

46  
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SOLUCIONES  
SOLIDAS DE  $\text{LiTaO}_3$  Y  $\text{LiNbO}_3$  CON  $\text{Nd}^{3+}$  Y  $\text{Dy}^{3+}$

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

**MARTIN DANIEL TREJO VALDEZ**



MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. MEJUEIRO MOROSINI MERCEDES

Vocal: Prof. CASTELLANOS ROMAN MARIA ASUNCIÓN

Secretario: VILLAFUERTE CASTREJÓN MARIA ELENA

1er. SUPLENTE: Prof. CHAVEZ MARTINEZ MARGARITA

2do. Suplente: Prof. GUTIERREZ AMADOR MARÍA DEL PILAR

Sitio donde se desarrolló el tema

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES (UNAM).

  
Dra. MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN  
Asesor de tema de tesis

  
MARTIN DANIEL TREJO VALDEZ  
Sustentante.

## INDICE

	Página
<b>OBJETIVO</b>	5
<b>INTRODUCCIÓN</b>	5
<b>BASES TEÓRICAS</b>	12
• Rayos-X	12
• Producción de Rayos-X	12
• Ecuación de Bragg	14
• Determinación de estructura de compuestos y materiales	15
• Difracción de polvos	18
Defectos en sólidos	21
Las soluciones sólidas	23
• Soluciones sólidas sustitucionales	23
• Soluciones sólidas intersticiales	24
• Cationes intersticiales	24
• Vacancias catiónicas	24
• Vacancias catiónicas-aniones intersticiales	24
• Sustitución doble	25
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	26
• Síntesis de las soluciones sólidas	26
• Caracterización de las series de soluciones sólidas	27
• Patrones de difracción de polvos de las series obtenidas	33
• Determinación de las densidades experimentales de los compuestos de la serie de soluciones Sólidas	35

<b>RESULTADOS</b>	<b>36</b>
• <b>Discusión</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>62</b>
<b>Anexo 1 Patrones de difracción y sus tablas</b>	<b>64</b>
<b>Anexo 2 Tablas de tratamientos térmicos</b>	<b>86</b>

## OBJETIVO.

El objetivo de éste trabajo es el encontrar los intervalos de solubilidad de los cationes  $Nd^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  en  $LiTaO_3$  y  $LiNbO_3$ , y proponer un mecanismo de reacción para la formación de sus series de soluciones sólidas.

**Caracterizar** cristaloquímicamente los compuestos derivados de la formación de soluciones sólidas, para dar las bases que apoyen en un futuro cercano a la investigación de sus potenciales propiedades ferroeléctricas y ópticas.

## INTRODUCCIÓN.

La interrelación entre el fenómeno eléctrico y óptico es el objeto de una ciencia aplicada llamada optoelectrónica (también llamada ópticaelectrónica o fotónica), la cual resulta de la conjugación de campos de la ciencia e ingeniería óptica, electrónica y materiales. Esta cubre diversos tópicos como electroóptica, electroluminiscencia, física de láser, celdas solares y detectores de luz, dando así las bases para el desarrollo de tecnología en comunicaciones, defensa, energía y computación. Un particular y fundamental aspecto de la optoelectrónica es la electroóptica y se refiere específicamente a los cambios locales inducidos por un campo eléctrico en los parámetros ópticos de los materiales (índice de refracción y coeficiente de absorción) llamados efectos Kerr y Pockells.

En general un sistema ópticoelectrónico se compone de los siguientes conjuntos:

**Generación de la señal óptica.**      ⇒      **Control y manipulación.**      ⇒      **Detección y Visualización de señales.**

El primer bloque involucra la generación de la señal óptica y puede incluir un láser diodo emisor de luz (LED), o una fuente de luz convencional. En el segundo bloque está el control y manipulación de la señal óptica e incluye dispositivos como switches, moduladores, deflectores, multiplexers, dobladores de frecuencia etc. Finalmente el tercer bloque se refiere a la detección y la forma en que se muestra la señal. Los tres bloques anteriores dependen enormemente del fenómeno óptico.

Los diodos láser o LEDs, convierten una señal óptica en una emisión de luz coherente o incoherente el correspondiente mecanismo electroóptico es llamado entonces activo. El control y manipulación de la luz depende de el fenómeno electroóptico pasivo, no implica generación de luz. Aquí se incluyen mecanismos locales como los efectos de Pockelly y Kerr así como aquellos que involucran procesos de transporte de cargas como electrocrómica y efectos fotofractivos. Finalmente la detección de luz requiere la conversión de una señal óptica a una señal eléctrica y también involucra efectos fotoconductivos, fotoelectrónicos o fotovoltaicos, hay en cierta forma el inverso de operación de el conjunto uno. En resumen, la electro-óptica juega un papel clave en todos los aparatos de un sistema optoelectrónico.

El primer descubrimiento de el fenómeno electroóptico data de los primeros experimentos de John Kerr reportados en 1875. Kerr estudio la birrefringencia inducida por un campo eléctrico en algunos líquidos como  $C_2S$  y el vidrio (efecto Kerr). Esto fue un efecto reversible cuya magnitud es proporcional al cuadrado de el campo eléctrico. Curiosamente el efecto de primer orden fue descubierto en experimentos posteriores hechos simultáneamente aunque de manera totalmente independiente por Roentgen y Kundt en 1883 en cuarzo. Pockells propuso una explicación adecuada para esas observaciones lo que posteriormente se conoció como efecto Pockell.

Desde entonces muchos otros materiales han sido descubiertos e investigados como el KDP ( $KH_2PO_4$ ), DKDP,  $LiNbO_3$ ,  $BaTiO_3$ .

Los efectos Pockell y Kerr entraron en la era de tecnología de la electro-óptica tardíamente en la década de 1950 cuando el uso de el KDP y ADP ( $(NH_4)_2H_2PO_4$ ) para la modulación e interrupción de la luz fue propuesta y demostrado. En dispositivos modernos el  $LiNbO_3$  es el material de elección que puede alcanzar frecuencias de modulación de 10 100GHz.

Muchos dispositivos comerciales usan únicamente algunos materiales comunes en los que se incluye KDP,  $LiNbO_3$  y cerámicos PZT (de fórmula general  $Pb_{1-x}Zr_xTi_{1-y}O_3$ ) de estructura tipo Perovskita y algunos cristales líquidos. Esto es consecuencia de exigentes requerimientos para aplicaciones comerciales desafortunadamente el tamaño, perfección estructural y química y homogeneidad de muchos monocristales (particularmente orgánicos) no alcanzan los estándares demandados. Consideraciones de costo también limitan el uso práctico de algunos materiales de interés. De cualquier forma, se esperan recientes avances en

diseño de materiales y caracterización, las cuales incrementen la lista dada arriba en un futuro cercano ofreciendo un intervalo mucho más amplio de opciones útiles.

Los materiales electroópticos fotoconductivos presentan un fenómeno de bastante interés, conocido como el efecto fotorefractivo, con una variedad de aplicación en fotónica y optoelectrónica. El efecto fue descubierto por Ashkin et al en 1966, como una degradación de un haz de láser al atravesar una pastilla de  $\text{LiNbO}_3$  cuyas caras principales contienen el eje trigonal Y del cristal<sup>1</sup>. Si el haz es linealmente polarizable a lo largo de una dirección perpendicular a el eje c ( rayo ordinario), no aparece degradación. Por otra parte la polarización a lo largo del eje c ( rayo extraordinario), el haz se expande a largo de éste eje y da lugar a una mancha alargada de luz en una pantalla.

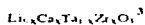
A partir de el primer reporte el efecto fotorefractivo, un gran número de experimentos se han desarrollado en una variedad de materiales incluyendo aislantes inorgánicos, semiconductores y semiconductores superredes y compuestos orgánicos.

A temperatura ambiente el daño fotorefractivo inducido tiene un intervalo de persistencia de microsegundos o menos para semiconductores a meses para el  $\text{LiNbO}_3$ , de cualquier forma el daño es reversible en el sentido de que puede ser borrado por una iluminación intensa uniforme. Es así que, desde los primeros experimentos con  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ , el efecto fotorefractivo es reconocido como sinónimo de almacenamiento de información para grabación de hologramas de fase volumen. El tiempo oscuro de almacenamiento ( dark storage time) de esos hologramas a temperatura ambiente está dado simplemente por el tiempo dieléctrico de relajación (dark dielectric relaxation)  $\tau$ . Usando un proceso llamado de fijación térmica se alcanza hasta un tiempo de  $10^3$  años ( virtualmente infinito ) entre los tiempos oscuros o luminosos a temperatura ambiente para el  $\text{LiNbO}_3$ . También utilizando una superposición selectiva de hologramas fijos se logra alcanzar altas memorias de densidad óptica en el mismo cristal dando una ventaja en el pronunciamiento angular y de selectividad de longitud de onda de volumen holográfico. Se han logrado grabar alrededor de 5000 hologramas, exhibiendo una eficiencia mínima de difracción de aproximadamente 2.5% en su etapa final en una muestra de un 1cm de ancho de  $\text{LiNbO}_3$  F con una longitud de onda de 448nm dando una capacidad de 0.5 Gbit/cm<sup>3</sup>.



Los monocristales de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  poseen entonces propiedades que hacen que se centre en ellos un gran interés en el campo de la piezoelectricidad, piezoelectricidad y electroóptica.

Por otra parte en diferentes trabajos se ha mostrado<sup>7,8</sup> ya la posibilidad de modular esas propiedades por sustitución catiónica, encontrando series de soluciones sólidas con diferentes cationes introducidos en la red de  $\text{LiTaO}_3$ , por ejemplo, en las soluciones sólidas de  $\text{LiTaO}_3$  con  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra que la temperatura de Curie decrece de su valor de 665 °C para  $\text{LiTaO}_3$  puro hasta 366°C en la fase no estequiométrica  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ <sup>8</sup> y 205°C en particular para el compuesto  $\text{Li}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ <sup>8</sup>, o cuando se introduce Zn y Ca en la red de  $\text{LiTaO}_3$  el valor de  $T_c$  decrece hasta 330 °C para el límite más bajo ( $X = 0.02$ ) de la solución sólida

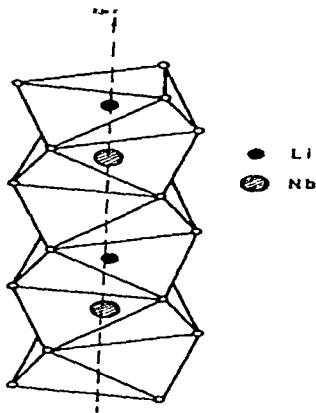


El  $\text{LiTaO}_3$  es un buen material piezoelectrico, la importante disminución de su  $T_c$  asociada con el carácter difuso de transición de fase ferroelectrico-paraelectrico, le da un potencial interés en la aplicación de detectores para infrarrojo. Los detectores en IR hechos de  $\text{LiTaO}_3$  tienen sensibilidades que son independientes de la temperatura en un amplio intervalo<sup>9</sup>, aunque su  $T_c$  (665 °C) sea bastante alta, para una mejor sensibilidad como detector en IR, la temperatura de Curie debe de ser cercana a la temperatura de operación, en éste sentido, si la temperatura de Curie pudiera reducirse a alrededor de 350°C, la eficiencia piezoelectrica puede optimizarse<sup>8</sup>. K. K. Deb<sup>8</sup>, encuentra en un estudio de sustitución catiónica para  $\text{LiTaO}_3$  un conjunto de series como  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  sintetizadas a baja temperatura via metal alcoholato, que tienen la característica de presentar una  $T_c$  de 350 °C y sus propiedades dielectricas y termicas se presentan en un intervalo deseable de temperatura de operación, -30 °C-150 °C.

En éste tipo de soluciones sólidas tambien aparece un importante decremento en la temperatura de fusión, de 1650 °C para el  $\text{LiTaO}_3$  puro a, por ejemplo 1460 °C para  $\text{Li}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ , lo cual es una importante ventaja para el crecimiento de monocristales. Los monocristales de  $\text{LiTaO}_3$  son estables e insolubles al grado de ser

comparados con el sulfato de triglicina (TGS) o el polifluoruro de vinilideno (PVF<sub>2</sub>) que son buenos materiales piezoeléctricos<sup>3</sup>.

La estructura del LiTaO<sub>3</sub> ha sido determinada por S.C. Abraham<sup>4</sup>. Esta puede ser descrita como un ordenamiento de la estructura del corindón reemplazando a los dos Al<sup>3+</sup> por un Li<sup>+</sup> y un Ta<sup>5+</sup>. Esos cationes son localizados en dos terceras partes de los intersticios octaédricos del empaquetamiento hexagonal compacto de los oxígenos, que también puede verse como un apilamiento de octaedros unidos por las caras como se ve en el siguiente dibujo



**Estructura del LiNbO<sub>3</sub> mostrando el apilamiento de los octaedros de oxígeno a lo largo del eje c. (ref 1)**

Jean Ravez et al<sup>5</sup>, en su estudio de soluciones Li<sub>1-x</sub>Ta<sub>1-x/3</sub>Ti<sub>x/3</sub>O<sub>3</sub> obtenidas a partir del LiTaO<sub>3</sub> por síntesis en estado sólido, proponen que los cationes en exceso se localizan en las vacancias octaédricas de la red de

### Estructura del $\text{LiNbO}_3$ mostrando el apilamiento de los octaedros de oxígeno a lo largo del eje $c$ (ref 1)

Jean Ravez et al<sup>1</sup>, en su estudio de soluciones  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_3$  o  $\text{Nb}_{6-x}\text{O}_3$  obtenidas apartir del  $\text{LiTaO}_3$  por síntesis en estado sólido, proponen que los cationes en exceso se localizan en las vacancias octaédricas de la red de  $\text{LiTaO}_3$ . Para cada una de sus materiales la variación térmica de la permitividad  $\epsilon''$  muestra un máximo el cual corresponde a una transición ferroeléctrica paraeléctrica. A temperatura ambiente son materiales ferroeléctricos y el vector de polarización espontánea del  $\text{LiTaO}_3$  paralelo al eje  $c$  de la célula hexagonal se debe a los desplazamientos de los cationes a lo largo de esta dirección.

El  $\text{LiNbO}_3$  es un cristal electroóptico, entre sus potenciales aplicaciones tecnológicas puede utilizarse como material para el almacenamiento de imagen e información, amplificación coherente óptica y "Phase-conjugation devices"<sup>17</sup>. Estas aplicaciones dependen del efecto fotorefractivo (LIR), el cual a su vez está relacionado con la aparición de algunas impurezas y/o defectos estructurales que actúan como donadores y aceptores de acarreadores electrónicos.

El  $\text{LiNbO}_3$  se utiliza también como sustrato en la elaboración de dispositivos en varios campos como electroóptica, acoustoóptica, óptica no lineal, particularmente como guías de onda óptica, por medio de la difusión de un metal como el Ti en el  $\text{LiNbO}_3$ , y componentes pasivos en óptica integrada<sup>11</sup>.

La estequiometría del  $\text{LiNbO}_3$  influye en los defectos puntuales estructurales del cristal y por lo tanto influye en el comportamiento PRL, así como también en otras propiedades físicas<sup>12</sup>. Es así, que se ha encontrado una dependencia de la  $T_c$ <sup>13</sup>, expansión térmica<sup>14</sup>, gap de energía<sup>15</sup>, y bandas de vibración de OH en materiales dopados con protones<sup>16</sup>, con la relación Li/Nb.

D.M. Krol<sup>18</sup> estudió las propiedades ópticas de el  $\text{LiNbO}_3$  puro, mostrando que el comportamiento luminescente de este material era sensible a los cambios provocados por la variación Li/Nb en monocristal y en muestras en forma de polvo prensadas con un exceso de Li o Nb. En los estudios realizados por éstos investigadores concluyen que dada la ocupación cristalográfica única del  $\text{Nb}^{5+}$  en el  $\text{LiNbO}_3$ , atribuyen la banda de emisión en el espectro a 520 nm, a una emisión de los grupos niobato, que, debido a la presencia de

los defectos introducidos en la red por la deficiencia de litio sufrieron una perturbación encontrando así la existencia de un segundo tipo de iones  $Nb^{5+}$  que ocupan el sitio dejado por el Li denominados defectos antisito.

Lo anterior nos permite ver la importancia que tiene el estudio de las propiedades cristalográficas, dieléctricas y ópticas de nuevos derivados de los compuestos no estequiométricos del  $LiLaO_3$  y el  $LiNbO_3$  para la obtención de materiales que tengan un amplio número de aplicaciones.

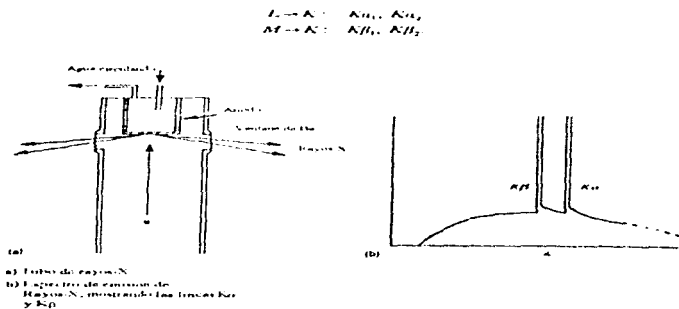
## BASES TEÓRICAS.

### Rayos-X

En el siglo XIX Abbe mostró que el uso de la microscopía óptica en el estudio de la estructura de la materia a nivel microscópico estaba intrínsecamente limitada a la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ), que se empleaba, y que solo una resolución significativa podía ser encontrada usando una radiación con longitud de onda más pequeña. En particular es necesaria una longitud de onda de alrededor de  $1\text{ \AA}$  para analizar una estructura a nivel atómico, y el descubrimiento de los Rayos-X en 1895 felizmente provee una radiación con tal requerimiento.

### Producción de Rayos-X

Los Rayos-X para experimentos de difracción son producidos por bombardeo a un blanco metálico, a menudo de Cu o Mo, con un haz de electrones emitidos de un filamento calentado como se muestra en el siguiente dibujo donde también se muestra un espectro típico de longitud de onda de Rayos-X contra intensidad (ref 19).



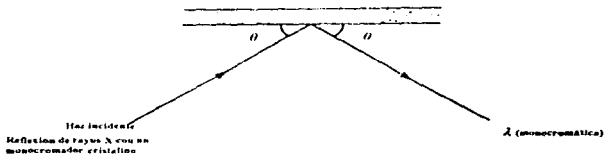
El haz incidente de electrones ioniza los electrones 1s (capa K) de los átomos del blanco metálico y los rayos-X son emitidos cuando las vacancias resultantes se llenan por electrones de los niveles 2p (L) y 3s (M), esto da las líneas intensas  $K\alpha_1$  y  $K\beta$

$L \rightarrow K \quad K\alpha_1, K\alpha_2$

$M \rightarrow K \quad K\beta_1, K\beta_2$

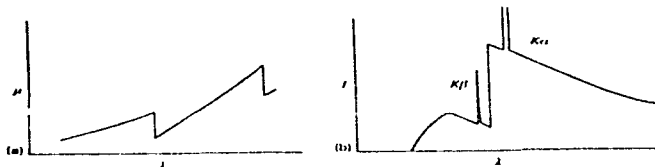
Cuando el número atómico del elemento blanco aumenta, la energía de las emisiones características se incrementa por ejemplo Cu  $K\alpha_1 = 1.54178\text{Å}$  y su  $E = 8.04\text{keV}$ , Mo  $K\alpha_1 = 0.71069\text{Å}$  y su  $E = 17.44\text{keV}$ .

Podemos seleccionar un haz monocromático de cierta longitud  $K\alpha_1$  reflejando un haz de rayos-X como se muestra en el siguiente esquema (ref 19)



donde de acuerdo con la ley de Bragg  $\lambda = 2d\text{sen}\theta$ .

La absorción de los Rayos-X obedece la ecuación  $I = I_0 e^{-\mu x}$  donde  $\mu$  es un coeficiente de absorción y  $x$  es la longitud de camino a través del sólido. La variación del coeficiente  $\mu$  con la longitud  $\lambda$  tiene la forma  $\mu = k\lambda^{-3}$  (con  $k = \text{cte}$ ) aunque hay discontinuidades o picos de absorción a energías que son suficientes para sacar un electrón del orbital atómico. El pico de absorción K se da a bajas longitudes de onda (altas energías) en la región de la línea  $K\beta$  (ref 19)



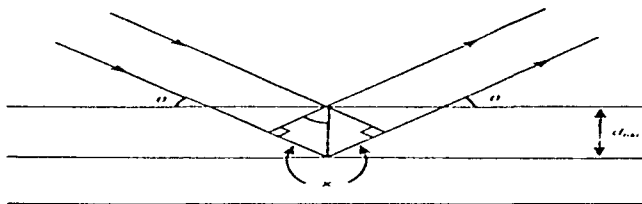
a) variación del coeficiente de absorción lineal,  $\mu$ , con  $\lambda$ .  
 b) Efecto del uso de filtros en el espectro de emisión de Rayos-X.

Un filtro compuesto de elementos con  $Z-1$ , o  $Z-2$  puede normalmente absorber la emisión  $K\beta$  de un elemento con número atómico  $Z$ , por ejemplo se usa un filtro de Ni para radiaciones de cobre y un filtro de zirconio para radiación de Mo

**Ecuación de Bragg.**

Ya se ha mencionado la utilidad de la ecuación de Bragg ahora veamos en que consiste.

La dispersión de Rayos-X en un cristal puede ser descrita como una reflexión de el conjunto de planos que componen la red. Basandose en el siguiente esquema :



donde:

La desviación del haz es  $2\theta$ :

La diferencia de camino es  $2d_n \cdot \sin\theta$

La interferencia constructiva, (si los haces incidentes y reflejados se comportan como ondas) es  $n \cdot 2d_n \cdot \sin\theta = n\lambda$  es el orden de dispersión de los planos  $d_n$ . Las dispersiones de mayor orden ( $n = 2, 3, \dots$ ) son indistinguibles de la dispersión de primer orden ( $n = 1$ ) de los planos  $d_n/2, d_n/3$  etc. Así que  $\lambda = 2d \sin\theta$  es conocida como la ley de Bragg, y representa la condición para que la difracción de haces se presente. La derivación de la ecuación está sobre simplificada, pero el resultado es que la ecuación puede ser aplicada a cristales de cualquier simetría.

#### Determinación de estructuras de compuestos y materiales.

Un cristal es un arreglo periódico de átomos en el cual las distancias interatómicas y los espaciados interplanares son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos-X, por ejemplo las radiaciones  $K\alpha$  Mo =  $0.711 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha$  Cu =  $1.5418 \text{ \AA}$  y  $K\alpha$  Cr =  $2.291 \text{ \AA}$  un cristal por lo tanto actúa como una rejilla de difracción tridimensional para los rayos-X, y hay tres ecuaciones (o las ecuaciones de Laue) que deben ser satisfechas si hay interferencia constructiva de rayos-X. Las ecuaciones de Laue son:

$$a(\cos\phi_1 - \cos\phi_2) = b\lambda$$

$$b(\cos\phi_1 - \cos\phi_2) = k\lambda$$

$$c(\cos\phi_1 - \cos\phi_2) = l\lambda$$

Las ecuaciones de Laue se obtienen como sigue, si consideramos a los átomos que son los centros dispersores de rayos-X, colocados sobre una línea y a intervalos de distancia, un centro de otro un tamaño  $b$  como se muestra en la figura Y. Los rayos-X que inciden sobre un centro lo hacen a un determinado ángulo  $\phi_1$ , y saldrá dispersado a un ángulo que llamaremos  $\phi_2$ . Entonces la diferencia de camino entre rayos-X dispersados por centros (átomos) vecinos está dada por:

$$\delta_1 = AQ - BP, \dots a$$

o del dibujo Y1 se puede ver también como

$$\delta_1 = a(\cos\phi_1 - \cos\phi_2), \dots b$$



Pero para que la interferencia de los rayos-X sea constructiva esa diferencia de camino tiene que ser un número entero de longitudes de onda esto es

$$b(\cos\psi_1 - \cos\psi_2) = k\lambda = c$$

La ecuación anterior se satisface para los generadores de un cono el cual es coaxial con la línea sobre la cual están situados los centros dispersores, y tiene un ángulo semi-vertical de  $\psi$ , (fig. Y2). Entonces para una serie de valores de ángulo incidente  $\psi_1$ , debe haber un número de conos, y corresponderán a cada uno un orden de difracción  $k$  y un ángulo semi-vertical  $\psi_2$ .

Si esta explicación dada anteriormente la extendemos a una red de centros dispersores (fig. Y3), para la líneas paralelas al eje X, se puede escribir, por analogía a la ecuación c

$$a(\cos\psi_1 - \cos\psi_2) = h\lambda = d$$

Entonces cuando las ecuaciones c y d se satisfagan simultáneamente, como lo hacen a lo largo de las líneas de intersección (HR y HS de la figura Y3) de los dos conos, la red entera dispersará en fase, produciendo un espectro  $hk$ . Para el caso particular que HR y HS coincidan, los haces difractados caen dentro del plano de arreglo en dos dimensiones de centros dispersores. Ya generalizando a tres dimensiones es como se obtienen las tres ecuaciones de Laue

$$a(\cos\psi_1 - \cos\psi_2) = h\lambda$$

$$b(\cos\psi_1 - \cos\psi_2) = k\lambda$$

$$c(\cos\psi_1 - \cos\psi_2) = l\lambda$$

Para el caso particular que los tres conos intersecten en una línea, el arreglo en tres dimensiones de centros dispersará en fase, produciéndose el espectro  $hkl$ -ésimo correspondiente

W.L. Bragg demostró que las ecuaciones de Laue son equivalentes a la condición para reflexión de los Rayos-X por el plano con índices  $hkl$ , enunciándolo en

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

que como ya se dijo es la ley de Bragg.

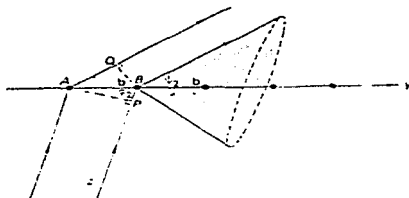


Figura Y1. Difracción en una línea de centros dispersores (zeF. 23).

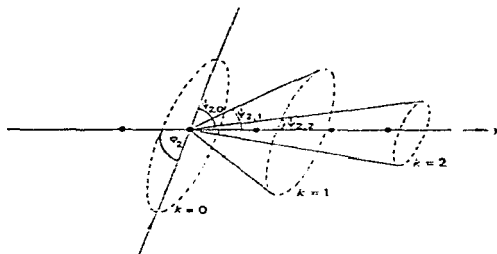


Figura Y2. Órdenes de difracción para una línea de centros dispersores (zeF. 23).

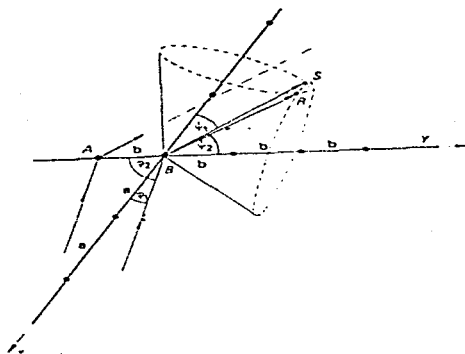


Figura Y3. Difracción en una red de centros dispersores (por claridad solo se dibuja una línea paralela a cada eje. (ref. 23))

**Difracción de polvos:**

La difracción de polvos es una herramienta poderosa para la identificación de las fases cristalinas y para el análisis cualitativo y cuantitativo de las mezclas. Es usado para análisis de parámetros de celda unidad y para determinar diagramas de fase (diagramas que muestran las fases estables presentes como una función de temperatura, y composición) están disponibles. Hay compilaciones de patrones comunes de difracción de polvos (en computadoras o libros) registradas por Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, USA. Es posible hacer una comparación del patrón de difracción de polvos obtenido experimentalmente con las más altas intensidades difractadas de algún patrón de difracción de polvos reportado, una búsqueda que puede hacerse por computadora y llega a revelar la composición química de un polvo. Así este método es de gran importancia industrialmente así como en investigación básica o aplicada. Los métodos de polvos pueden ser usados para estudios estructurales simples. Hay ahora métodos sofisticados, originalmente introducidos por H.M. Rietveld en 1967, para el ajuste de parámetros dando una mejor aproximación con un patrón experimental de difracción.

Los resultados de la colección de los datos de difracción de rayos-X se refieren al pico o máximo de difracción que tenga la mayor intensidad, así todos los demás máximos de difracción estarán en la misma escala en el patrón de difracción. La posición angular a la cual se observa una radiación dispersada (relacionada al ángulo de dispersión  $2\theta$ ) depende únicamente de las dimensiones del cristal, mientras que las intensidades de los haces difractados algunas veces de la facilidad para calcular los parámetros geométricos y posibles correcciones de por absorción y otros efectos únicamente en la naturaleza y arreglo de los átomos entre cada celda unidad. La intensidad dispersada a un ángulo puede calcularse de la suma de las diferentes ondas dispersadas por los diferentes átomos en la red, en otras palabras cada haz difractado contiene información de la estructura atómica del cristal.

En las determinaciones y formulaciones de estructuras de un compuesto dado, procedemos como sigue. Se obtiene una serie de líneas de difracción o patrón de difracción como el de el  $\text{LiTaO}_3$ , que se muestra en la figura 1.

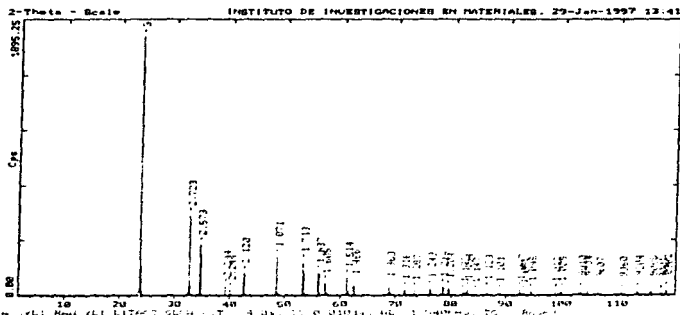


Figura #1. Patrón de difracción de rayos X de LiTaO<sub>3</sub>, Sobre cada máximo se señala "d"

Se calcula entonces los valores de  $d$ , la distancia entre los planos adyacentes en la red cristalina usando la ecuación de Bragg. Las intensidades se leen en el patrón de difracción escaladas a la línea más intensa. Si no se conoce la naturaleza del material presente, entonces se puede utilizar el patrón obtenido para determinar la posible composición. Usando el conjunto de líneas de difracción, se toman las tres primeras líneas más intensas del patrón de difracción y referendamos a "PODWER DIFFRACTION FILE" publicado por la INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 1601 Park Lane, Shartmore, PA 19081-2389 USA, con la colaboración de la AMERICAN CERAMIC SOCIETY et al., se puede ver la composición más probable comparando estas tres líneas de nuestro patrón con las que allí se reportan. La tarjeta provee además información de como fue hecho el material y los componentes usados para sintetizarlo. Si no, se puede analizar por constituyentes.

Debido a la física geométrica del goniómetro de difracción del equipo de Rayos-X (el dispositivo que mide el ángulo de difracción), se obtienen valores de  $2\theta$  directamente. Entonces, los valores de  $(h,k,l)$  puede calcularse de fórmulas especiales desarrolladas para este propósito. Esas fórmulas las podemos ver en la siguiente tabla:

ESPACIAMIENTO DE PLANOS PARA VARIAS GEOMETRÍAS DE REDES			
<b>CUBICA</b>	<b>TETRAGONAL</b>		
$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$		
<b>HEXAGONAL</b>	<b>ORTORRÓMBICO</b>		
$1/d^2 = 4/3(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$	$1/d^2 = (h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)$		
<b>ROMBOÉDRICA</b>			
$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)sen^2\alpha + 2hk \cdot kl \cdot hi \cdot cos\alpha \cdot cos\alpha + l^2(1 - 3cos^2\alpha + 2cos^3\alpha)$			
<b>MONOCLÍNICA</b>			
$1/d^2 = (1/sen^2\beta)(h^2/a^2 + (k \cdot 2sen\beta)/b)^2 + l^2/c^2 + 2hlcosp/acl$			
<b>TRICLÍNICA</b>			
$1/d^2 = 1/V^2(h^2c^2sen^2\alpha + k^2a^2c^2sen^2\beta + l^2a^2b^2sen^2\gamma + 2hka^2bc^2(cos\alpha cos\beta - cos\gamma) + 2kla^2bc(cos\beta cos\gamma - cos\alpha) + 2hlab^2ccos\alpha cos\beta cos\gamma)$			
donde V es el volumen de la celda. Los volúmenes de celda-unidad están dados por:			
Cubica	$V = a^3$	hexagonal	$V = (3\sqrt{3}/2)a^2c$
Tetragonal	$V = a^2c$	Monoclínica	$V = abc \cdot sen\beta$
Ortorrónica	$V = abc$	triclínica	$V = abc \cdot \sqrt{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha cos\beta cos\gamma}$

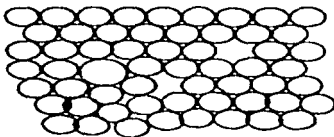
Notese que las ecuaciones para las redes de mas alta simetria son mas simples mientras que las dadas para las redes de menor simetria son complejadas. De nuestro ejemplo para el  $LiTaO_3$ , los valores de  $d$ , se calcularon con los valores de  $2\theta$  usando la ecuacion de Bragg, para composicion hexagonal.

## DEFECTOS EN SÓLIDOS

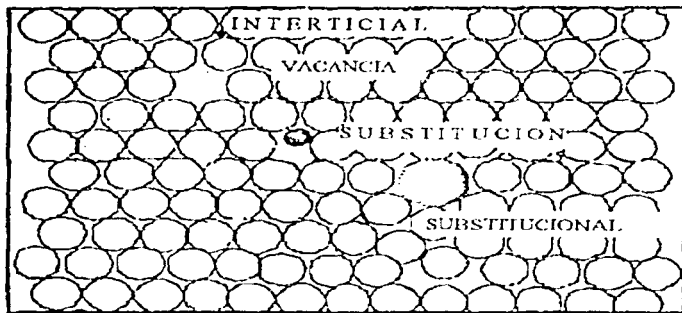
Un sólido (cristalino) es el resultado de considerar los aspectos geométricos de los átomos acomodados en su celda propagada al infinito. Si tomamos lo anterior en cuenta entonces un sólido perfecto deberá tener como resultado el no tener defectos. Así si los defectos son relacionados a la entropía del sólido, entonces un sólido perfecto deberá violar la tercera ley de la termodinámica, así que, todos los sólidos que encontramos son sólidos con defectos.

En un sólido tridimensional se pueden concebir 3 principales tipos de defectos, de una, dos y tres dimensiones. Ellos son llamados puntual, línea (borde), y volumen (plano) respectivamente. Los defectos puntuales son cambios a niveles atómicos, mientras que los defectos de línea y volumen son cambios en agregados de átomos (moléculas).

En particular los defectos de tipo puntual son los más interesantes, sin embargo existe una amplia bibliografía que presenta todo lo referente a los otros tipos de defectos<sup>14</sup>. Para visualizar los defectos puntuales podemos imaginar una red o balsa hecha de burbujas de jabón, la burbujas las tratamos de acomodar de manera que queden lo más cercanas unas a otras como se muestra en el siguiente esquema.



En el esquema observamos una vacancia, esto es, una burbuja que se suponía estar ahí, falta. También en el dibujo notamos el efecto de la "impureza" en el grado de ordenamiento. En nuestro dibujo la impureza es más grande. Entonces, ahora deberá de haber una compensación en la red, esto es todas las burbujas que rodean a la impureza son iguales y forman un empaquetamiento hexagonal compacto. A continuación en el siguiente dibujo podemos ver otros tipos de defectos (Ref. 17):



En el dibujo se ven tres tipos de defectos. En adición a la vacancia, se observan dos tipos de defectos sustitucionales. Ambos son sustituciones directas en la red o arreglo de los átomos. Uno es un átomo pequeño, mientras que el otro es un átomo más grande que los que están componiendo la red. Lo importante es ver la diferencia debida al tamaño de la impureza, sobre el empaquetamiento en la red empacitada hexagonalmente. Ahora toca el turno a el átomo intersticial que se acomoda por sí solo en los intersticios de la red. Debe tenerse en cuenta que existe la posibilidad de contar con otros defectos d puntuales cuando tanto las especies catiónicas y aniónicas esten presentes en la red<sup>17</sup>.



## LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.

Las podemos encontrar en los materiales cristalinos, una solución sólida es una fase cristalina que tiene composición variable\*. Cuando una solución sólida se forma, algunas propiedades de los materiales como la conductividad, propiedades magnéticas, etc., se ven modificadas por el cambio en la composición.

Para fines didácticos, podemos pensar que las series de soluciones sólidas se derivan de dos tipos básicos. De las soluciones sólidas sustitucionales, en las que el átomo que va a introducirse a la red, directamente reemplaza a un átomo de la misma carga, de las soluciones sólidas intersticiales, en las que las partículas introducidas ocupan un sitio que normalmente se encuentra vacío en la estructura cristalina.

### Soluciones sólidas sustitucionales.

En las soluciones sólidas sustitucionales por ejemplo las de  $(Al)_x(Cr)_{1-x}O_3$ , se observa que se cumplen ciertas características en su formación, siendo una de ellas, el que los iones que son reemplazados tienen la misma carga que los iones que los reemplazan (o de otro modo hay creación de vacancias intersticiales), en este ejemplo de solución se tiene  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ . Otra característica que se encuentra experimentalmente en las aleaciones metálicas, es que la diferencia del radio de los átomos que se reemplazan unos con otros es del 15%. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos este intervalo varía ligeramente.\*

Hay series de soluciones sólidas en el que las iones involucradas en su formación son isoestructurales, aunque, no debe generalizarse que dos compuestos que los sean, darán forzosamente una serie de solución sólida (el  $LiF$  y  $CaO$  son isoestructurales y no son miscibles).

En un sistema donde los iones involucrados en la sustitución, son de tamaño considerablemente diferente, se encuentra que, el ion de mayor tamaño se reemplaza parcialmente, tal es el caso de los iones  $Na^+$  sustituido por iones  $Li^+$  en  $Na_2SiO_3$  (a 800 °C) obteniéndose  $Na_{1-x}Li_xSiO_3$ , pero la sustitución ocurre únicamente en un 10%. Así, una solución sólida sustitucional puede producir resultados de manera similar a los obtenidos de los defectos de Schottky en un cristal, solo que en este caso las vacancias aniónicas y cationicas, no son enteramente balanceadas, sino ajustadas para mantener la electroneutralidad del cristal. Para comprobar si un modelo, ocurre de manera práctica, debemos de remitirnos a los resultados experimentales.

### Soluciones sólidas intersticiales.

Un ejemplo clásico de este tipo de soluciones intersticiales y de gran importancia tecnológica es el  $\gamma$ -Fe de estructura C C C (cúbico centrado en las caras), en el que los átomos de carbono se acomodan en los sitios octaédricos de la estructura. Se pueden mencionar ejemplos más complejos, cuando se considera la posibilidad de que el catión que va a sustituir a otro en un arreglo cristalino es de carga diferente. A partir de que la carga del catión sucesor sea mayor o menor a la del catión que tendrá que salir se derivan cuatro posibles mecanismos que conformen la electroneutralidad de la red.

#### Vacancias catiónicas.

Si el catión que sale de la red tiene una carga menor que el catión que lo reemplaza, uno de los cambios que observa la red es la creación de vacancias catiónicas. Un caso conocido es el de la sustitución de dos cationes  $\text{Na}^+$  por un ión  $\text{Ca}^{2+}$  en una red de NaCl. Empleando el sistema de notación de Kröger-Vink la fórmula de esta solución sólida la escribimos como  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Cl}_{1+0.5x}$  (600°C), donde  $\text{V}_x$  es la vacancia.

#### Cationes intersticiales.

Otro de los cambios que puede observar la red en caso de que el catión que sustituye a otro sea de menor carga, es de creación de aniones intersticiales, quedando, el número de cationes totales constante. Uno de los óxidos más estudiados desde esta perspectiva, es la forma rica en oxígeno del dióxido de uranio  $\text{UO}_{2+x}$ , obtenida a partir del  $\text{UO}_2$  con estructura tipo fluorita, en donde es razonable pensar que la no estequiometría se debe a los átomos de oxígeno puestos aleatoriamente en los sitios octaédricos restantes. Sin embargo, gracias a las grandes innovaciones de hoy en día de los métodos de análisis estructural, se encuentra que los átomos de oxígeno intersticiales no son puestos aleatoriamente en toda la estructura, sino que son arreglos en aglomerados locales con geometrías específicas<sup>17</sup>.

#### Vacancias catiónicas, aniones intersticiales.

Girando nuestra atención ahora a la posibilidad de que el catión que entre a sustituir a otro en la red sea de menor carga, entonces, el balance de cargas que mantendrá a la red eléctricamente neutra, se debe al

**mecanismo de creación de vacancias aniónicas o vacancias intersticiales ( aunque claro en situaciones mas complejas se puede dar una combinación de ambas)**

Un ejemplo de solución sólida con vacancias aniónicas es la familia de soluciones  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$ , de gran importancia por sus propiedades refractarias, y en donde el número total de cationes en el proceso de sustitución permanece constante

El mecanismo alternativo a la aparición de vacancias aniónicas en la red, es la creación de cationes intersticiales. Un buen ejemplo de esto lo da la formación de fases aluminio silicatos donde la estructura de el silice, ya sea cuarzo, tridimita o cristobalita, se modifica por un reemplazamiento parcial de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , y al mismo tiempo, cationes de metales alcalinos entran a ocupar sitios intersticiales vacíos en la estructura de el silice:  $Li_xSi_{4-x}Al_xO_8$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$

Así, mientras que la sustitución de un tipo de átomo por otro de valencia diferente, puede derivar a defectos relacionados a el desorden de Schottky, la presencia de átomos ocupando posiciones intersticiales que normalmente se encuentran vacías, puede ser considerada de forma similar a los defectos de Frenkel. Así como con los defectos de Frenkel, la posibilidad de encontrar átomos intersticiales en el cristal, depende, de la apertura que tenga la estructura ( a alojar o no a cationes nuevos) y el tamaño del cation que ingrese

#### Substitución doble.

En algunos tipos de soluciones solidas aparecen sustituciones simultáneas dobles. Esto se ve en las siliciones, que son soluciones solidas en el sistema Si-AlO-N y su estructura se basa en la del  $Si_3N_4$ . El nitrógeno de  $\beta$ -silicio se visualiza de tetraedros de  $SiN_4$  unidos por los vértices dando así una estructura en tercera dimensión. Cada nitrógeno es de coordinación plana y forma la esquina de los tetraedros de  $SiN_4$ . En estas soluciones sólidas, el  $Si^{4+}$  es reemplazado parcialmente por  $Al^{3+}$  y el ión  $N^{3-}$  se reemplaza parcialmente por  $O^{2-}$ .

**PARTE EXPERIMENTAL.****SÍNTESIS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS:**

$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_2\text{Nd}_x\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$  y

$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_2\text{Dy}_x\text{O}_6$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_6$ .

Las cuatro series de soluciones sólidas fueron obtenidas por reacción en estado sólido, método que se describe a continuación:

Como reactivos se usaron  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.9%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99.99%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%), y obteniéndose en todos los casos como productos, polvos cristalinos.

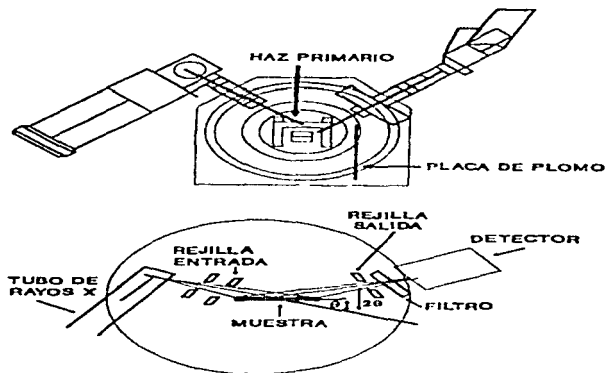
Las soluciones sólidas se prepararon calculando una proporción molar descrita por el diagrama de fases ternario correspondiente y en una cantidad total de aproximadamente 3.5g, homogeneizando la mezcla mecánica de los reactivos con acetona grado R.A., en un mortero de ágata continuamente hasta asegurarse de una evaporación de acetona total. La mezcla mecánica perfectamente homogeneizada, después se colocó en sendos crisoles de platino que se introdujeron en una mufla eléctrica, Carbolite. Inicialmente las mezclas se calentaron a 600 °C-700 °C durante 2 horas para desprender el  $\text{CO}_2$  del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y finalmente la temperatura se elevó hasta un intervalo 900 °C-1200 °C, dando un tiempo para que reaccionaran de 30 a 40 días dependiendo de la composición de la muestra (1050 °C tanto para muestras con Nd y Dy). Las muestras al término del tiempo mencionado se sacaron de la mufla y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. El proceso se realizó a presión atmosférica.

### Caracterización de las series de soluciones sólidas obtenidas.

Para identificar a cada uno de los productos de reacción, se recurrió a la difracción de rayos-X por el método de polvos, en el que mediante un haz monocromático de rayos-X que incide en una muestra de material molido en mortero de ágata (que contiene cristales de aproximadamente  $5\mu\text{m}$  y que muestra a todas las orientaciones posibles y los diferentes planos que componen la red, al menos en teoría), y se recogen los haces difractados por la muestra.

Para cada conjunto de planos orientados en el ángulo de Bragg  $\theta$  los rayos difractados se detectan con un contador de centelleo conectado a una computadora, la cual da un gráfico de intensidad de haz difractado contra  $2\theta$ .

Para este trabajo se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  y con filtro de níquel que se muestra en el siguiente diagrama.



El material policristalino montado en un portamuestras especial se coloca en una placa del equipo D5000, que se mueve con una velocidad angular  $\omega$  alrededor de un eje común, el detector sigue simultáneamente la muestra con una velocidad angular de  $2\theta$ . El detector transforma los cuantos de Rayos-X en pulsos eléctricos, que son contabilizados analógicamente, resultando un patrón de difracción. En el D5000 la superficie de la muestra está colocada a la mitad del ángulo entre el rayo incidente y el reflejado.

El equipo tiene incluido un sistema de colimadores entre el tubo de rayos X, la muestra, y el detector. El haz de rayos-X empleado es monocromático.

En el equipo, que utiliza radiación  $K\alpha$ , aislada del espectro con el uso de un filtro de radiación  $K\beta$ , se coloca un monocromador entre el tubo de Rayos-X y la muestra (monocromador primario) y otro entre la muestra y el detector (monocromador secundario), esto con el objetivo de tener una mejor resolución en cada una de las reflexiones registradas.

Las señales producidas, se obtienen en forma de graficas ( $2\theta$  en el eje X, e intensidad relativa de la señal en el eje Y), constituidas por series máximos de difracción bien definidos, que por el valor de  $2\theta$  e intensidad, nos dan el correspondiente valor de la distancia interplanar  $d$ , mediante el uso de la ley de Bragg.

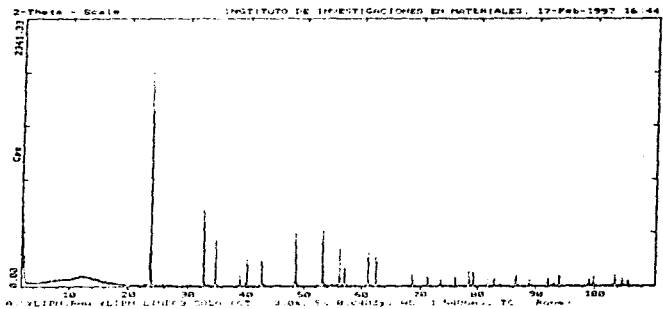
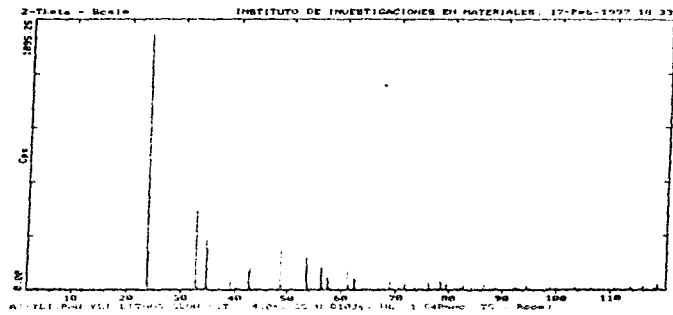
Los espectros de difracción de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiNbO}_6$ , son isoestructurales, solo muestran unas pequeñas diferencias. En las figuras 2 y 3 se presentan los espectros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiNbO}_6$ .

La velocidad de barrido del contador es normalmente de  $2^\circ/20$  min.

Las intensidades se determinan con las alturas de los picos, en general al pico más intenso se le atribuye un valor de 100 y el resto se mide de acuerdo con esta escala.

Para medidas más precisas de espacios interplanares  $d$  como es el caso de éste trabajo, se emplea una velocidad de barrido menor ( por ejemplo hasta de  $1/10$  o  $20$  min ) y se agrega un estándar denominado interno ( en este trabajo se usa  $\text{KCl}$ ), que tiene que ser un material puro con un patrón de difracción simple y cuyos valores de  $d$  sean conocidos con precisión, por ejemplo  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.

El estándar interno se mezcla con la muestra. El factor de corrección se obtiene de la discrepancia entre los valores observados y los valores de reales de  $d$ , del estándar. Entonces este factor se aplica al patrón que va a medir.

Figuras#2 y #3 Patrones de difracción de rayos-X de  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$

Para medidas de intensidades relativas, el equipo utilizado cuenta con computadora integrada y diversos programas para múltiples aplicaciones.

El método de polvos identifica cuantitativamente los compuestos o fases cristalinas, pero no da información de la constitución química de estos.

Para la identificación de compuestos cristalinos, se utiliza el Powder Diffraction File™ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA), conocido como el archivo JCPD, el cual contiene los patrones de polvos de más de 35000 materiales y en un año, crece en un promedio de 2000 nuevas tarjetas y cuyo uso ya discutimos.

En figura 4, se muestran las tarjetas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  del archivero del JCPD.

Las tarjetas proporcionan los valores, en forma decreciente, de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller, los datos de la radiación empleada, parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico. La base de datos de la computadora del DS6000, cuenta con archivo JCPD hasta 1992.



29 826 JCPO5 IC90 Copyright (c) 1991 Rad.- 1.54254 Quality: \*

2-theta	Int.	N x I						
LiTAO								
3								
33.739	100	5 1 7						
37.864	40	1 0 8						
38.784	25	1 1 0						
39.776	4	0 0 6						
40.133	3	1 1 3						
-----								
42.549	14	2 0 2						
48.877	16	0 2 4						
53.478	25	1 1 6						
56.102	14	1 1 2						
57.400	6	0 1 9						
-----								
61.189	11	2 1 8						
62.279	8	3 0 0						
68.975	2	2 0 4						
71.748	3	1 0 10						
73.445	3	2 2 0						
-----								
76.218	3	3 0 4						
78.024	4	3 1 2						
78.525	4	1 2 8						
82.764	2	5 2 10						
82.796	4	1 3 4						
-----								
86.433	1	3 0 12						
88.450	2	2 2 8						
88.772	1	1 4 2						
92.492	2	2 1 10						
94.122	2	1 3 7						
-----								
LiTAO type, Silicon used as Internal standard. MSC: HR10. 16 replicate								
9 187. wt: 230.89. volume(cc): 318.31.								
-----								
2-theta	Int.	N x I	2-theta	Int.	N x I	2-theta	Int.	N x I
99.151	2	2 3 2						
100.113	2	1 2 11						
103.449	2	3 2 4						
104.329	2	4 1 0						

Strong lines: 3.75/4 2.72/4 3.56/3 1.71/2 1.87/2 2.12/1 1.64/1 1.51/1

Figura # 4 Tarjeta JCOP de LiTAO.

20-531 JCPDS:ICDD Copyright (c) 1991 Ref.: 1-54754 Quality: \*

LINE#		2 theta	int.	h k l
1	0			
LITHIUM NiO <sub>2</sub> ·m H <sub>2</sub> O				
		23.681	100	0 1 0
		32.087	40	1 0 4
		34.758	20	1 1 0
		36.840	4	0 0 6
		40.058	10	1 1 3
-----				
Ref: CuKα	Wave: 1.5405	Filter: NiMo	θ: 50	
Calcd: Int. Diffraction	Vol: 8.00			
Ref: Natl. Bur. Stand. Div. 3 Monogr. 75, 6 2 (1968)				
-----				
Syn: Ramanoharal [we]	S.G.: R3 (81)			
A: 3.1454	b: 0.13 667	a: 0.2 4920		
Ref: Idid.				
-----				
Da: 4.627	Da: 3.0546 (17.32)			
Ref: Idid.	web: 2.00	exp: 5.00	2x	
		71.164	4	1 1 10
		73.513	2	2 0 0
		76.253	4	3 0 6
		76.785	2	2 2 0
		81.292	2	1 1 1
Color: Colorless				
The ICDD was obtained from CDA, Rare Metals Division, Summit, New Jersey.				
Sample recrystallized at 900 by W.S. Brower. It was pulled from a melt and				
then annealed in oxygen at 1100 C for 10 hours. Impurities 0.001 C, 0.01 Ni.				
Re. No. No. Tarjetas used as internal standard. JSC: NiO <sub>2</sub> mol: 147.07.				
Volume (CC): 3.0 37.				

2 theta	int.	h k l	2 theta	int.	h k l	2 theta	int.	h k l
86.056	1	3 1 5	115.242	1	0 2 12	145.273	2	0 2 16
86.451	4	2 2 4	116.871	2	2 0 14	145.674	1	4 2 5
88.812	2	0 4 2	118.381	4	4 1 8	146.459	1	3 3 6
92.022	4	2 1 10	121.536	1	5 2 2	151.015	1	1 5 2
93.048	2	4 0 4	121.907	2	7 3 8	152.524	2	5 0 8
-----								
93.821	4	1 1 12	124.893	2	4 2 10			
95.291	2	7 2 2	128.310	2	0 5 4			
98.814	4	3 1 4	127.248	1	7 4 12			
102.465	2	2 2 3	127.449	2	3 1 0			
103.614	4	3 2 4	128.919	2	1 2 14			
-----								
104.420	2	4 1 0	129.855	2	1 0 16			
105.554	2	0 1 14	131.076	2	2 4 1			
107.970	2	4 1 3	134.565	1	4 2 2			
110.875	2	0 4 0	136.729	2	2 1 10			
112.173	2	1 1 17	142.276	2	2 4 4			

Strong lines: 1 15/2 2 14/2 2 16/2 1 17/2 1 80/2 1 60/1 2 75/1 2 121/1

Figura # 4 (cont.) Tarjeta JCDI\* de el LiNiO<sub>2</sub>.

**Patrones de difracción de polvos de las soluciones sólidas obtenidas .**

A continuación se enlistan las series de soluciones sólidas obtenidas:

SOLUCIÓN SÓLIDA	X <sup>o</sup>
$Li_{1-x}Nb_{1+x}Nd_{2x}O_7$	0; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01
$Li_{1-x}Nb_{1+x}Dy_{2x}O_7$	0; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01
$Li_{1-x}Ta_xNd_{2x}O_7$	0; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01
$Li_{1-x}Ta_{1-x}Dy_{2x}O_7$	0; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01

En el patrón de difracción de un compuesto se pueden identificar las fases presentes en él, en el patrón de difracción de una solución sólida obtenida, debemos de encontrar una sola fase presente, la del compuesto puro sin sustituir, aunque debido a los cambios en el parámetro de la red, las líneas de intensidad de difracción tienen una variación en el valor de  $2\theta$ . Si la solución sólida sobrepasa su límite de solubilidad, el patrón de difracción dará señales correspondientes a una segunda fase (solución "saturada").

En las series de soluciones sólidas de  $LiTaO_3$  y  $LiNbO_3$ , con  $Dy^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ , se empleó como estándar interno el KCl y como referencia se seleccionó el máximo de difracción con  $d = 66.38\text{\AA}$ .

( figura 5)

El  $LiTaO_3$  y  $LiNbO_3$ , con celdas trigonal y hexagonal respectivamente cumplen la relación:

$$1/d^2 = 4/3 \{ (h^2 + hk + k^2)/a^2 \} + 1/c^2$$

Y con medidas previas de los máximos de difracción con índices de Miller (300) y (208), se obtienen los valores de los parámetros  $a$  y  $c$ , de cada compuesto de serie de soluciones sólidas.

así con el valor de (300)

$$1/d^2 = 4/3 \{ h^2/a^2 \} = 4/3 \{ 9/a^2 \}$$

entonces  $a = \sqrt{(12)d}$

y con el pico (208)

$$1/d^2 = 4/3 [(4/a^2) + 64/c^2]$$

$$\text{despejando } c; c = \sqrt{[64(d^2 - 16a^2/3)]} \quad c = \sqrt{[64(d^2 - 16a^2/3)]}$$

Los valores de  $c$  y  $a$  en función de la concentración del ión huésped nos dan una idea de los cambios que puede sufrir una celda.

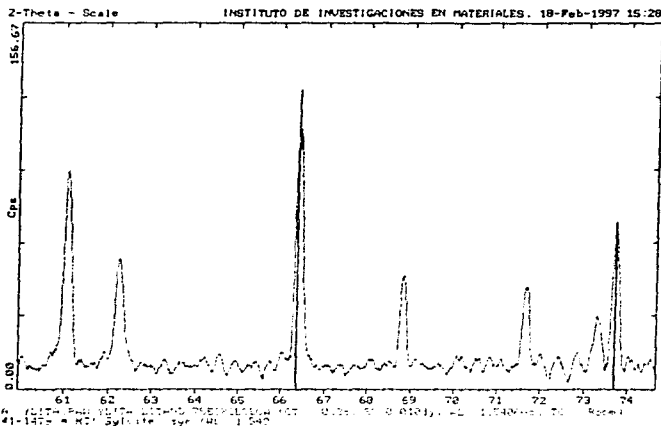


Figura # 5 Patrón de difracción de la mezcla mecánica de la solución sólida  $\text{Li}_{0.925}\text{Ta}_{0.075}\text{Nd}_{0.015}\text{O}_3$  Y KCl; las líneas delgadas señalan los máximos de difracción del estándar interno

**Determinación de las densidades experimentales de los compuestos de las series de soluciones sólidas.**

En este trabajo los valores experimentales de las densidades se midieron en picnómetros marca Pyrex<sup>®</sup> de 10ml, con CCl<sub>4</sub> Reagent for spectrometry, como líquido de desplazamiento siguiendo los siguientes pasos:

Se pesó un picnómetro vacío (limpio y seco) y se anotó el peso. Una cantidad suficiente de muestra se pulverizó en un mortero de ágata y se colocó en el picnómetro de manera que el polvo ocupó la mitad del picnómetro, se pesó este picnómetro con la muestra y se anotó el peso. Después se introdujo el CCl<sub>4</sub> hasta llenar el comienzo del émbudo y se colocó en un desecador conectado a una bomba de vacío, esto, con el fin de extraer el aire que estuviera atrapado en la superficie de las partículas de la muestra en polvo. Después se esperó a que el picnómetro equilibrara su temperatura con la temperatura ambiente, una vez equilibrada la temperatura del picnómetro, se llenó el picnómetro con el CCl<sub>4</sub>, cuidando que el líquido cubriera el canal del tapon, entonces se pesó rápidamente (dado que el CCl<sub>4</sub> se evapora más rápido se descartaron los pesos tomados cuando el líquido no cubría exactamente el ran del canal, esto es, no sobrepasaba, ni formaba meniscos) repitiendo varias veces hasta obtener una colección de datos y sacar un peso promedio del peso del picnómetro con el sólido y el líquido que desplazo. Aparte se registró el peso del picnómetro pero conteniendo únicamente el CCl<sub>4</sub>. Los cálculos necesarios se efectúan empleando la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{experimental}} = \frac{(P_m - P_s)(P_l - P_m - P_s - P_{m1})}{p\text{CCl}_4}$$

Donde:

$P_m$  = Masa del picnómetro con muestra

$P_s$  = Masa de picnómetro vacío

$P_l$  = Masa del picnómetro con líquido ( $p\text{CCl}_4$ )

$P_{m1}$  = Masa del picnómetro con líquido y muestra

$p\text{CCl}_4$  = Valor de la densidad del tetracloruro de carbono

## RESULTADOS.

## Análisis cristalográfico

Soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$ .

$\text{LiTaO}_3$  con  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  incorporados

a su red

El  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$ , forman con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas en un intervalo muy limitado

En la figura 6, se muestran los diagramas de fases de las soluciones sólidas de  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$ , con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , en donde los puntos marcados sobre la línea en la figura, representan las composiciones de los compuestos sintetizados

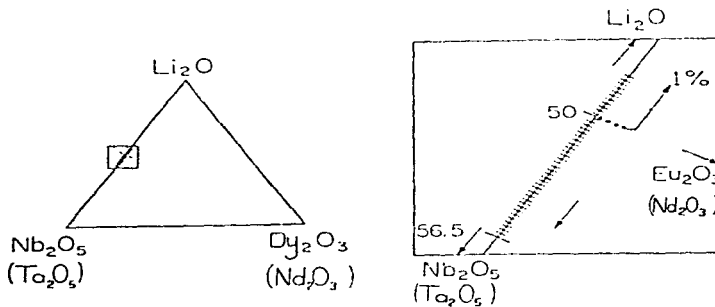


Fig 6 Soluciones sólidas de los sistemas:

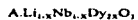
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Dy}_2\text{O}_3$

La variación de los parámetros de red con la concentración de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en las series de soluciones sólidas se muestran en las siguientes tablas y gráficos

## PARÁMETROS DE CELDA a y c.



X	a	c	c/a
0.00	5.1494	13.862	2.6919
0.0025	5.1514	13.8474	2.688
0.005	5.1546	13.8601	2.6888
0.0075	5.1504	13.8539	2.6898
0.01*	5.153	13.8545	2.6886



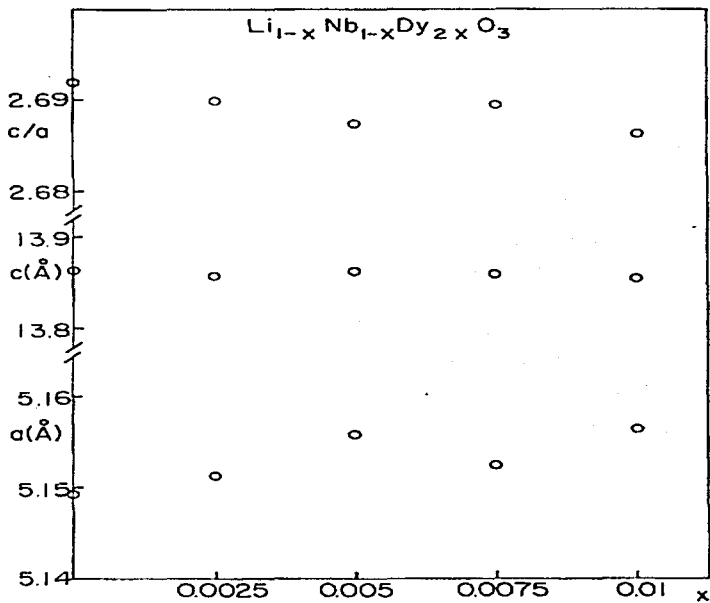
X	a	c	c/a
0.00	5.1494	13.862	2.6919
0.0025	5.1514	13.8571	2.6899
0.005	5.1559	13.8563	2.6874
0.0075	5.1525	13.8586	2.6896
0.01*	5.1565	13.8525	2.6864



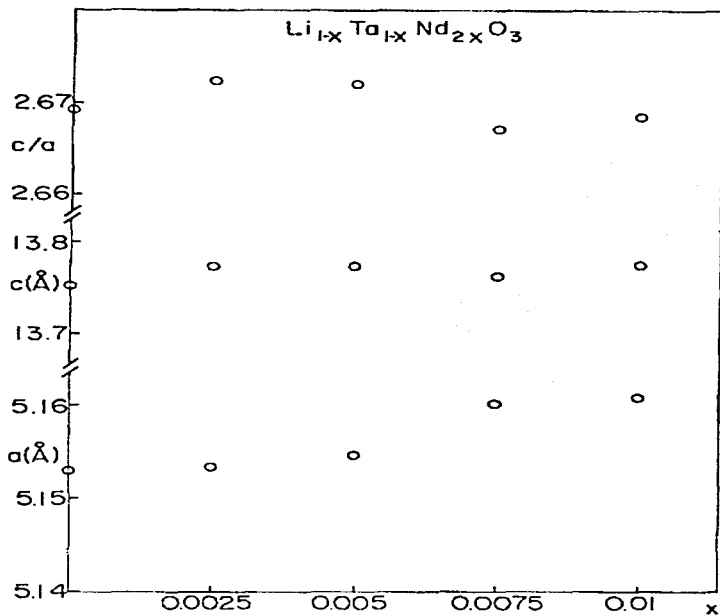
X	a	c	c/a
0.00	5.153	13.755	2.6693
0.0025	5.1535	13.7745	2.66728
0.005	5.1545	13.7745	2.6723
0.0075	5.1601	13.7656	2.6677
0.01*	5.1608	13.7725	2.6686

$A_{Li_{1-x}Ta_{1-x}Dy_xO_3}$ X	a	c	c/a
0.00	5.153	13.755	2.6693
0.0025	5.155	13.7656	2.6703
0.005	5.1570	13.7673	2.6696
0.0075	5.1635	13.7651	2.6658
0.01*	5.161	13.7673	2.6696

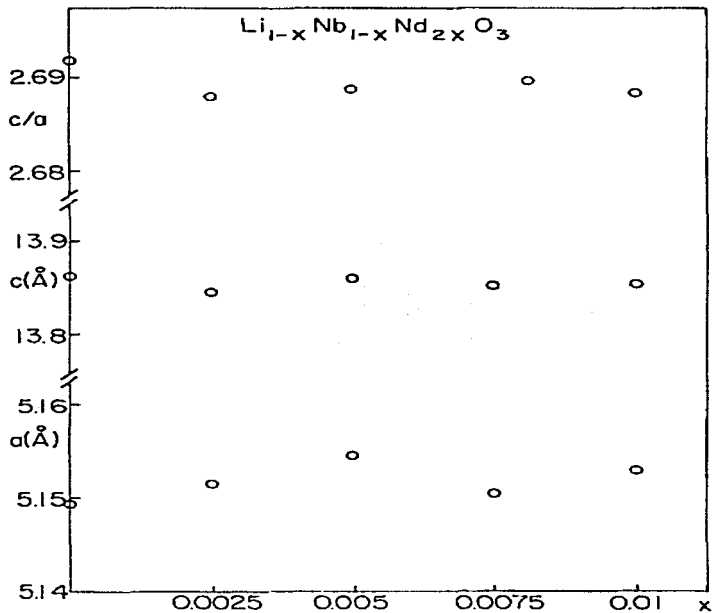




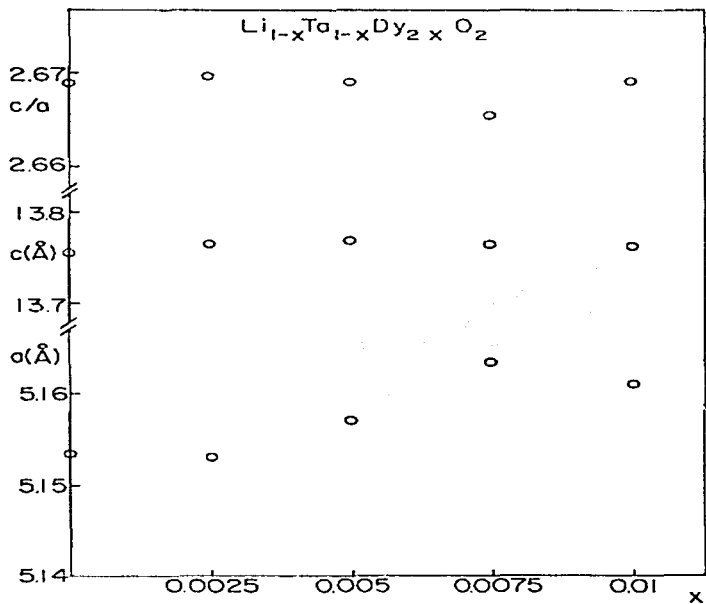
Gráfica #1. Variación de los parámetros de red a y c de las soluciones sólidas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Dy}_{2x}\text{O}_3$  y de la relación c/a en función de X-mol de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .



Gráfica #2 Variación de los parámetros de red  $a$  y  $c$  de las soluciones sólidas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_3$  y de la relación  $c/a$  en función de  $X$ -mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



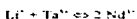
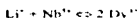
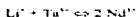
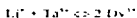
Gráfica #3 Variación de los parámetros de red a y c de las soluciones sólidas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_3$  y de la relación c/a en función de X-mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



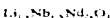
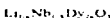
Gráfica #4 Variación de los parámetros de red  $a$  y  $c$  de las soluciones sólidas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Dy}_2\text{O}_2$  y de la relación  $c/a$  en función de  $x$ -mol de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

En las gráficas 1, 2, 3 y 4 el valor de el parámetro  $c$  permanece casi constante aunque el valor de  $a$  si varía, el cual aumenta con la concentración de  $Dy_2O_3$  y  $Nd_2O_3$ , la variación esperada en la relación  $c/a$  (tendencia a decrecer conforme  $X$  de  $Dy_2O_3$  y  $Nd_2O_3$  aumenta), es poco notable

Aunque el intervalo de solubilidad encontrado para estas soluciones sólidas es muy limitado, se puede inferir que la dirección que sigue la región de solubilidad es hacia  $Dy_2O_3$  ( $Nd_2O_3$ ), esto implica un mecanismo de formación de las soluciones sólidas en el cual el número de cationes permanece constante, esto es, el mecanismo estequiométrico de sustitución



cuyas formulas son:



El limite de solubilidad obtenido experimentalmente es en todos los casos con  $0 < X < 0.01$ . El tiempo de reacción para las soluciones con Ta es menor, en contraste con con las soluciones sólidas que contienen Nb, por ejemplo, el tiempo de reacción para el compuesto  $Li_{1-x}Ta_x(Nd)_xO_3$  con  $X = 0.003$  fue de dos semanas en cambio para el compuesto  $Li_{1-x}Nb_x(Nd)_xO_3$  tambien con  $X = 0.003$  fue de 3 semanas

Al exceder el limite de solubilidad de  $X < 0.01$  en el patron de difracción de rayos X a altas de encontrar las líneas que corresponden a una estructura tipo  $LiNbO_3$  o  $LiLaO_3$  aparecen líneas extra correspondientes a la coexistencia de una fase diferente correspondiendo a óxidos por ejemplo  $Nd_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ , etc. En el anexo I, se presentan los patrones de difracción de las 4 series de soluciones sólidas encontradas, en los cuales se nota un ligero desplazamiento de los máximos de difracción hacia valores menores de  $2\theta$  conforme más óxido de tierra rara se incorpora a la red (observe se los cambios de  $d$  entre valores de  $2\theta$  de 55 a 70 reportados en las tablas A-I 1 a la A-I 18), lo que indica un aumento en el volumen de la celda unitaria (cabe el cambio en el volumen de la celda unitaria en el ejemplo realizado para las soluciones  $Li_{1-x}Ta_x(Nd)_xO_3$  en la figura A-I 5 del anexo I), esto se debe a que el volumen varía directamente con los parámetros de celda, los cuales son directamente proporcionales a  $d$ , que a su vez es inversamente proporcional a  $d^2$ .

En la figura 7 se observa un diagrama ternario con 4 líneas hipotéticas (e.e. mixto y el mecanismo anterior), cada una supone un mecanismo diferente de sustitución para las soluciones sólidas

**Mecanismo #1:**

$Li^+ + M^{IV} \leftrightarrow 2 Nd^{III}$  con  $M^{IV} = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Nd_{2x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Nd_{2x} O_3$

$Li^+ + M^{IV} \leftrightarrow 2 Dy^{III}$  con  $M^{IV} = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Dy_{2x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Dy_{2x} O_3$

Cuando  $x = 1 \rightarrow Dy_2O_3, Nd_2O_3$

**Mecanismo #2**

$4Li^+ + M^{IV} \leftrightarrow 3 Nd^{III} + 2V$ , con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Nd_{3x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Nd_{3x} O_3$

$4Li^+ + M^{IV} \leftrightarrow 3 Dy^{III} + 2V$  con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Dy_{3x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Dy_{3x} O_3$

cuando  $x = 0.25 \rightarrow Nb_2O_5, Ta_2O_5, Nd_2O_3$

**Mecanismo #3:**

$5Li^+ + 2M^{IV} \leftrightarrow 5 Dy^{III} + 2V$ , con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Dy_{5x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Dy_{5x} O_3$

$5Li^+ + 2M^{IV} \leftrightarrow 5 Nd^{III} + 2V$  con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Nd_{5x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Nd_{5x} O_3$

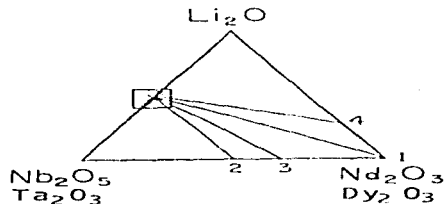
Cuando  $x = 0.20 \rightarrow Ta_2Nd_2O_{10}, Nb_2Nd_2O_{10}$

**Mecanismo #4**

$Li^+ + 4M^{IV} \leftrightarrow 7 Dy^{III}$  con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Dy_{7x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Dy_{7x} O_3$

$Li^+ + 4M^{IV} \leftrightarrow 7 Nd^{III}$  con  $M = Nb^{IV}, Ta^{IV}$ ; Fórmulas:  $Li_{1-x} Nb_{1-x} Nd_{7x} O_3$ ;  $Li_{1-x} Ta_{1-x} Nd_{7x} O_3$

cuando  $x = 0.25 \rightarrow Li_4Nd_2O_{12}$ ;  $Li_4Nd_2O_{12}$



**Figura #7** Diagrama de fases ternario para los mecanismos propuestos de formación de las soluciones sólidas de  $LiTaO_3$  y  $LiNbO_3$  con  $Nd_2O_3$  y  $Dy_2O_3$ .

La medición de las variaciones de la densidad con la concentración de los cationes Nd<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup> se llevó a cabo con el objeto de discernir entre los mecanismos de reacción propuestos.

Los errores experimentales involucrados en la determinación de la variación de los parámetros de red  $a$  y  $c$  con la concentración de catión de tierra rara que entraba a la red, son debido a errores involucrados en el montaje de la muestra en polvo en el portamuestras para la medición de el patrón de difracción en el equipo de rayos-X, esto provoca una discrepancia en los resultados que no permite apreciar un cambio lineal en la variación de el parámetro de red, el cual al ser muy pequeño ( $\pm 0.01 \text{ \AA}$ ), entra dentro de el límite de sensibilidad de el equipo utilizado. Enonces dado que el cambio en los parámetros de red  $a$  y  $c$  es pequeño, y para no introducir el error experimental mencionado, el cálculo de la densidad teórica para cada uno de los compuestos de las soluciones sólidas se hizo utilizando el volumen de celda de  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$  como aproximación (ref. 22), y el peso molecular correspondiente para cada uno de los mecanismos de reacción propuestos usando la siguiente fórmula:

$$\rho = Z * (P.M./N_A) / \text{vol celda}$$

Z = número de fórmulas unitarias ( $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$  = 6)

P.M. = peso molecular según la fórmula propuesta por el mecanismo

$N_A$  = número de Avogadro

Vol. celda = calculado con los parámetros de celda

La siguiente tabla contiene las densidades obtenidas experimentalmente para todos los compuestos de las soluciones sólidas y se comparan con el valor teórico calculado para el mecanismo de reacción #1:

$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$			
X	peso molecular	densidad teórica g/ml	densidad experimental g/ml
0	147.85	4.6261	4.6261
.0025	148.3215	4.6409	4.64
.005	148.7931	4.6557	4.6497
.0075	149.2647	4.6704	4.6673
.01	149.7363	4.6852	4.6821



X	peso molecular	densidad teórica	densidad experimental
0	147.85	4.6261	4.6261
.0025	148.4128	4.6438	4.6303
.005	148.9757	4.6614	4.65808
.0075	149.5386	4.679	4.6704
.01	150.1015	4.6964	4.6964



X	peso molecular	densidad teórica	densidad experimental
0	235.88	7.457	7.457
.0025	236.13	7.4654	7.459
.005	236.383	7.4734	7.4635
.0075	236.6345	7.4813	7.4775
.01	236.886	7.4893	7.4841



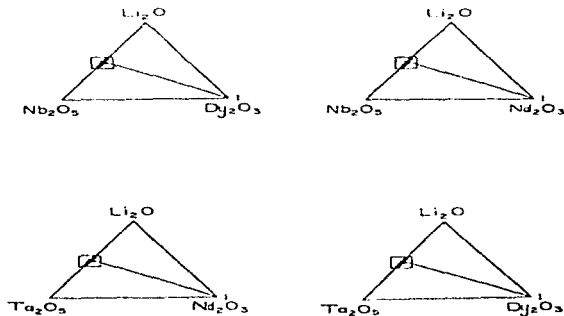
X	peso molecular	densidad teórica	densidad experimental
0	235.88	7.4575	7.4575
.0025	236.22	7.4682	7.4654
.005	236.5656	7.4791	7.4727
.0075	236.9084	7.49	7.49
.01	237.2512	7.5008	7.5005



Para cada uno de los mecanismos esquematizados en los diagramas de fase, se puede ver que hay una variación en el contenido de Li, Ta, Nb, Nd, y Dy según la fórmula química para cada caso, por lo tanto la densidad en diferente

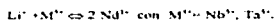
Entonces, de las cuatro líneas hipotéticas que representan a cada uno de los mecanismos diferentes de sustitución de las soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ , con  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  en los diagramas de fases ternarios, la línea correspondiente al mecanismo número 1 es el que concuerda con los resultados obtenidos para las densidades experimentales

A continuación se presentan los diagramas de fases ternarios correspondientes a cada sistema en los que se marca ahora la línea estequiométrica para cada sistema, proponiendo así el mecanismo de sustitución de las soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ , con  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$

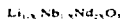


A continuación se presentan los valores de densidades teóricas calculadas también con el volumen de celda de  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$  como aproximación, y el peso molecular correspondiente para cada uno de los mecanismos de reacción propuestos.

## Mecanismo #1:

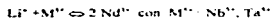


Fórmula:



X	peso molecular	densidad teórica g/ml
0	147.85	4.6261
.0025	148.3215	4.6409
.005	148.7931	4.6557
.0075	149.2647	4.6704
.01	149.7363	4.6852

## Mecanismo #1

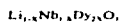
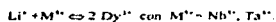


Fórmula:



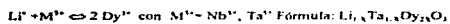
X	peso molecular	densidad teórica
0	235.88	7.457
.0025	236.13	7.4654
.005	236.383	7.4734
.0075	236.6345	7.4813
.01	236.886	7.4893

## Mecanismo #1



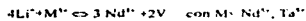
X	peso molecular	densidad teórica
0	147.85	4.6261
.0025	148.4128	4.6438
.005	148.9757	4.6614
.0075	149.5386	4.679
.01	150.1015	4.6964

## Mecanismo #1



X	peso molecular	densidad teórica
0	215.88	7.4575
.0025	236.22	7.4682
.005	236.5656	7.4791
.0075	236.9084	7.49
.01	237.2512	7.5008

## Mecanismo #2.

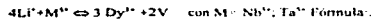


Fórmula:

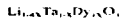


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.45	7.4755
0.005	237.01	7.4932
0.0075	237.57	7.5109
0.01	238.1301	7.5286

## Mecanismo #2.

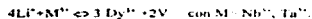


Fórmula:

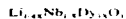


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.5869	7.4798
0.005	237.2839	7.5018
0.0075	237.9809	7.5239
0.01	238.6779	7.5459

## Mecanismo #2:

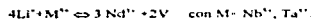


Fórmula:

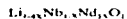


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	148.7640	4.6557
0.005	149.6811	4.6844
0.0075	150.5982	4.7131
0.01	151.5153	4.7418

## Mecanismo #2:

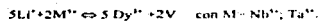


Fórmula:

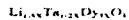


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	148.6261	4.6515
0.005	149.4062	4.6759
0.0075	150.1864	4.7003
0.01	150.9665	4.7247

## Mecanismo #3.

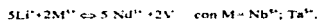


Fórmula:

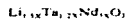


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.9297	7.4906
0.005	237.9695	7.5235
0.0075	239.0092	7.5564
0.01	240.0490	7.5892

## Mecanismo #3.

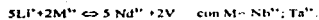


Fórmula:

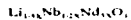


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.7015	7.4834
0.005	237.5130	7.5091
0.0075	238.3245	7.5347
0.01	239.1360	7.5604

## Mecanismo #3.

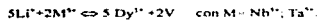


Fórmula:

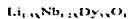


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	149.0977	4.6662
0.005	150.3494	4.70544
0.0075	151.6011	4.74461
0.01	152.8528	4.7837

## Mecanismo #3.



Fórmula:

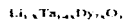


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	149.3269	4.673411
0.005	150.8069	4.7197
0.0075	152.2868	4.7660
0.01	153.7668	4.8123

## Mecanismo #4.



Fórmula



X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.9069	7.4899
0.005	237.9238	7.5221
0.0075	238.9407	7.554
0.01	239.9576	7.5864

## Mecanismo #4.



Fórmula



X	Peso molecular	Densidad teórica
0	235.89	7.457
0.0025	236.6587	7.4798
0.005	237.2847	7.5018
0.0075	237.9820	7.5239
0.01	238.6794	7.5459



## Mecanismo #4.



Fórmula

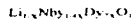


X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	149.3727	4.6748
0.005	150.8984	4.72259
0.0075	152.4241	4.7703
0.01	153.9499	4.8180

## Mecanismo #4

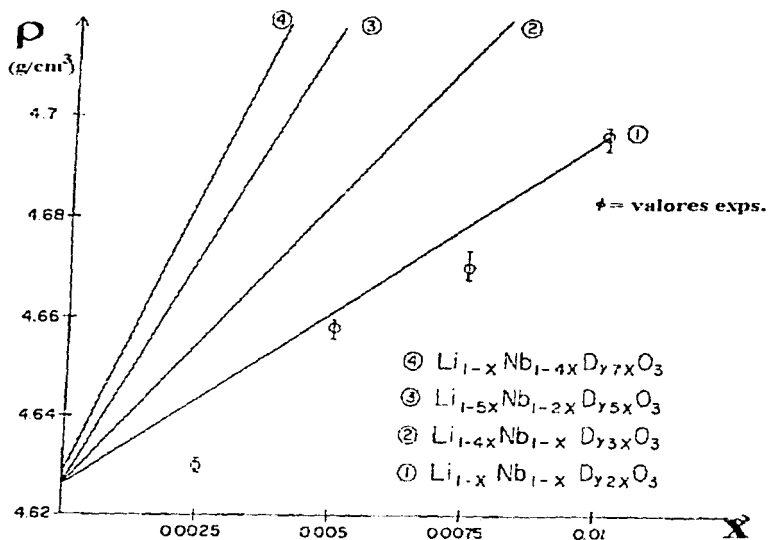


Fórmula



X	Peso molecular	Densidad teórica
0	147.84	4.627
0.0025	149.7443	4.6864
0.005	151.6416	4.7485
0.0075	153.5390	4.8052
0.01	155.4363	4.8646

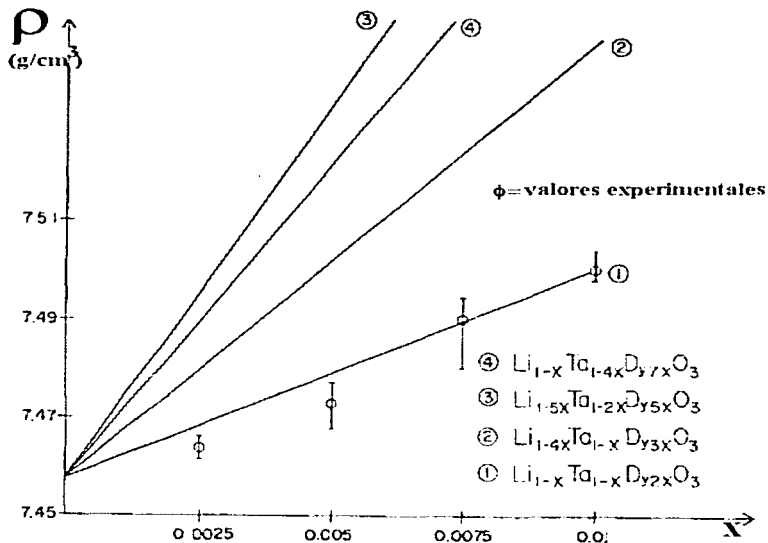
En las siguientes figuras se presenta la variación de la  $\rho$  con la composición  $X$  para cada uno de los mecanismos propuestos y numerados como en la figura 7, y se comparan con los valores de  $\rho$  encontrados experimentalmente.



Gráfica #5:

$\phi$  = Valores de densidad experimental para los compuestos de las soluciones sólidas de Dy con  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Dy.

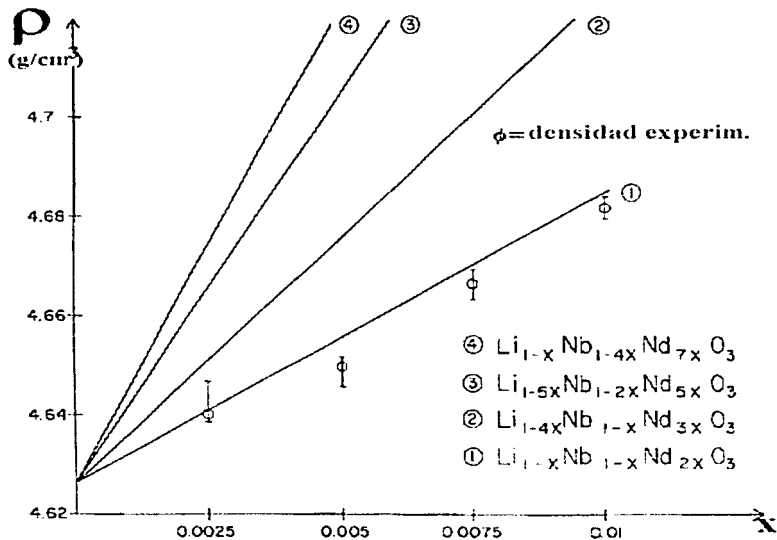
Las rectas corresponden a la densidad teórica calculada para los mecanismos propuestos de formación de soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Dy.



Gráfica #6

$\phi$  = Valores de densidad experimental para los compuestos de las soluciones sólidas de Dy con  $\text{LiTaO}_3$ , vs x-mol de Dy.

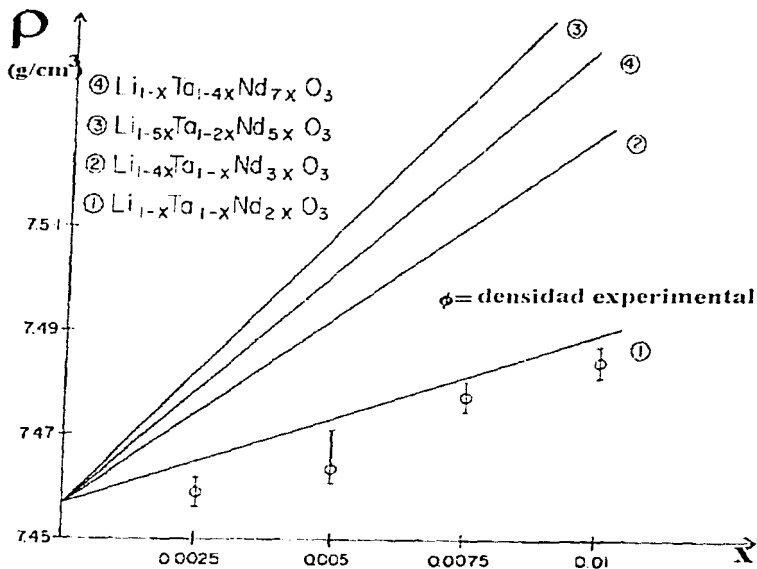
Las rectas corresponden a la densidad teórica calculada para los mecanismos propuestos de formación de soluciones sólidas de  $\text{LiTaO}_3$ , vs x-mol de Dy.



Gráfica #7

$\phi$  = Valores de densidad experimental para los compuestos de las soluciones sólidas de Nd con  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Nd

las rectas corresponden a la densidad teórica calculada para los mecanismos propuestos de formación de soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Nd

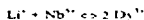
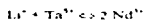


Gráfica #8

$\phi$  = Valores de densidad experimental para los compuestos de las soluciones sólidas de Dy con  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Dy

las rectas corresponden a la densidad teórica calculada para los mecanismos propuestos de formación de soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$ , vs x-mol de Dy.

De las gráficas 5, 6, 7 y 8, se observa una congruencia entre los datos experimentales y los calculados para la densidad según el mecanismo



en cual no hay variación en el número total de cationes

#### Discusión

1. Se obtuvieron y caracterizaron cuatro series de soluciones sólidas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  con dos cationes huéspedes distintos de tierras raras, estas series se localizan en una línea estequiométrica  $\text{LiNbO}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$  y  $\text{LiTaO}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$  (Re = Nd y Dy) en el diagrama de fases ternario. Como era de esperarse, el intervalo de solubilidad obtenido para las soluciones sólidas trabajadas es limitado, esto se explica ya que los radios de los cationes  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , es mayor que el radio iónico de el  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  (radios iónicos efectivos  $\text{Li}^+=0.74$ ,  $\text{Nb}^{5+}=0.64$ ,  $\text{Ta}^{5+}=0.64$ ,  $\text{Dy}^{3+}=0.908$ , y  $\text{Nd}^{3+}=0.983$  ref.20 y 21)

2. Como se discutió anteriormente el sitio que ocupan los cationes que se introducen en una red cristalina (como la el  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$ ), es muy importante para la comprensión de sus propiedades. Al establecer un mecanismo de reacción indirectamente se pueden conocer estos sitios. La medición de una propiedad física como la densidad (que se mide de una forma sencilla), conduce a determinar indirectamente este mecanismo. Por esta razón, se determinaron las densidades experimentales para cada uno de los compuestos que forman las series de soluciones sólidas.

3. Se propuso el mecanismo de formación de las soluciones sólidas  $\text{Li}^+ + \text{M}^{5+} \leftrightarrow 2 \text{RE}^{3+}$  con  $\text{M}^{5+} = \text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$

y  $\text{RE}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , que se corrobora comparando los valores de densidad obtenidas experimentalmente y los correspondientes valores de densidad calculados a partir de la fórmula de el compuesto obtenida según el mecanismo el mecanismo

4. En un futuro se continuará con la medición de las propiedades físicas de los compuestos, como propiedades eléctricas y ópticas, para un desarrollo posterior de un estudio de los compuestos situados fuera de la línea estequiométrica marcada en el diagrama de fases ternario, lo que da cabida además a un estudio de propiedades fisicoquímicas, que, una vez bien determinado será un aporte para los escasos estudios cristaloquímicos, y de diagramas de fases completos.

5. El corrimiento encontrado de los máximos de difracción en los espectros de las soluciones sólidas hacia menor ángulo  $\theta$ , con respecto a la posición que mantienen los máximos de el  $\text{LiTaO}_3$  y el  $\text{LiNbO}_3$ , nos indica que hay un aumento en el volumen de la celda unitaria hexagonal de  $\text{LiTaO}_3$  y el  $\text{LiNbO}_3$ .

En el anexo 2 se presenta la tabla de tratamientos térmicos de los compuestos obtenidos

#### Conclusiones.

Se encontraron los intervalos de solubilidad para las soluciones sólidas formadas con el  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$  con  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

Se determinaron los parámetros de red  $a$  y  $c$  para cada uno de los compuestos que forman las series de soluciones sólidas y sus densidades

Se propuso un mecanismo de reacción para la formación de estas soluciones sólidas

## BIBLIOGRAFIA.

1. FERNANDO ARGUILLO LOPEZ  
JOSE MANUEL CABRERA  
Electrooptics: phenomena, materials and appl  
Academic Press, 1994
2. B.FLOUADI, M. ZRIOUH, et AL  
Ferroelectrics, 1981, Vol. 38, 739-796
3. R.R. NIURGAONKAR, T.C. LIM, F. J. STAPLES.  
Ferroelectrics, 27, 63, 1980
4. J. RAVEZ  
Mat. Res. Bull., 15, 483-487, 1980
5. B. FLOUADI, M. ZRIOUH, J. RAVEZ AND P. HAGENMULLER  
Mat. Res. Bull., vol. 16, 1099-1106, 1981
6. H.P. BEERMAN  
Infr. Phys., 15, 228, 1975
7. A.M. GLASS  
J. Appl. Phys. 40, 4694, 1969
8. K.K. DEB  
J. Mat. Res., 2(5), set oct, 1987
9. S.C. ABRAHAMS and J.I. BERNSTEIN  
J. Phys. Chem. Solids, 28, 1685, (1967).
10. P.GUNTER.  
Phys. Rev. Rep., 93, 199, 1982
11. B. GUENAI, M. BAUDET, M. MINIER.  
Mat. Res. Bull., vol 16, 643-653, 1981
12. A. GARCIA CABAÑES, J.A. SANZ-GARCÍA, J.M. CABRERA.



- Phys. Review B, 37, Num 11, 1988
13. P.K. GALLAGHER, H.M. O'BRIAN JR  
J. Am. Ceram. Soc., 68, 147, 1985
14. D.M. KROH, G. BLASE, R.C. POWELL  
J. Chem. Phys., 73, 163, 1980
15. L.V. KOVACS, V. SZALAY, R. CAPPELLI  
Solid State Commun., 52, 1029, 1984
16. M.J. de ROSA NDO, I. ARIZMENDI, J.M. CABRERA and F. AGULLÓ LOPEZ  
Sol. State Commun., 59, 499, 1986
17. R.C. ROOP  
Studies in inorganic chemistry 12  
Luminescence and the solid state  
Elsevier  
Amsterdam-Oxford-N.Y. 1991
18. ANTHONY R. WEST  
Solid state chemistry and its appl  
John wiley and sons  
Chichester, N.Y., Brisbane, Toronto, Singapore  
1984
19. A.K. CHETHAM and P.DAY  
Solid State Chemistry  
Techniques  
Oxford Science Publications  
1987
20. R.D. SHANNON and C.T. PREWITT  
Acta Cryst. B25, 925, 1969
21. R.D. SHANNON and C.T. PREWITT  
Acta Cryst. B26, 1046, 1970
22. MARIA VILLALBERT  
Tesis doctoral  
Universidad Autónoma Metropolitana  
unidad Iztapalapa  
Septiembre de 1991

**Anexo I**

Los patrones de difracción de las soluciones sólidas se agrupan por serie, para mayor claridad los valores de  $d$  no se presentan sobre cada máximo (como en la figura #1), si no que se reportan en las tablas señaladas. Espectros de difracción de rayos X de la figura A1-1

$Li_{1-x}Nb_{1-x}Nd_xO_3$

X	espectro de	Numero (orden de arriba hacia abajo)
0	$LiNbO_3$	1 (tinta negra)
0025	$Li_{0.9975}Nb_{0.9975}Nd_{0.0025}O_3$	2 (tinta verde)
005	$Li_{0.995}Nb_{0.995}Nd_{0.005}O_3$	no disponible
0075	$Li_{0.9925}Nb_{0.9925}Nd_{0.0075}O_3$	3 (tinta azul)
01	$Li_{0.99}Nb_{0.99}Nd_{0.01}O_3$	4 (tinta púrpura)

espectro de

Valores de  $d$ , 2 $\theta$ , etc.

$LiNbO_3$

tabla A-E1

$Li_{0.9975}Nb_{0.9975}Nd_{0.0025}O_3$

tabla A-E2

$Li_{0.995}Nb_{0.995}Nd_{0.005}O_3$

tabla AE-3

$Li_{0.9925}Nb_{0.9925}Nd_{0.0075}O_3$

tabla A-E4

$Li_{0.99}Nb_{0.99}Nd_{0.01}O_3$

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 12:02:40

Dump of file: C:\USERDATA\YLBN.DIF (05-May-1997 12:02:18)  
 Sample name : YLBN LINBOJ SOLD (29-Jan-1997 19:42:48)  
 D5M8AS - Program: MARTIN.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 110.000

Step size : 0.040 Time/step : 3.0

Peak width: 1.241 Threshold : 2.3

-N-	2 Theta	d	Cps	%
1	23.696	3.7516	1872.59	100.00
2	32.705	2.7339	663.26	35.43
3	34.806	2.5754	401.82	21.46
4	39.000	2.3075	95.32	5.09
5	40.055	2.2492	240.11	12.87
6	42.558	2.1225	222.71	11.89
7	48.539	1.8743	462.33	24.69
8	53.267	1.7183	492.11	26.28
9	56.147	1.6368	328.32	17.53
10	57.007	1.6141	159.81	8.53
11	61.097	1.5155	206.53	11.10
12	62.446	1.4860	252.06	13.46
13	68.576	1.3673	104.07	5.56
14	73.245	1.3225	83.44	4.45
15	73.587	1.2865	56.20	3.01
16	76.077	1.2501	77.49	4.14
17	78.520	1.2172	126.58	6.76
18	79.240	1.2079	102.88	5.50
19	81.603	1.1764	85.83	4.57
20	82.800	1.1648	90.87	4.85
21	85.911	1.1241	90.60	4.84
22	88.848	1.1005	57.77	3.09
23	92.082	1.0701	70.15	3.75
24	93.957	1.0536	91.62	4.89
25	99.160	1.0118	54.66	2.92
26	99.919	1.0061	33.67	1.80
27	103.513	0.9808	92.88	4.98
28	104.702	0.9729	69.52	3.71
29	105.763	0.9660	45.57	2.43

Tabla A E1 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractorio de rayos X SIEMENS D5000) de d (distancia interplana) y de 2 $\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de LiNbO<sub>3</sub> (línea negra). CPS: intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 12:06:24

Dump of file: C:\USERDATA\YNNH25.DIF (05-May-1997 12:05:10)

Sample name : YNNH25 LINBD25EB (01-Nov-1996 08:11:56)

DSMEAS - Program:MARTIN.DQT

Wavelength 1: 1.54060

Wavelength 2: 1.54430

Run# # 1  
Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 110.000  
Step size: 0.010 Time/step: 5.0  
Peak width: 0.378 Threshold: 1.0

-N-	2 theta	d	Cps	I
1	23.698	3.7514	692.31	100.00
2	32.700	2.7364	215.24	31.09
3	34.795	2.5752	141.73	20.47
4	38.978	2.3089	49.34	7.21
5	40.061	2.2489	98.66	14.25
6	42.539	2.1235	134.74	19.46
7	48.499	1.8735	190.00	27.44
8	53.227	1.7195	234.82	33.92
9	56.087	1.6304	331.37	49.26
10	57.602	1.6143	53.92	7.79
11	61.072	1.5161	150.92	21.80
12	62.390	1.4872	52.64	7.60
13	68.533	1.3681	20.74	3.00
14	71.215	1.3230	16.26	2.35
15	73.462	1.2680	18.53	2.66
16	76.050	1.2505	33.81	4.88
17	78.452	1.2181	61.18	8.84
18	79.226	1.2081	49.43	7.14
19	81.750	1.1770	32.68	4.72
20	82.761	1.1653	32.38	4.50
21	83.701	1.1545	12.18	1.76
22	86.440	1.1248	22.94	3.03
23	88.762	1.1013	15.36	2.22
24	92.037	1.0703	17.24	2.49
25	93.623	1.0517	18.18	2.63
26	93.953	1.0537	22.56	3.26
27	99.365	1.0125	18.14	2.62
28	99.821	1.0069	18.86	2.73
29	103.388	0.9616	21.47	3.10
30	104.588	0.9736	18.96	2.74

Tabla A-E2 Valores (obtenidos experimentalmente con un difratómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $\text{H}_2\text{N}_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  (dinitrógeno). CPS = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevo a cabo el barrido.

DIPFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05 May-1997 12:56:40

Dump of file: C:\USERDATA\YNNRD75.DIF (05-May-1997 12:59:26)  
 Sample name : YNNRD75.LITANNRD75HS:ELW (03-Dec-1996 00:42:14)  
 DSREAS - Program: MARTIN.DGL

Wavelength 1: 1.51050  
 Wavelength 2: 1.54459

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000  
 Step size: 0.040 2 $\theta$ /step: 8.0  
 Peak width: 1.330 Threshold: 2.5

-N-	2 theta	d	---Cps---	---%---
1	23.702	3.7508	2060.15	100.00
2	32.698	2.7364	170.82	18.00
3	34.837	2.5717	247.49	12.01
4	39.000	2.1676	43.08	2.09
5	40.039	2.2495	134.17	6.51
6	42.564	2.1222	318.27	15.43
7	48.515	1.8749	424.91	20.58
8	53.248	1.7182	267.35	12.98
9	56.095	1.6362	181.87	8.83
10	57.004	1.6161	104.84	5.09
11	61.156	1.5151	246.24	11.95
12	62.395	1.4871	190.40	9.27
13	68.551	1.3679	55.31	2.68
14	71.211	1.3230	65.66	3.19
15	73.482	1.2877	66.35	3.22
16	76.076	1.2501	50.45	2.45
17	78.474	1.2178	79.53	3.86
18	79.282	1.2074	61.67	2.99
19	81.800	1.1765	38.67	1.88
20	82.793	1.1649	28.69	1.40
21	86.452	1.1267	65.69	3.19
22	88.807	1.1009	26.15	1.27
23	92.038	1.0704	62.64	3.06
24	93.286	1.0523	68.56	3.38
25	99.108	1.0122	26.31	1.28
26	99.900	1.0063	37.17	1.80
27	103.433	0.9812	52.78	2.56
28	104.845	0.9737	44.06	2.13
29	110.510	0.9374	14.77	0.72
30	113.188	0.9227	45.71	2.22
31	116.353	0.9117	38.32	1.76
32	116.808	0.9083	18.76	0.91
33	118.407	0.8967	60.43	2.94

Tabla A-E3. Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $\text{La}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$  (neta pura). CPS: intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 12:58:30

Dump of file: C:\ARBORES\DATA\YNNRND15.DIF (05-May-1997 12:09:48)  
 Sample name : YNNRND15.LINENDE18 LEHTO (01-Dec-1995 22:18:08)  
 DSHHNS - Program MARTIN.BQ

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000  
 Step size : 0.030 Time/step : 6.0  
 Peak width: 1.002 Threshold : 2.3

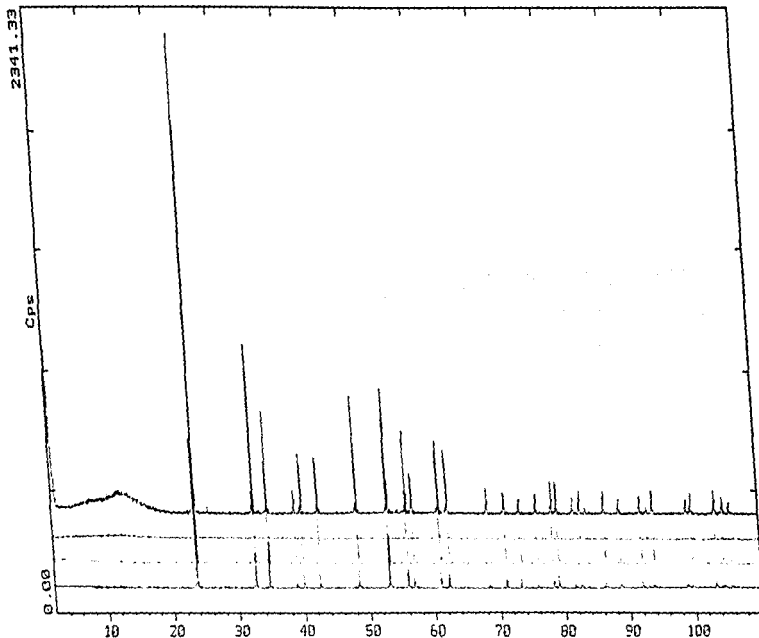
-N-	2 theta	d----	CPD----	----
1	23.710	3.7405	619.00	100.00
2	32.694	2.7368	130.48	21.05
3	34.801	2.5758	172.38	27.83
4	38.968	2.3094	21.05	3.40
5	40.062	2.2388	47.54	7.67
6	42.552	2.1228	56.36	9.09
7	46.523	1.8747	87.12	14.03
8	53.220	1.7197	188.38	30.19
9	56.047	1.6395	80.48	12.98
10	56.953	1.6155	34.16	5.51
11	61.003	1.5163	62.09	10.11
12	63.390	1.4672	62.35	10.11
13	68.560	1.3676	17.60	2.84
14	71.195	1.3233	44.37	7.26
15	73.478	1.2877	32.80	5.25
16	76.013	1.2507	16.51	2.66
17	78.394	1.2188	25.89	4.19
18	79.199	1.2084	50.68	8.16
19	81.739	1.1772	16.87	2.71
20	82.692	1.1660	27.63	4.46
21	86.439	1.1243	17.85	2.88
22	88.760	1.1013	20.72	3.34
23	91.964	1.0711	25.37	4.09
24	93.501	1.0541	11.08	1.79
25	99.003	1.0110	20.35	3.28
26	99.705	1.0070	11.81	1.91
27	103.317	0.9821	26.20	4.23
28	104.511	0.9741	19.82	2.89
29	113.070	0.9233	15.79	2.53
30	119.714	0.9127	8.11	1.31
31	118.255	0.8974	20.53	3.33

Tabla A-E4 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS

D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-  
 X de  $Li_2Nb_2O_7$  ( $\lambda$ , (línea marcada), CPD= intensidad integral de los máximos de difracción y % es  
 la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 08-Apr-1997 17:28



ANVLIEN.PRN XLIN LIN03 3000 (WT: 3.00, SS 0.0404, NL: 1.54056, TC: Poen)

ANVPH015.PRN XPO15 LIN0011 1500 (WT: 3.00, SS 0.0404, NL: 1.54056, TC: Poen)

Anexo 1.

Fig. A-E1.

Espectro de difracción de la serie de  
soluciones sólidas de  $\text{LiMgO}_3$  con  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .  
Ver también las tablas A-E1, A-E2, A-E3  
y A-E4.

## Anexo I

Espectros de difracción de rayos-X de la figura A-E2.

$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Dy}_{2x}\text{O}_3$	espectro de	Número (orden de arriba hacia abajo)
X	$\text{LiTaO}_3$	1 (tinta negra)
0	$\text{Li}_{0.997}\text{Ta}_{0.003}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	2 (tinta verde)
.0025	$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.005}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	3 (tinta azul)
.005	$\text{Li}_{0.993}\text{Ta}_{0.007}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	4 (tinta púrpura)
.0075	$\text{Li}_{0.991}\text{Ta}_{0.009}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	5 (tinta morada)
.01	$\text{Li}_{0.989}\text{Ta}_{0.011}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	

espectro de	Valores de d, 2 $\theta$ , etc
$\text{LiTaO}_3$	tabla A-E6
$\text{Li}_{0.997}\text{Ta}_{0.003}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	tabla A-E7
$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.005}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	tabla A-E8
$\text{Li}_{0.993}\text{Ta}_{0.007}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	tabla A-E9
$\text{Li}_{0.991}\text{Ta}_{0.009}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$	Tabla -E:10



DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 06-May-1997 13:01:38  
 Dump of file: C:\USERDATA\AT1.DIF (06-May-1997 12:11:44)  
 Sample name: V11 117603 BLOW (25-Oct-1996 07:36:50)  
 DDMRAS - Program:MAFF18.DQR  
 Wavelength 1: 1.54060  
 Wavelength 2: 1.54440

Range 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000  
 Step size : 0.010 Time/step : 4.0  
 Peak width: 0.125 Threshold : 1.0

2-theta	Intensity	d-spacing	CPS	%
1	23.787	3.2376	179.65	100.00
2	32.882	2.7233	550.01	30.61
3	34.839	2.5711	38.78	19.43
4	39.251	2.2834	64.73	3.64
5	40.121	2.2446	30.00	2.02
6	42.603	2.1209	154.16	8.08
7	48.524	1.8710	268.86	14.98
8	53.400	1.7128	329.67	12.91
9	56.150	1.6357	158.21	8.09
10	57.339	1.6056	81.56	4.58
11	61.188	1.5135	126.16	7.09
12	62.426	1.4864	76.26	4.10
13	68.861	1.3624	55.46	3.12
14	71.890	1.3156	39.66	2.25
15	73.506	1.2874	34.90	1.96
16	76.354	1.2475	50.73	2.85
17	78.501	1.2175	56.81	3.19
18	79.521	1.2044	45.24	2.60
19	82.219	1.1716	19.81	1.11
20	82.853	1.1641	38.85	2.18
21	84.336	1.1478	14.69	0.82
22	86.631	1.1259	27.35	1.53
23	88.476	1.1007	18.11	1.03
24	92.478	1.0666	32.14	1.92
25	93.119	1.0609	15.96	0.73
26	94.505	1.0483	27.52	1.55
27	99.168	1.0122	20.61	1.16
28	100.125	1.0046	25.72	1.46
29	103.483	0.9810	26.21	1.47
30	104.631	0.9734	33.63	1.94
31	106.609	0.9607	15.17	0.85
32	110.772	0.9360	18.28	1.03
33	112.632	0.9204	25.33	1.48
34	115.945	0.9006	24.53	1.44
35	117.685	0.8901	14.72	0.83
36	118.522	0.8862	36.72	2.06

Tabla A-66 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de LiTaO<sub>3</sub> (línea negra). CPS = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

DIFFRAC / AT -- PRINTDIP V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:03:00

Dump of file: C:\USERDATA\YTADY25.DIF (05-May-1997 12:12:24)

Sample name : YTADY25 LITADYO25RE (12-Nov-1996 06:21:24)

D5MRAS - Program:NAUTIN.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 110.000  
 Step size: 0.020 Time/step: 8.0  
 Peak width: 0.322 Threshold: 2.4

N	2 theta	d	Cps	I
1	23.760	3.7418	1496.34	100.00
2	32.840	2.7250	620.00	41.43
3	34.827	2.5739	359.47	24.02
4	39.238	2.2941	95.09	6.36
5	40.124	2.2458	50.75	3.39
6	42.578	2.1215	204.52	13.67
7	48.614	1.8713	271.18	18.12
8	53.456	1.7127	352.66	23.57
9	56.123	1.6374	198.80	13.29
10	57.325	1.6057	124.21	8.30
11	61.155	1.5140	166.02	11.09
12	62.410	1.4867	99.00	6.62
13	68.847	1.3626	71.05	4.75
14	71.659	1.3159	63.15	4.22
15	73.482	1.2877	39.61	2.65
16	76.248	1.2477	56.36	3.77
17	78.498	1.2176	61.74	4.33
18	79.512	1.2045	71.89	4.80
19	82.199	1.1728	23.69	1.59
20	82.850	1.1642	47.82	3.19
21	84.331	1.1475	16.17	1.08
22	86.631	1.1228	54.53	3.64
23	89.618	1.1008	22.10	1.48
24	92.469	1.0666	4.15	0.28
25	93.195	1.0610	15.90	1.03
26	94.589	1.0482	39.89	2.67
27	99.110	1.0122	27.01	1.81
28	100.126	1.0046	31.38	2.10
29	103.487	0.9809	35.79	2.39
30	104.630	0.9733	24.47	1.64
31	106.605	0.9607	22.51	1.50

Tabla A-E. Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $L_{125}Fe_{100}O_{100}D_{100}O_{100}$  (línea verde). CPS = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:03:16

Dump of file: C:\USERDATA\YTDY5.DIF (05-May-1997 12:32:50)  
 Sample Name : YTDY5 - LITADYOSERJOW (16-Nov-1996 09:33:18)  
 D5MEAS - Program: MARTIN.DCL

Wavelength 1: 1.54056  
 Wavelength 2: 1.54439

Range # 1  
 Raw data measured from 2 Theta = 1.000 to 110.000  
 Step size : 0.020 Time/step : 8.0  
 Peak width: 0.125 Threshold : 2.4

N	2 Theta	d	Cps	I
1	23.787	3.7376	844.06	100.00
2	32.882	2.7216	307.61	36.44
3	34.842	2.5728	185.71	22.00
4	39.366	2.2903	33.27	3.94
5	40.156	2.2439	21.31	2.53
6	42.596	2.1207	96.40	11.42
7	48.632	1.8700	116.43	13.79
8	53.459	1.7126	155.57	18.63
9	56.096	1.6381	91.66	10.86
10	57.380	1.6043	95.87	11.52
11	61.155	1.5142	73.31	8.69
12	62.381	1.4874	47.92	5.68
13	68.376	1.3621	25.77	3.05
14	71.713	1.3147	25.53	3.02
15	73.421	1.2886	19.46	2.31
16	76.252	1.2480	24.45	2.90
17	78.429	1.2184	28.31	3.35
18	79.507	1.2045	10.39	1.20
19	87.215	1.1713	18.27	2.16
20	82.799	1.1648	20.12	2.38
21	86.567	1.1235	24.24	2.87
22	88.713	1.1016	12.37	1.45
23	92.470	1.0666	20.14	2.39
24	93.027	1.0617	9.46	1.12
25	94.610	1.0480	17.54	2.02
26	98.997	1.0130	12.73	1.51
27	100.066	1.0051	13.17	1.56
28	101.318	0.99818	18.72	2.16
29	104.504	0.9742	13.40	1.59

Tabla A-E8 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de I para cada máxima de difracción de el espectro de rayos-X de  $(h_1, k_1, l_1, h_2, k_2, l_2)$  (línea azul). Cps= intensidad integral de las máximas de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

DIFFRAC / AT -- PRINTDIY V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:03:30

Dump of file: C:\USERDATA\YTADY75.DIF (05-May-1997 12:14:00)  
 Sample name: YTADY75 LITADY075EMSIOW (13-Nov-1996 06:39:24)  
 D5MEAS - Program:MARTIN.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range  $\theta$  1  
 Raw data measured from  $2\theta$  = 2.000 to 110.000  
 Step size : 0.020 Time/step : 8.0  
 Peak width: 0.322 Threshold : 2.4

-N-	2 $\theta$ (deg)	d (Å)	CPS	%
1	23.768	3.7435	1108.33	100.00
2	32.868	2.7227	319.20	28.61
3	34.779	2.5773	185.21	16.71
4	39.292	2.2911	34.13	3.10
5	40.076	2.2479	22.80	2.05
6	42.340	2.1234	88.67	8.00
7	48.557	1.8734	17.14	1.53
8	53.420	1.7137	154.04	13.90
9	56.076	1.6400	81.75	7.33
10	57.379	1.6045	55.22	4.98
11	63.088	1.5157	64.79	5.85
12	62.281	1.4895	40.13	3.62
13	68.040	1.3627	27.55	2.47
14	71.725	1.3138	23.42	2.12
15	73.335	1.2894	15.34	1.38
16	76.145	1.2491	26.13	2.36
17	78.323	1.2107	21.84	1.97
18	79.470	1.2050	30.39	2.74
19	82.218	1.1715	13.09	1.18
20	82.694	1.1660	16.67	1.50
21	86.475	1.1243	20.09	1.81
22	88.612	1.1028	12.15	1.10
23	92.420	1.0670	17.78	1.60
24	94.626	1.0479	15.78	1.42
25	98.852	1.0261	9.95	0.90
26	99.980	1.0057	11.90	1.08
27	103.225	0.9827	12.33	1.11
28	104.305	0.9755	10.23	0.92
29	106.694	0.9601	7.66	0.69

Tabla A-E9. Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $\text{Li}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{D}_{0.01}\text{O}_3$  (tinta púrpura), CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

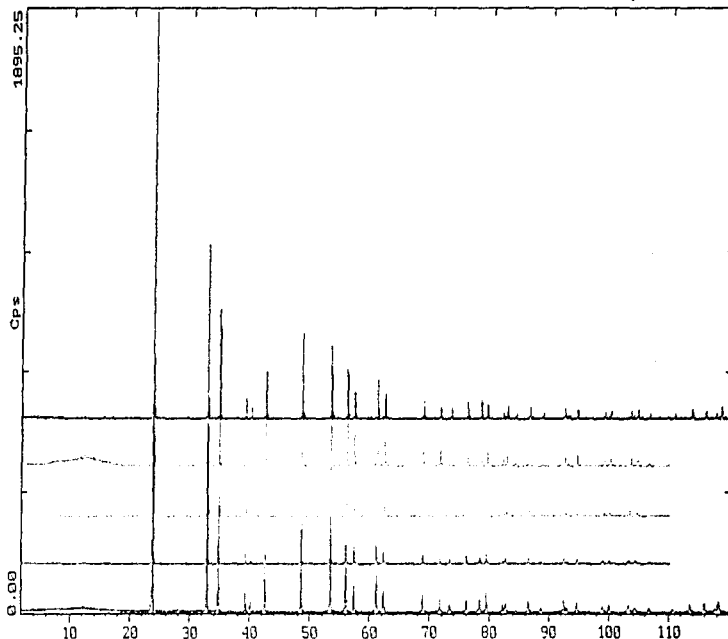
10 07 770 1 1714 749 77 7.15  
 DIFFRAC / AT -- PHINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:03:48  
 Dump of file: C:\USHRDATA\YLTDY18.DIF (05-May-1997 12:15:08)  
 Sample name : YLTDY18.LITADYOLISLOW (08-Dec-1976 08:58:20)  
 DSNEAS - Program:MAINTN.DGL

Wavelength 1: 1.54056  
 Wavelength 2: 1.54439

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000  
 Step size : 0.040 Time/step : 20.0  
 Peak width: 0.546 Threshold : 2.8

-h-	2 theta	d-d	Cps	%
1	23.778	3.7309	1473.13	100.00
2	32.860	2.7233	590.60	40.09
3	34.887	2.5753	303.12	20.58
4	39.304	2.2904	63.18	4.29
5	40.076	2.2481	35.07	2.38
6	42.566	2.1221	168.67	11.49
7	48.560	1.8713	207.18	14.06
8	53.452	1.7120	303.40	20.60
9	56.055	1.6393	142.78	9.69
10	57.369	1.6048	85.69	5.82
11	61.076	1.5160	119.71	8.13
12	62.202	1.4895	60.27	4.10
13	68.878	1.3622	60.01	4.07
14	71.746	1.3145	46.20	3.14
15	73.330	1.2900	27.51	1.87
16	76.150	1.2491	41.43	2.81
17	78.360	1.2193	40.62	2.76
18	79.363	1.2051	37.96	2.58
19	82.237	1.1713	25.90	1.76
20	82.681	1.1661	32.15	2.18
21	84.423	1.1463	12.17	0.83
22	88.522	1.1240	34.85	2.37
23	89.604	1.1029	32.15	2.18
24	92.447	1.0668	30.26	2.06
25	92.934	1.0625	14.82	1.01
26	94.630	1.0439	12.25	0.83
27	98.855	1.0141	16.30	1.11
28	100.001	1.0055	23.27	1.58
29	103.263	0.9825	23.27	1.58
30	104.315	0.9733	17.79	1.21
31	106.715	0.9600	14.31	0.97
32	110.598	0.9369	12.92	0.88
33	113.519	0.9210	25.90	1.76
34	115.901	0.9088	28.68	1.95
35	117.768	0.8997	13.66	0.93
36	119.229	0.8976	33.89	2.30

Tabla A-E10. Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $Li_{1-x}Ta_xDy_{0.02}O_3$  (tinta morada). CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.



40: YLI:RAW YLI LITAO3 SLOW PWT 40.0% SS 0.04034. WL: 1.540600, TC: Pcom

40: YLWVTE:RAW YLWVTE LITWVTE SLOW PWT 20.0% SS 0.04034. WL: 1.540600, TC: Pcom  
 A:VLTDYIS:RAW ALTEYIS LITWVTE SLOW PWT 20.0% SS 0.04034. WL: 1.540600, TC: Pcom

Anexo 2.

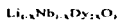
Fig. A-E2

Espectros de difracción de rayos-X de las  
 soluciones sólidas de  $\text{LiTaO}_3$  con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

Ver también las Tablas A-E6, A-E7, A-E8,  
 A-E9 v A-F10

## Anexo I

Espectros de difracción de rayos-X de la figura A-E3.



X	espectro de	Número (orden de arriba hacia abajo)
0	$\text{LiNbO}_3$	1 (tinta negra)
0025	$\text{Li}_{0.975}\text{Nb}_{0.025}\text{Dy}_{0.025}\text{O}_3$	2 (tinta verde)
005	$\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_3$	3 (tinta azul)
0075	$\text{Li}_{0.925}\text{Nb}_{0.075}\text{Dy}_{0.075}\text{O}_3$	4 (tinta púrpura)
01	$\text{Li}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_3$	5 (tinta morada)

espectro de

Valores de d, 2θ, etc.



tabla A-E1



tabla A-E11

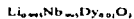


tabla A-E12

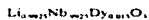


tabla A-E13

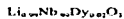


tabla A-E14

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:05:00

Dump of file: C:\MSOFFICE\DATA\YINBY25.DIF (05-May-1997 12:16:36)

Sample name : YINBY25.LINBY25.BEESLOW (05-May-1996 00:42:42)

DMPBAS - Program:MARTIN.DGL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000

Step size : 0.040 Time/step : 8.0

Peak width: 0.545 Threshold : 2.8

N	2 theta	d	CPS	%
1	23.764	3.7410	727.77	100.00
2	32.757	2.7317	222.33	30.55
3	34.836	2.5733	249.06	34.17
4	39.024	2.3067	40.42	5.55
5	40.105	2.2468	110.33	15.16
6	42.591	2.1210	92.14	12.66
7	48.558	1.8733	113.31	15.71
8	53.259	1.7185	389.81	53.01
9	56.223	1.6374	358.08	49.15
10	57.003	1.6152	72.90	10.02
11	61.124	1.5149	91.98	12.64
12	62.396	1.4870	78.39	10.77
13	66.588	1.3671	61.89	8.49
14	71.345	1.2626	37.13	5.10
15	73.478	1.2077	62.71	8.55
16	76.104	1.1467	40.87	5.52
17	78.481	1.1077	47.67	6.52
18	79.270	1.1005	39.56	5.34
19	81.768	1.1268	46.55	6.39
20	82.759	1.1651	21.89	3.01
21	83.700	1.1443	13.99	1.92
22	86.466	1.1246	49.70	6.83
23	83.809	1.1009	19.06	2.67
24	92.062	1.0703	19.71	2.70
25	93.078	1.0612	29.66	4.12
26	94.010	1.0531	30.51	4.19
27	99.084	1.0123	21.63	2.97
28	99.858	1.0056	35.62	4.82
29	103.643	0.9637	48.13	6.54
30	104.634	0.9733	17.47	2.40
31	105.792	0.9658	14.37	1.95
32	110.171	0.9276	14.71	2.01
33	113.171	0.9228	15.63	2.14
34	115.301	0.9118	46.77	6.43
35	118.758	0.9046	10.98	1.51
36	118.329	0.9071	32.82	4.52

Tabla A-E11 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$  (línea verde). CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido



DIFFRAC / AT -- PHINCOIP V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:06:18

Dump of file: C:\USERDATA\YLNDS.DIF (05-May-1997 12:51:32)

Sample name: YLNDS LINDY5RS (30-Oct-1996 08:39:16)

DSPBAS - Program:MAINTN.DQL

Wavelength 1: 1.54066

Wavelength 2: 1.54430

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta : 2.000 to 110.000  
 Step size : 0.010 Time/step : 5.0  
 Peak width: 0.154 Threshold : 1.0

N	Z	Theta	d	Cp	%
1	23.708	3.7506	753.32	100.00	
2	32.717	2.7050	343.27	18.78	
3	34.787	2.5768	328.01	17.11	
4	38.990	2.3082	29.92	3.44	
5	40.047	2.2498	69.27	9.19	
6	42.525	2.1241	61.47	8.76	
7	48.490	1.8789	216.50	15.47	
8	53.220	1.7197	72.82	9.67	
9	54.446	1.6763	7.54	1.00	
10	56.051	1.6394	87.85	11.62	
11	57.021	1.6139	24.48	3.24	
12	61.044	1.5167	85.89	11.36	
13	62.343	1.4887	38.20	5.07	
14	68.532	1.3681	40.31	5.32	
15	71.231	1.3228	28.48	3.78	
16	73.404	1.2809	19.28	2.56	
17	76.024	1.2500	26.35	3.50	
18	78.373	1.2191	29.89	3.44	
19	79.194	1.2085	49.58	6.58	
20	81.755	1.1770	18.28	2.16	
21	82.695	1.1660	26.57	3.53	
22	83.712	1.1544	8.88	0.87	
23	86.172	1.1256	31.92	4.43	
24	86.739	1.1217	5.16	0.71	
25	88.691	1.1020	8.88	1.17	
26	92.006	1.0764	15.88	2.11	
27	92.925	1.0626	7.49	0.99	
28	93.956	1.0536	17.48	1.66	
29	98.497	1.0134	9.69	1.20	
30	99.749	1.0074	18.82	2.67	
31	103.279	0.9823	15.09	2.09	
32	104.478	0.9744	23.57	3.23	
33	105.747	0.9661	6.22	0.50	

Tabla A.E12 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de Li<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (línea azul). CP5 = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:07:18

Dump of file: C:\USERDATA\YRBDY75.DIF (05-May-1997 12:52:56)  
 Sample name : YRBDY75 (24-Oct-1996 Ch#:5:54)  
 DSMEAS - Program:MARKIN.DQL

Wavelength 1: 1.54060  
 Wavelength 2: 1.54430

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 99.440  
 Step size : 0.010 Time/stop : 5.0  
 Peak width: 0.469 Threshold : 2.5

-N-	2 theta	d	Cps	I
1	23.707	3.7501	1744.39	100.00
2	32.705	2.7360	576.12	33.03
3	38.790	2.5766	395.17	22.65
4	39.990	2.3082	68.34	3.92
5	40.044	2.2498	196.96	11.29
6	42.530	2.1239	254.88	14.61
7	48.489	1.8759	388.97	22.30
8	53.237	1.7192	752.60	43.14
9	56.081	1.6336	243.60	13.97
10	57.003	1.6143	173.31	9.93
11	61.061	1.5163	217.38	12.46
12	62.375	1.4875	183.19	10.50
13	68.542	1.3679	171.55	6.39
14	71.237	1.3227	55.20	3.16
15	73.434	1.2884	48.48	2.79
16	76.036	1.2507	86.95	4.96
17	78.405	1.2187	154.13	8.84
18	79.200	1.2085	87.47	5.01
19	81.761	1.1770	38.15	2.16
20	82.714	1.1658	105.66	6.06
21	83.700	1.1546	32.92	1.89
22	86.400	1.1253	97.32	5.58
23	88.727	1.1017	42.56	2.44
24	92.610	1.0708	78.18	4.48
25	92.978	1.0621	52.69	3.02
26	93.543	1.0537	54.77	3.24

Tabla A-E13 Valores (obtenidos experimentalmente) con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $Li_{0.9}Nb_{0.1}O_3$  (línea purpura). CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIP V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:08:12

Dump of file: C:\USERDATA\YHRDY.DIF (05-May-1997 12:53:54)  
 Sample name : YHRDY.LINRDY188 (23-Oct-1996 08:01:02)  
 D5REAS - Program:MARTIN.DCL

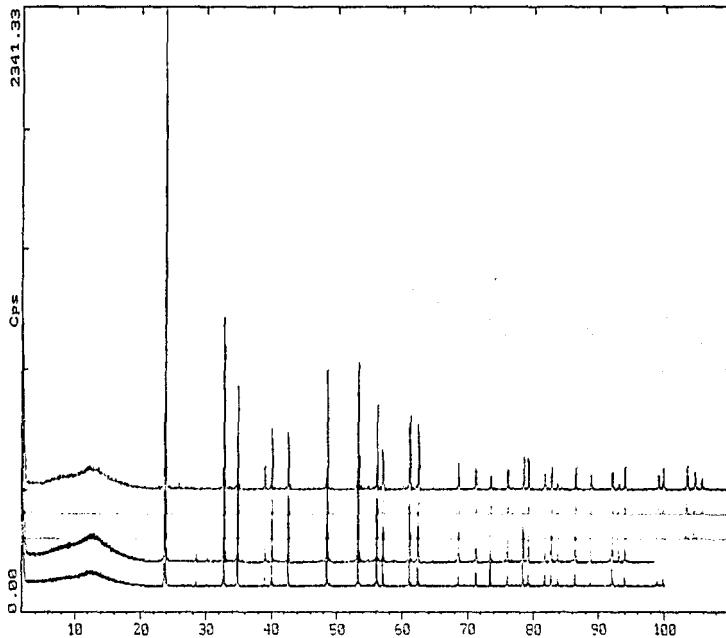
Wavelength 1: 1.54060  
 Wavelength 2: 1.54430

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 100.000  
 Step size : 0.010 Time/step : 5.0  
 Peak width: 0.409 Threshold : 2.5

-N-	2 theta	d-d	---Cps---	---%---
1	23.690	3.7827	1287.52	100.00
2	32.696	2.7367	413.20	32.09
3	34.779	2.5774	240.61	19.11
4	38.957	2.3094	133.56	10.37
5	40.932	2.2495	136.73	10.62
6	42.515	2.1246	243.29	19.00
7	48.472	1.8765	261.90	20.34
8	53.215	1.7199	221.28	17.19
9	56.639	1.6397	218.99	17.01
10	56.990	1.6246	129.75	10.09
11	61.931	1.5179	107.36	8.34
12	62.332	1.4894	72.28	5.61
13	68.516	1.3684	38.66	3.00
14	71.212	1.3231	55.32	4.30
15	73.411	1.2988	94.78	7.36
16	76.019	1.2509	48.79	3.78
17	76.394	1.2490	99.38	7.72
18	79.187	1.2006	48.29	3.73
19	81.746	1.1771	45.47	3.53
20	82.687	1.1681	30.34	2.35
21	83.717	1.1544	29.63	2.31
22	86.369	1.1255	51.90	4.02
23	89.667	1.1021	14.48	1.12
24	92.005	1.0708	69.95	5.43
25	92.966	1.0622	12.40	0.97
26	93.944	1.0537	36.29	2.82
27	98.957	1.0133	15.66	1.20
28	99.760	1.0073	28.14	2.19

Tabla A-E14. Valores obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS (D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $La_{1-x}Nb_xO_{3-y}$  (tinta morada). CPS: intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

ESTA TESIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA



A:\YLIEN.PRW YLIEN LINB03 SOL0 (CT: 3.0s, SS:0.010ds, WL: 1.5406Å, TC: Room)

A:\YINB07S.PRW YINB07S (CT: 5.0s, SS:0.010ds, WL: 1.5406Å, TC: Room)

A:\YINB07.PRW YINB07 LINB03F1S (CT: 5.0s, SS:0.010ds, WL: 1.5406Å, TC: Room)

Anexo 1.

Fig. A-E3

Espectros de difracción de rayos-X de las  
soluciones sólidas de  $\text{LiNb}_3$  con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  
vease también las tablas A-E11, A-E12,  
A-E13 y A-E14.

**Anexo I**

Espectros de difracción de rayos-X de la figura A-E4

$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$

X	espectro de	Numero (orden de arriba hacia abajo)
0.01	$\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$	1 (tinta negra)
0075	$\text{Li}_{0.9975}\text{Ta}_{0.9975}\text{Nd}_{0.0025}\text{O}_3$	2 (tinta verde)
005	$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_3$	3 (tinta azul)
0025	$\text{Li}_{0.9975}\text{Ta}_{0.9975}\text{Nd}_{0.0025}\text{O}_3$	4 (tinta púrpura)
.0	$\text{LiTaO}_3$	5 (tinta morada)

espectro de

valores de d, 2θ, etc.

$\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$

tabla A-E18

$\text{Li}_{0.9975}\text{Ta}_{0.9975}\text{Nd}_{0.0025}\text{O}_3$

tabla A-E-17

$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_3$

Tabla A-F16

$\text{Li}_{0.9975}\text{Ta}_{0.9975}\text{Nd}_{0.0025}\text{O}_3$

tabla A-E15

$\text{LiTaO}_3$

tabla A-E6

DIFFRAC / AT -- PRUNTDIF V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:10:16

Dump of file: C:\USERDATA\YURI125.DIF (05-May-1997 12:55:12)

Sample name: YURI125 (26-Sep-1996 04:27:48)

DSMRL2 - FV9000MATERIAL.DGI

Wavelength 1: 1.51060

Wavelength 2: 1.54470

Range # 1  
Raw data measured from 2 Theta = 2.000 to 120.000  
Step size: 0.020 Time/Step: 5.0  
Peak Width: 0.250 Threshold: 2.5

N	2 Theta	d	Intensity	Relative Intensity
1	21.740	1.7449	218.13	100.00
2	32.863	2.7232	959.29	49.42
3	34.791	2.6762	576.09	24.50
4	39.258	2.7230	124.23	5.20
5	40.121	2.7467	73.26	3.15
6	42.583	2.1523	201.73	11.98
7	48.381	1.8726	324.89	15.09
8	53.425	1.7136	593.63	20.87
9	56.099	1.6181	258.04	11.80
10	57.349	1.6053	187.74	7.97
11	61.117	1.5191	236.03	9.61
12	62.372	1.4876	141.92	5.04
13	68.823	1.3630	97.89	3.16
14	71.678	1.3156	97.72	3.16
15	73.434	1.2884	40.78	1.98
16	76.202	1.2484	71.75	3.06
17	78.423	1.2155	82.66	3.57
18	79.486	1.2010	92.09	3.92
19	82.208	1.1727	46.02	1.99
20	82.760	1.1655	91.72	3.63
21	86.548	1.1237	62.48	2.68
22	89.731	1.1016	30.04	1.20
23	92.440	1.0859	64.56	2.36
24	93.282	1.0816	28.07	1.10
25	93.573	1.0804	59.13	2.35
26	98.902	1.0211	33.72	1.43
27	100.057	1.0051	43.34	1.82
28	102.392	0.9836	44.92	1.87
29	104.526	0.9749	31.76	1.30
30	106.617	0.9666	34.63	1.47
31	110.692	0.9364	24.88	1.06
32	111.886	0.9287	38.97	1.66
33	115.888	0.9069	43.70	1.85
34	117.671	0.9002	29.33	1.25
35	118.820	0.8967	60.89	2.58

Tabla A-E15 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia entre máximos de 2 $\theta$ ) para los máximos de difracción de el espectro de rayos-X de la muestra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (tinta Púrpura). CPS = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDIP V1.0 \*\*\* 04-May-1997 13:11:26

Dump of file: C:\USERDATA\PLITASH\DIP (04-May-1997 12:55:40)  
 Sample name: C:\PROGRAMS\SIEMENS\DATA\DIFFRAC (04-May-1997 10:50:02)  
 D5000 - Program:MARTIN.D01

Wavelength 1: 1.54056  
 Wavelength 2: 1.54439

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 120.000  
 Step size = 0.400 Size/Step = 30.0  
 Peak width: 0.400 Threshold = 2.5

-N-	2 theta	d	Intensity	Relative Intensity
1	23.972	3.7006	316.81	100.00
2	31.114	2.7033	149.76	47.27
3	35.077	2.5547	101.10	31.91
4	39.494	2.2798	40.37	12.73
5	40.328	2.2435	15.32	4.81
6	42.786	2.1117	61.27	19.34
7	44.802	2.0025	75.06	23.70
8	54.678	1.7065	103.45	32.65
9	56.249	1.6631	71.09	22.43
10	57.872	1.6096	35.74	11.29
11	61.200	1.5182	64.04	20.21
12	62.914	1.4845	41.66	13.15
13	69.053	1.3590	20.67	6.56
14	71.907	1.3119	24.84	7.81
15	73.537	1.2868	16.24	5.10
16	76.343	1.2484	25.03	7.89
17	78.552	1.2206	31.61	9.95
18	79.672	1.2084	32.84	10.44
19	82.405	1.1694	18.99	5.90
20	82.884	1.1658	24.27	7.66
21	84.978	1.1444	9.26	2.92
22	86.688	1.1222	24.57	7.79
23	89.620	1.0807	14.54	4.57
24	89.645	1.0803	25.91	8.13
25	93.109	1.0610	11.58	3.66
26	92.758	1.0648	21.61	6.88
27	95.032	1.0377	14.31	4.52
28	100.173	1.0041	17.89	5.64
29	103.104	0.9815	10.70	3.32
30	104.116	0.9741	10.68	3.35
31	105.867	0.9582	12.97	4.00
32	110.741	0.9361	11.37	3.59
33	113.641	0.9203	19.96	6.27
34	116.003	0.9043	24.03	7.58
35	117.877	0.8892	14.91	4.62
36	118.372	0.8869	17.63	5.50

Tabla A-E16 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2θ para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $La_{0.9}Nd_{0.1}O_2$  (tinta azul). CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido

DIFFRAC / AT -- PRINTDI# V1.0 \*\*\* 05-May-1997 12:12:40

Dump of file: C:\USERDATA\YLPAN75.DIF (05-May-1997 12:56:46)

Sample name : LITAND.75ES (21-Sep-1996 17:30:04)

Old file structure - converted by EVA V3.11

Wavelength 1: 1.54060

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 100.000

Step size : 0.020 Time/step : 5.0

Peak width: 0.760 Threshold : 3.7

-N-	2 theta	d	Cps	I
1	23.760	3.7418	15072.62	100.00
2	32.856	2.7237	5537.08	42.38
3	34.775	2.5777	3254.76	27.19
4	39.300	2.2907	654.77	5.09
5	40.106	2.2465	436.52	3.34
6	42.535	2.1236	1875.93	14.35
7	48.564	1.8732	2576.41	19.71
8	53.444	1.7131	1371.28	25.79
9	55.024	1.6400	1946.67	14.33
10	57.383	1.5845	1152.32	8.81
11	58.220	1.5834	119.14	0.91
12	61.077	1.5160	1613.05	12.34
13	62.301	1.4891	903.03	6.91
14	68.855	1.3625	733.94	5.61
15	71.758	1.3143	607.13	4.64
16	73.337	1.2899	354.12	2.71
17	76.152	1.2491	576.05	4.41
18	78.321	1.2198	557.06	4.26
19	79.481	1.2049	774.29	5.92
20	82.220	1.1715	364.01	2.78
21	82.676	1.1662	471.20	3.60
22	84.423	1.1465	161.54	1.24
23	86.478	1.1244	499.12	3.82
24	88.605	1.1029	277.90	1.74
25	92.457	1.0657	509.42	3.90
26	92.920	1.0626	185.36	1.42
27	94.556	1.0477	406.67	3.11
28	98.831	1.0143	230.32	1.76

Tabla A-E17. Valores (obtenidos experimentalmente) con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de  $d$  (distancia interplanar) y de  $2\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $\text{Li}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{O}_6$  (línea verde). CPS= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.



DIPFRAC / AT -- PRINTDIP V1.0 \*\*\* 05-May-1997 13:14:26

Dump of file: C:\USERDATA\YLF\TAISS.DIP (05-May-1997 12:57:20)

Sample name : LITANDUSLER (25-Rep 1996 07:41:37)

Old file structure - converted by EVA V3.11

Wavelength 1: 1.51000

Wavelength 2: 1.54444

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 1.000 to 119.000

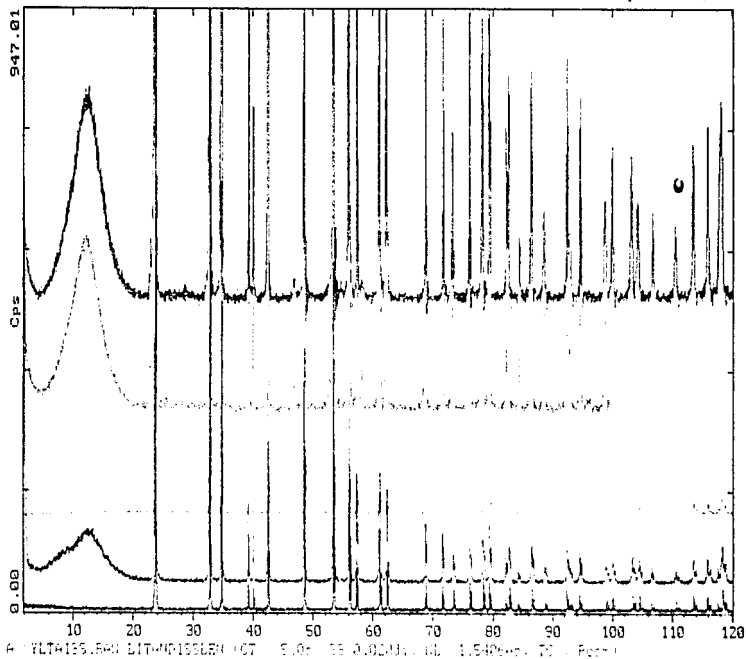
Step size: 0.760 Step/Stop: 5.0

Peak width: 0.760 Threshold: 3.7

h	k	l	d	CPG	%
1	21	712	3.7433	2081.90	100.00
2	37	852	3.7240	4550.00	21.92
3	34	720	2.5812	3070.01	14.31
4	30	204	2.2911	575.49	2.70
5	40	026	2.2302	371.86	1.74
6	42	480	2.1263	1515.09	7.13
7	48	949	1.6737	2198.30	10.27
8	53	424	1.6137	2704.28	12.50
9	56	078	1.6014	1648.25	7.70
10	57	370	1.6048	952.67	4.46
11	61	039	1.5168	1342.12	6.23
12	63	235	1.3005	700.44	3.15
13	68	847	1.3626	640.01	2.96
14	71	740	1.3146	515.42	2.39
15	73	255	1.2911	337.29	1.55
16	76	117	1.2439	522.87	2.41
17	78	264	1.2202	515.84	2.39
18	79	443	1.2053	640.50	2.96
19	82	230	1.1714	322.72	1.50
20	82	030	1.1688	424.04	1.93
21	84	443	1.1493	171.96	0.79
22	86	447	1.1040	433.27	1.96
23	88	534	1.1020	213.71	0.97
24	92	443	1.0960	452.27	2.10
25	94	652	1.0477	387.81	1.80
26	99	762	1.0314	231.30	1.06
27	99	449	1.0359	211.82	0.96
28	103	155	0.9932	207.69	0.95
29	104	226	0.9760	220.76	1.01
30	106	785	0.9597	210.64	0.94
31	110	825	0.9394	180.43	0.82
32	113	469	0.9211	311.30	1.41
33	115	807	0.9000	349.31	1.59
34	118	109	0.8987	386.27	1.79

Tabla A-E18 Valores (obtenidos experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS

D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 $\theta$  para cada máximo de difracción de el espectro de rayos-X de  $Li_2Ta_2O_7$  (línea negra). CPG= intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido



P: VLT4195.BRW LIT-ND10SLLEN VOT 5.00 75 0.02MM NL 1.540600 70 5 Beam

A: VLT4195.BRW LIT-ND10SLLEN VOT 5.00 75 0.02MM NL 1.540600 70 5 Beam

P: VLT1.BRW LIT-ND3 SL2W VOT 4.00 90 0.02MM NL 1.540600 70 5 Beam

Anexo 1.

Fig. A-E4.

Espectros de difracción de rayos-X de la serie de soluciones sólidas de  $\text{LiTaO}_3$  con  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Ver también las tablas A-E6, A-E15, A-E16, A-E17 y A-E18.

## Anexo 2

Resultados de tratamientos térmicos de la línea  $\text{LiNbO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$	T (°C)	tiempo en días (aprox)	resultados	comentarios
50-50-0	900	2	$\text{LiNbO}_3$	
49.85-49.85-0.25	1050	15	$\text{Li}_{0.995}\text{Nb}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_3$	solución sólida
49.75-49.75-0.5	1050	25	$\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$	solución sólida
49.625-49.625-0.75	1050	45	$\text{Li}_{0.985}\text{Nb}_{0.985}\text{Nd}_{0.015}\text{O}_3$	solución sólida
49.5-49.5-1	1050	60	$\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$	solución sólida

Resultados de tratamientos térmicos de la línea  $\text{LiTaO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$	T (°C)	tiempo en días (aprox)	resultados	comentarios
50-50-0	900	2	$\text{LiTaO}_3$	
49.85-49.85-0.25	1050	10	$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_3$	solución sólida
49.75-49.75-0.5	1050	15	$\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$	solución sólida
49.625-49.625-0.75	1050	20	$\text{Li}_{0.985}\text{Ta}_{0.985}\text{Nd}_{0.015}\text{O}_3$	solución sólida
49.5-49.5-1	1050	28	$\text{Li}_{0.98}\text{Ta}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$	solución sólida

Resultados de tratamientos térmicos de la línea  $\text{LiSbO}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$	T (°C)	tiempo en días (aprox)	resultados	comentarios
49.85-49.85-0.25	1050	20	$\text{Li}_{0.995}\text{Sb}_{0.995}\text{Dy}_{0.005}\text{O}_3$	solución sólida
49.75-49.75-0.5	1050	28	$\text{Li}_{0.99}\text{Sb}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_3$	solución sólida
49.625-49.625-0.75	1050	45	$\text{Li}_{0.985}\text{Sb}_{0.985}\text{Dy}_{0.015}\text{O}_3$	solución sólida
49.5-49.5-1	1050	67	$\text{Li}_{0.98}\text{Sb}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_3$	solución sólida

Resultados de tratamientos térmicos de la línea  $\text{LiTaO}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-Dy}_2\text{O}_3$	T (°C)	tiempo en días (aprox)	resultados	comentarios
49.85-49.85-0.25	1050	15	$\text{Li}_{0.995}\text{Ta}_{0.995}\text{Dy}_{0.005}\text{O}_3$	solución sólida
49.75-49.75-0.5	1050	25	$\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_3$	solución sólida
49.625-49.625-0.75	1050	43	$\text{Li}_{0.985}\text{Ta}_{0.985}\text{Dy}_{0.015}\text{O}_3$	solución sólida
49.5-49.5-1	1050	50	$\text{Li}_{0.98}\text{Ta}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_3$	solución sólida

## **AGRADECIMIENTOS.**

**Antes que nada doy las gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, que es nuestra máxima casa de estudios y en especial a la Facultad de Química, donde me forme**

**Agradezco a las siguientes personas las atenciones y apoyo que me brindaron durante el desarrollo de este trabajo:**

**Dra. Ma. Elena Villafuerte.**

**Dra. Gracias por toda su asesoría, amabilidad y confianza brindada a lo largo del desarrollo de este trabajo de tesis.**

**Me en C. Leticia Baños López**

**Difracción de rayos-X (Departamento de Materiales Cerámicos de IIM-UNAM)**

**Le tió gracias por tu apoyo, tu trato amistoso y paciencia para enseñarme a manipular el difractor.**

**Bibliotecaria Sahara Jiménez Cortés**

**Biblioteca del IIM-UNAM**

**Sarita simplemente muchísimas gracias**

**Al Departamento de Materiales Cerámicos del IIM-UNAM**

**Dr. Luis Felipe del Castillo Jefe del Departamento de Materiales Cerámicos hasta 1996 y**

**Dr. Raúl Valenzuela Monjarrás jefe actual del departamento.**

**Departamento de dibujo IIM**

**Sr. José German y Sr. Fidencio Estrada**

**M en C. Raúl Escamilla Guerrero**

**Departamento de Estado sólido y Criogenia IIM-UNAM.**

**Raúl gracias, tus asesorías siempre me ayudaron a mejorar mi trabajo, pero sobre todo gracias por tu valiosa amistad**

**M en C. María A. Castellanos Roman**

**Maestra, gracias por sus sugerencias para el mejoramiento de la discusión de ésta tesis.**

**Quiero agradecer especialmente a el M en E. C. Ruiz Chiappetto y a la maestra Martha E. Venier por su apoyo moral y académico que me brindaron.**

**Quiero agradecer a mis compañeros del H Laboratorio de Síntesis de Materiales Cerámicos del IIM-UNAM**

Con mucho cariño para Yuri Hueda Tanabe (**Yuri con H**)

Para todos mis compañeros de la generación de Químicos 90 en especial a

**Gustón C. Francisco Bravo de la Mora (Pin... trisal) y Graciela**

*Atómica Martínez C. Los libros distinguen* **SERGIO MELENDEZ** *Amor Amor* **GENA GEMA LÓPEZ LÓPEZ.**

**Eleonora P. , Yasmín , Julia, (R's 81) , Fredy W. Mario Velázquez GABRIELA ESTAROL C. Julia Segura**

**César V.A. Toxqui, Checho Martínez, B. Enka y Olga Lora Enrique Platero JILPE QUEKKA**

**A. Martínez MEI Tamara Meneses, M. Luisa J. V. Guillermo R y fam.**

**¡¡¡ y Maestra Angie B**

**Es mejor tener un final HORRIBLE, que horrores SIN FINAL. ( libro de leyes de Murphy).**

"El hombre es una  
maquina más complicada  
que las que él mismo ha  
inventado. No conoce ni  
siguiera que sea un ser vivo.  
El hombre ya no se acerca  
a lo divino - vive en  
un mundo donde ya nadie  
encuchara ni fuera bay ven  
que nos arrastra a una  
situación de te de gracia.  
do"