (1976) Joint committee powder diffraction standard-joint committee powder diffraction standards. Tarjeta 26-486; Behruzi and Hahn, *Zeit. Kristallogr.* **133** (1971) 405.
 26. K.F. Hesse, *Acta Crystallogr.* **A40** (1984) C224.
 27. U.V. Alpen, E. Schönherr, H. Schulz, and G.H. Talat, *Electrochimica Acta* **22** (1997) 805.
 28. W. Nagel and H. Böhm, *Solid State Commun.* **49** (1982) 625.