

20
2 y'



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**NUEVAS SOLUCIONES SOLIDAS
FERROELECTRICAS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ERNESTO CISNEROS MORALES



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 está 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.

INDICE

Capitulos	Temas
I	Introduccion
II	Fundamentos Teoricos
	a) Materiales ferroelectricos
	b) Clasificacion
	c) Oxígeno Octaédrico
	d) Determinacion de la constante dielectrica y su dependencia de la temperatura
	e) Soluciones Solidas
	f) Difraccion de Rayos-X
	g) Analisis Termico Diferencial
III	Procedimiento Experimental
IV	Resultados y Discusion
	a) Union $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$
	b) Mediciones Electricas
	c) Union $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$
	d) Diagrama ternario $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$
V	Conclusiones
VI	Bibliografia

I . INTRODUCCION

Cierto tipo de substancias dielécticas estan polarizadas espontáneamente en ausencia de campos exteriores. Esta autopolarizacion es debida al desplazamiento de iones dentro de la estructura cristalina por la accion de campos electricos locales. Estos campos dan lugar a fuerzas sobre otros iones que, para pequeños desplazamientos resultan mayores que las fuerzas elasticas restauradoras en el cristal, como consecuencia las posiciones de equilibrio de los iones son tales que el cristal presenta una polarizacion neta. Estos materiales se llaman ferroeléctricos y presentan histerésis en la polarizacion provocada al aplicarles campos eléctricos y, al calentarlos hasta llegar a su temperatura de Curie pierden su polarizacion espontánea.

Estos materiales ferroeléctricos poseen altas constantes dieléctricas y, debido a ésto desde su descubrimiento hicieron de estos materiales, atractivos candidatos para una gran variedad de aplicaciones.

El descubrimiento del primer ferroeléctrico fue hecho durante los estudios de la sal de Rochelle sobre su polarizacion. Estos estudios despertaron un gran interés debido a que ésta sal presentaba un gran efecto piezoelectrico, por varios años se le utilizó en fonocaptadores fonográficos y microfones. Aunque ahora la sal de Rochelle es obsoleta como material transductor, otros ferroeléctricos - particularmente- cerámicas- son objeto de estudio para producir nuevos mate-

riales ferroeléctricos los cuales dependiendo de sus propiedades encuentran aplicación en diversas áreas, por ejemplo: Detectores piroeléctricos, dispositivos de imagen, memorias ópticas, moduladores y deflectores, entre otras.

En 1950 comienza la demanda para memorias de computadora de alta capacidad y los materiales ferroeléctricos fueron los primeros candidatos debido a que ofrecían un gran potencial para memorias binarias.

Posteriormente muchos otros ferroeléctricos fueron descubiertos y uno de ellos fue el titanato de bario (BaTiO_3), que debido a su alta constante dieléctrica (1000 a 3000 a temperatura ambiente) se emplea en la construcción de condensadores, especialmente cuando se requiere gran capacidad y tamaño muy pequeño. El BaTiO_3 que fue descubierto accidentalmente al efectuarse investigaciones para aumentar el valor de la constante dieléctrica de algunos capacitores, pertenece a la familia de las perovskitas las cuales en general, tuvieron gran aceptación debido a sus altas propiedades eléctricas, estabilidad térmica, y facilidad para prepararlas con tecnología relativamente barata.

Dos compuestos, niobato de litio (LiNbO_3) y tantalato de litio (LiTaO_3) aunque difieren en estructura de las perovskitas, poseen propiedades similares a éstas, con la particularidad de que éstos dos compuestos poseen temperaturas de Curie bastante altas en comparación con BaTiO_3 (620 °C para LiTaO_3 , 1200 °C para LiNbO_3 y 120 °C para BaTiO_3).

Ambos compuestos debido a su forma pertenecen a un grupo de cristales simples de gran calidad optica por lo cual tienen diversas aplicaciones en importantes dispositivos, por ejemplo: Moduladores Electro-opticos, Osciladores Parametricos y Generadores Armonicos Principalmente.

Tanto LiNbO_3 como LiTaO_3 son importantes materiales ferroelctricos (1-6) y por lo tanto se trato de obtener nuevos materiales con éstas características a partir de estos dos compuestos de los cuales se formarán nuevas soluciones solidas al cambiarles su composición, lo cual se puede lograr por la incorporación de titanio en sus estructuras cristalinas (7-13) (se escogio el Titanio porque posee una constante dielectrica bastante alta) . Este fue el objetivo que se planteó en el Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M. y ésta tesis trata los siguientes puntos:

En el capitulo dos se explica que son los materiales ferroelctricos, suclasificación y algunos de los mas importantes así como una breve explicación a cerca de las soluciones sólidas, constantes dieléctricas, difracción de rayos-X metodo de polvos y analisis termico diferencial. En el capitulo tres se presenta el procedimiento experimental seguido en éste trabajo. En el cuarto capitulo se reportan los resultados obtenidos y en en el capitulo cinco se presentan las conclusiones. Por último en el capitulo seis se presenta la bibliografía consultada.

II FUNDAMENTOS TEORICOS

a) Materiales Ferroeléctricos

Para dar una definición de ferroelectricidad, en primer lugar se explicará la relación que existe entre geometría cristalina, piezoelectricidad y ferroelectricidad de las estructuras cristalinas.

Dependiendo de su geometría los cristales se clasifican en siete sistemas que son : Cubico, Tetragonal, Ortorrómbico, Trigonal, Hexagonal, Monoclínico y Triclínico, estos sistemas a la vez pueden ser subdivididos en grupos (clases de cristales) de acuerdo a su simetría. Existen 32 clases de cristales y 11 de ellos poseen un centro de simetría; de las restantes 21 clases de cristales sin centro de simetría todas excepto una exhiben polaridad eléctrica cuando están sujetas a deformación mecánica. Este efecto es llamado piezoeléctrico y se puede ver con claridad en la fig.(1) en la cual se puede observar que los iones están arreglados formando dipolos. Cuando a un cristal se le aplica una deformación mecánica como se muestra en la fig.(1-B), los iones se desplazan en una forma asimétrica de tal forma que el balance original de momentos en el cristal es alterado dando lugar a una polarización eléctrica. Este efecto se puede observar en 20 de los 21 cristales sin centro de simetría y 10 de estos cristales se caracterizan por el hecho de poseer un solo eje polar.

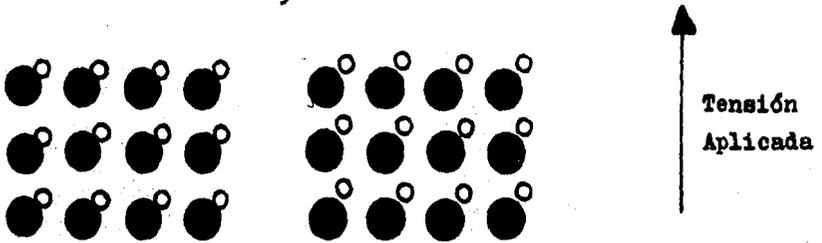


Fig.(1) Efecto Piezoelectrico

La estructura de algunos cristales piezoeléctricos es tal que los dipolos se encuentran permanentemente alineados en la estructura; esto significa, que están polarizados espontáneamente en ausencia de un campo externo. Estos cristales tienen dos o mas estados de orientacion los cuales son identicos - (o enantiomorfos) en la estructura cristalina y solo difieren en la dirección. Con frecuencia ésta polarización espontánea no puede ser detectada debido a la presencia de cargas sobre la superficie del cristal; así mismo, esta polarización es dependiente de la temperatura y su presencia puede ser detectada al observar el flujo de carga de y hacia la superficie del cristal al variar la temperatura. Este efecto es llamado piro-eléctrico y las 10 clases polares tambien se les conoce como piroeléctricas.

Como un ejemplo de los arreglos dipolares que se pueden presentar en los cristales piroeléctricos, consideremos la estructura cristalina que se presenta en la fig.(2) . Para que un cristal sea ferroeléctrico debe presentar cualquiera de las estructuras (2A o 2B) las cuales son identicas excepto por la dirección a la cual apuntan los dipolos.

Suponiendo que los círculos grandes y blancos en la fig.(2) representan aniones, y los círculos pequeños y negros representan cationes, entonces los polos negativos en la estructura 2A apuntan hacia arriba mientras que los de la fig."2B apuntan hacia abajo. Pero si los dipolos están en forma alterna, o sea que apunten hacia arriba y hacia abajo como lo muestra la fig. 2C, entonces no hay momento neto en el cristal y se dice que éste es antiferroeléctrico.

Se puede notar que tanto piezoelectricidad como piroelectricidad son propiedades inherentes de un cristal y solo requieren que la estructura del cristal posea un eje polar donde los desplazamientos atómicos tengan lugar.

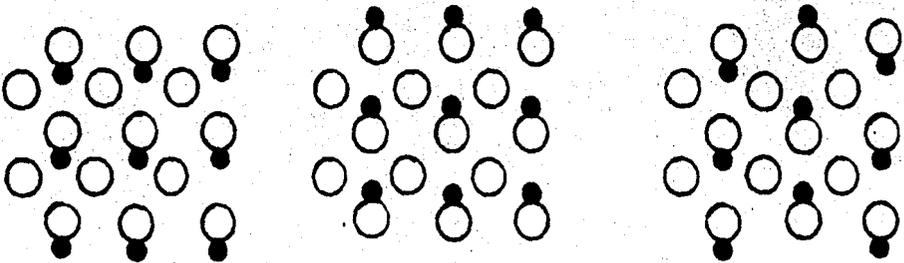


Fig. (2) Estructuras ferroeléctricas (A y B) y anti-ferroeléctrica (C).

Otra forma en que un arreglo dipolar en un cristal puede ser alterado, se ilustra en la figura (3), las estructuras A y B difieren en que los momentos dipolares tienen componentes dirigidos opuestamente a lo largo del eje polar. En estas dos estructuras los cationes están desplazados hacia dos esquinas opuestas de el poliedro.

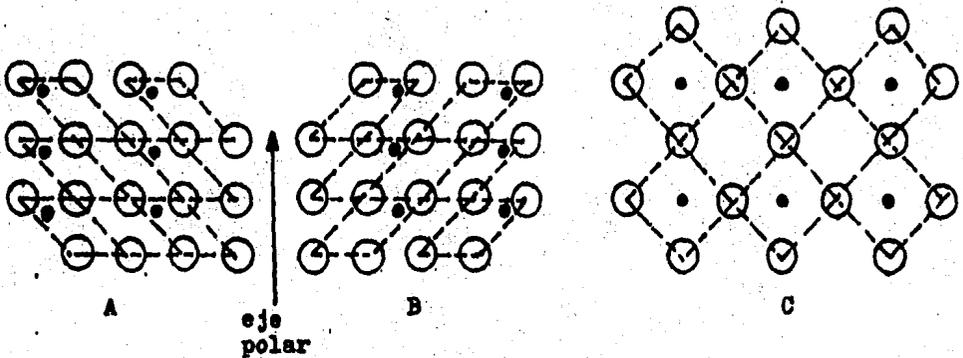


Figura (3) Representación de estructuras ferroeléctricas A y B. C representa una estructura simétrica a alta temperatura no tiene eje polar y es paraeléctrica.

La contribución a la polarización de los dipolos permanentes en un cristal, es dependiente de la temperatura, esto se debe a que el movimiento térmico de los átomos se incrementa con la temperatura. Si las estructuras que se muestran en las figs. (3-A y 3-B) tienen igual energía potencial, se tiene que, sobre de determinada temperatura ocurre una transformación y entonces el cristal adopta una estructura promedio -

como lo muestra la figura (3-C). Este arreglo atómico simétrico en cada estructura destruye los dipolos y el cristal deja de ser ferroeléctrico. La fase a la cual se transforma la fase ferroeléctrica a la temperatura de Curie T_c , es con frecuencia llamada fase paraeléctrica. La temperatura de transición es conocida como punto de Curie o temperatura de Curie, en honor de Pierre Curie quien fue el que descubrió el efecto piezoeléctrico. Bajo la temperatura de Curie T_c , los cristales ferroeléctricos usualmente consisten de múltiples pares (similares a las estructuras 3-A y 3-B). Cada par individual está polarizado espontáneamente en una dirección específica, sin embargo, las direcciones de polarización de pares vecinos no son paralelas, por lo tanto existen dominios ferroeléctricos en el cristal. Las cargas eléctricas descompensadas presentes sobre la superficie de un cristal polarizado uniformemente, produce un campo despolarizante, lo cual provoca que cada cristal polarizado uniformemente sea inestable. La presencia de dominios adyacentes con direcciones opuestas de polarización espontánea sirve para reducir el campo despolarizante y estabilizar a el cristal.

La presencia de dominios en un cristal ferroelectrico produce una histeresis en la polarización cuando se le aplica un campo eléctrico. Una curva típica de histeresis se muestra en la fig.(4). Para empezar se supone que el cristal tiene igual número de dominios con dirección de polarización opuesta. Cuando se le aplica un campo eléctrico a el cristal

y, posteriormente se aumenta la intensidad del campo, la polarización total del cristal aumenta rápidamente (curva OA - fig. 4) hasta alcanzar un valor de saturación AB, en esta región, el cristal presenta un dominio simple.

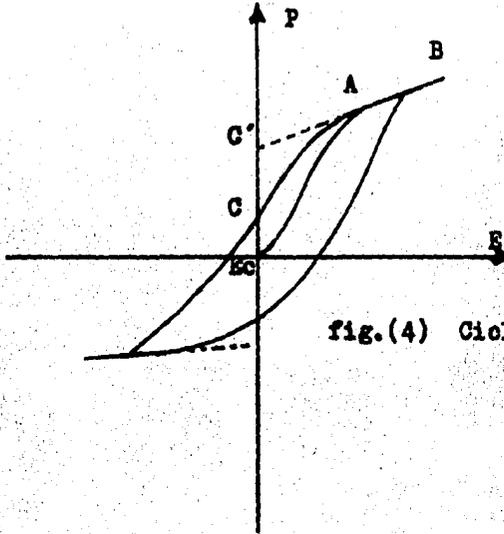


fig.(4) Ciclo de histéresis

Cuando el campo aplicado disminuye a cero, determinado número de dominios retienen su orientación, y por lo tanto la polarización no regresa a cero. Esta polarización se conoce como polarización remanente P_r (punto C). Si la línea AB se extrapola hasta intersectar la ordenada (punto C') se obtiene el valor de la polarización de un dominio simple a un valor de campo aplicado igual a cero, por lo tanto C' representa la magnitud de la polarización espontánea. Por otra parte, para variar la polarización remanente, la polaridad de la mitad del cristal debe ser invertida y esto ocurre cuando se aplica un campo con dirección opuesta. Este campo requerido para reducir la polarización a cero es llamado campo coercitivo E_c .

b) Clasificación de Materiales Ferroeléctricos Representativos.

Hasta ahora los materiales ferroeléctricos conocidos pueden ser clasificados en cuatro grupos basándose en su química y en su estructura.

1. El primer sólido que se reconoció que exhibía propiedades ferroeléctricas, fue la sal de Rochelle (tartrato de sodio-potasio tetrahidratado $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) la cual solo presenta propiedades ferroeléctricas en el intervalo de temperaturas de -18°C a 23°C y presenta dos temperaturas de transición.
2. Posteriormente se descubrieron propiedades ferroeléctricas en el dihidro fosfato de potasio (KH_2PO_4). Este es un compuesto típico de el segundo grupo de ferroeléctricos, que consiste de fosfatos dihidrogenados y arsenatos de los metales alcalinos, en contraste con la sal de Rochelle el KH_2PO_4 tiene una temperatura de Curie aprox. $T_c = 123 \text{ K}$
3. El tercer grupo de materiales ferroeléctricos es el llamado oxígeno octaédrico, este grupo puede ser dividido en subgrupos y, uno de los cuales es el de las perovskitas que tienen una fórmula general ABO_3 , y el titanato de Bario BaTiO_3 es el compuesto representativo de este grupo ya que es el más estudiado y tiene una temperatura de Curie $T_c = 120^\circ\text{C}$. A este grupo pertenecen tanto LiNbO_3 como LiTaO_3 .

4. Por último, existe un cuarto grupo de materiales ferroeléctricos distinto a los grupos anteriores, el cual puede ser representado por : guanidina aluminio sulfato hexahidratado con formula $\text{NHCO}(\text{NH}_2)_2 \text{AlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La estructura de estos compuestos hasta ahora es desconocida. Estos compuestos aparentemente descomponen antes de alcanzar su temperatura de Curie.

c) Oxígeno Octaédrico.

Debido a que ciertos compuestos pertenecientes a éste grupo (en particular BaTiO_3 , LiNbO_3 y LiTaO_3) son de gran importancia dentro de los materiales ferroeléctricos, a continuación se da una breve explicación acerca de sus estructuras y de algunas de sus propiedades.

Un grupo muy importante de ferroelectricos son las perovskitas, del mineral perovskita CaTiO_3 . La estructura perovskita perfecta es muy simple, con formula general ABO_3 , donde A es un metal monovalente ó divalente y B es tetra ó pentavalente. Esta estructura es cúbica con los atomos A en las esquinas del cubo, los atomos B en el centro del cuerpo y los oxigenos en el centro de las caras.

la primer perovskita que se descubrió que presentaba propiedades ferroeléctricas fué el titanato de Bario de el cual se muestra su estructura en la fig. (5).

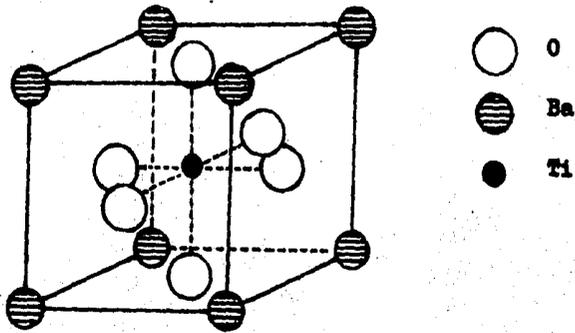


Fig. (5) Estructura del BaTiO₃ en la fase cubica T= 120 °C

Esta es la estructura del BaTiO₃ a una temperatura mayor de 120 °C y como una consecuencia de su simetría, representa la estructura paraelectric del BaTiO₃. En la estructura perovskita de este compuesto, la simetría es tal que no existe un momento polar permanente y se puede ver que en cada ion Ti⁴⁺ se encuentra en el centro de un octaedro regular y tiene un ion O²⁻ en cada una de sus seis caras. El oxido de titanio y los titanatos de calcio, bario y estroncio contienen a este grupo octaedrico y poseen altas constantes dieléctricas, mientras que el titanato de magnesio en el que el ion titanio interactua solo con tres iones O²⁻ en una estructura diferente y la constante dieléctrica es mucho menor como en los cristales ionicos normales. Por lo tanto se puede atribuir las altas constantes dieléctricas de los titanatos al desplazamiento del ion Ti⁴⁺ del centro del octaedro hacia los iones O²⁻.

En la fig.(6) se muestra una grafica de la constante dieléctrica en funcion de la temperatura para el BaTiO_3 , en ésta grafica se puede observar que la temperatura de Curie para el BaTiO_3 es $T_c = 120^\circ\text{C}$, también se puede ver que el valor de la constante dieléctrica a ésta temperatura es aproximadamente igual a 10 000 .

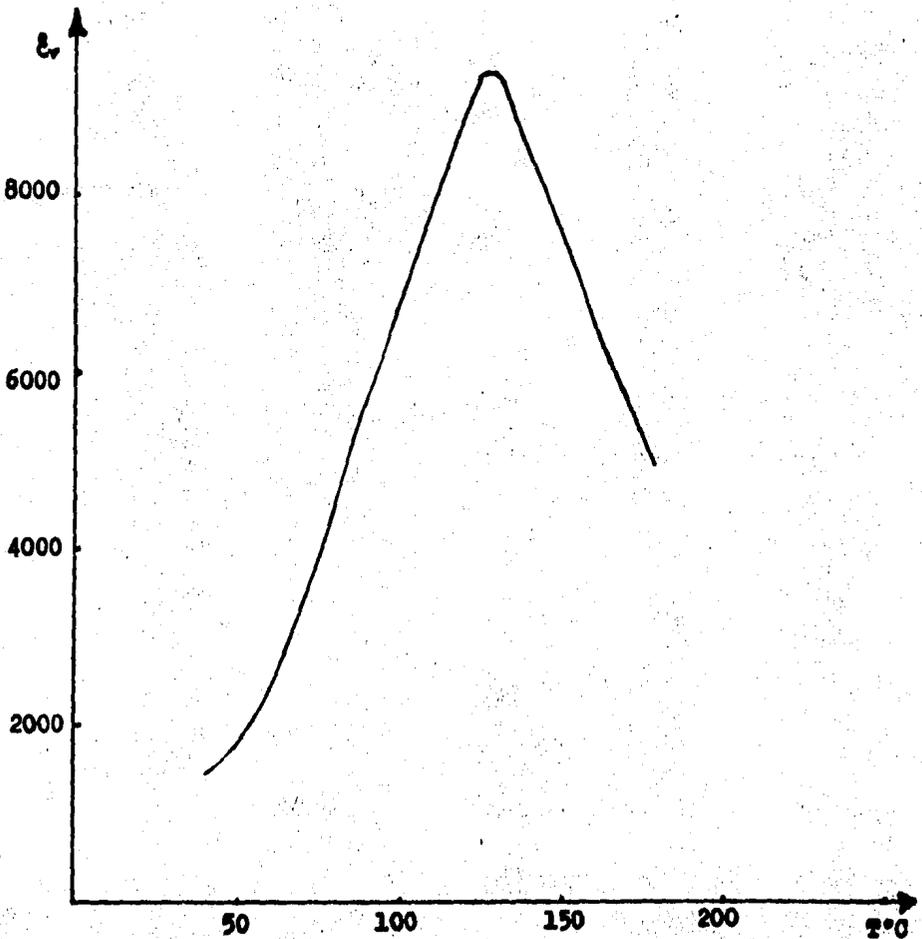


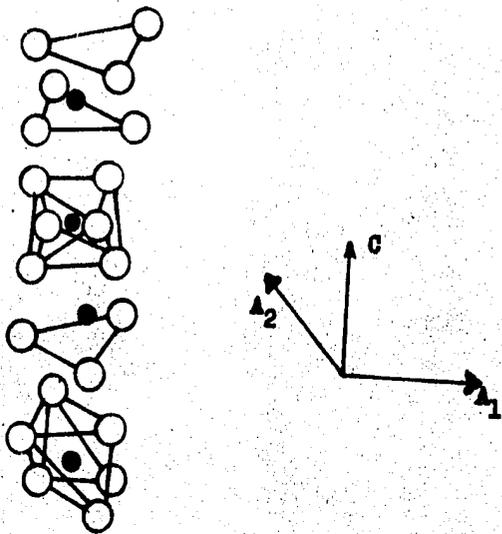
Fig.(6) ϵ_r vs T BaTiO_3

LiNbO_3 y LiTaO_3

Niobato de litio (LiNbO_3) y tantalato de litio (LiTaO_3) en los últimos años han sido objeto de intensos estudios porque aparte de ser buenos materiales ferroeléctricos, presentan grandes propiedades ópticas no lineales y corresponden a dispositivos potenciales en el campo de moduladores electro-ópticos, osciladores paramétricos etc.. Ambos compuestos pueden ser clasificados como cristales simples de amplias cualidades ópticas.

Aunque LiNbO_3 y LiTaO_3 no tienen la estructura de la perovskita, presentan celdas con fórmula ABO_3 con oxígeno octaédrico. La fig(7) muestra la estructura de estos dos compuestos a temperatura ambiente, la cual consiste de una secuencia de oxígenos octaédricos distorsionados y unidos por sus caras a lo largo de un eje polar trigonal (eje C). Dentro de las celdas formadas por los oxígenos aparecen los cationes en forma progresiva a lo largo del eje polar en una secuencia: Nb (Ta), sitio vacante, Li, Nb(Ta), sitio vacante, Li, ... y así sucesivamente.

En las figuras (8) y (9) se presentan gráficas de la constante dieléctrica en función de la temperatura para LiNbO_3 y LiTaO_3 . En éstas gráficas se observa que ambos compuestos tienen temperaturas de Curie bastante altas (1200°C para LiNbO_3 y 620°C para LiTaO_3), lo cual permite que sus aplicaciones se extiendan a altas temperaturas.



- Atomos de Litio
- Atomos de Niobio o Tantalio
- Atomos de Oxígeno

Fig.(7) Estructura de LiNbO_3 y LiTaO_3

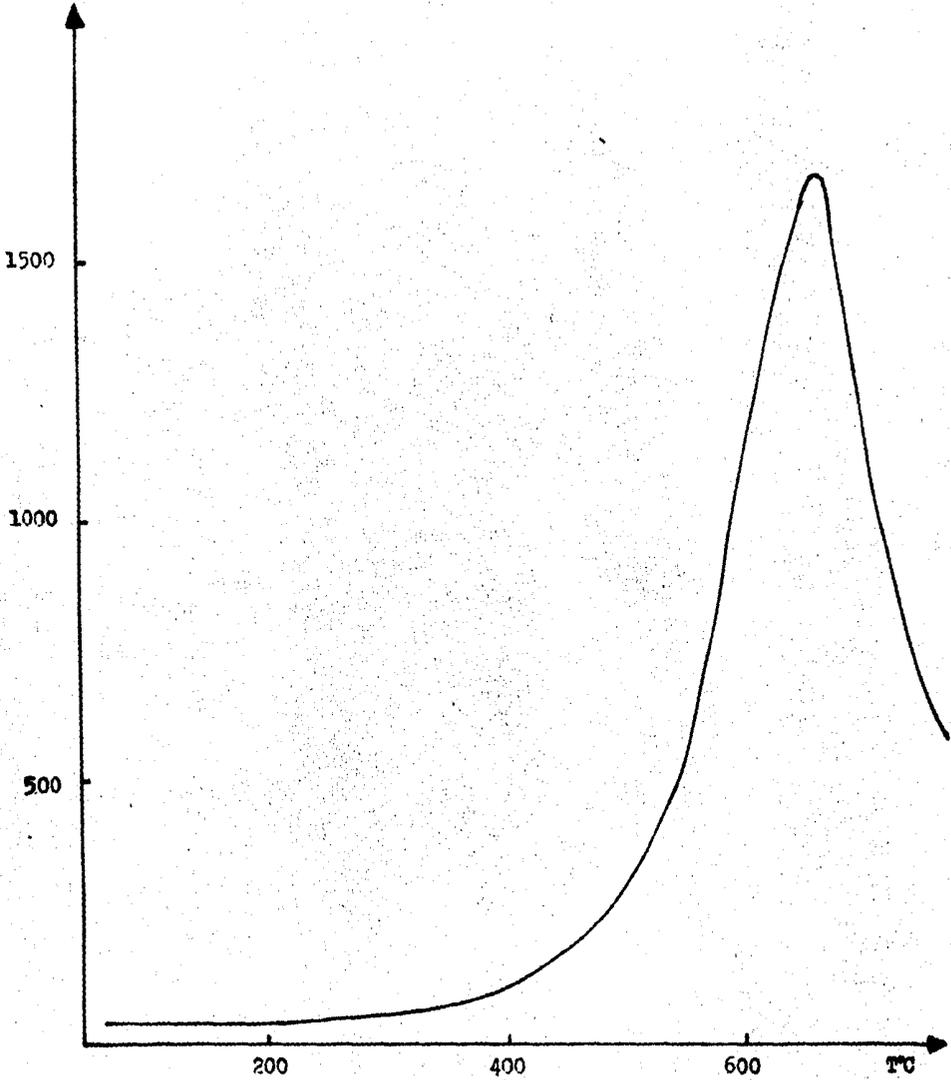


Fig.(8) Medición de la constante dieléctrica en función de la temperatura para LiTaO_3 .

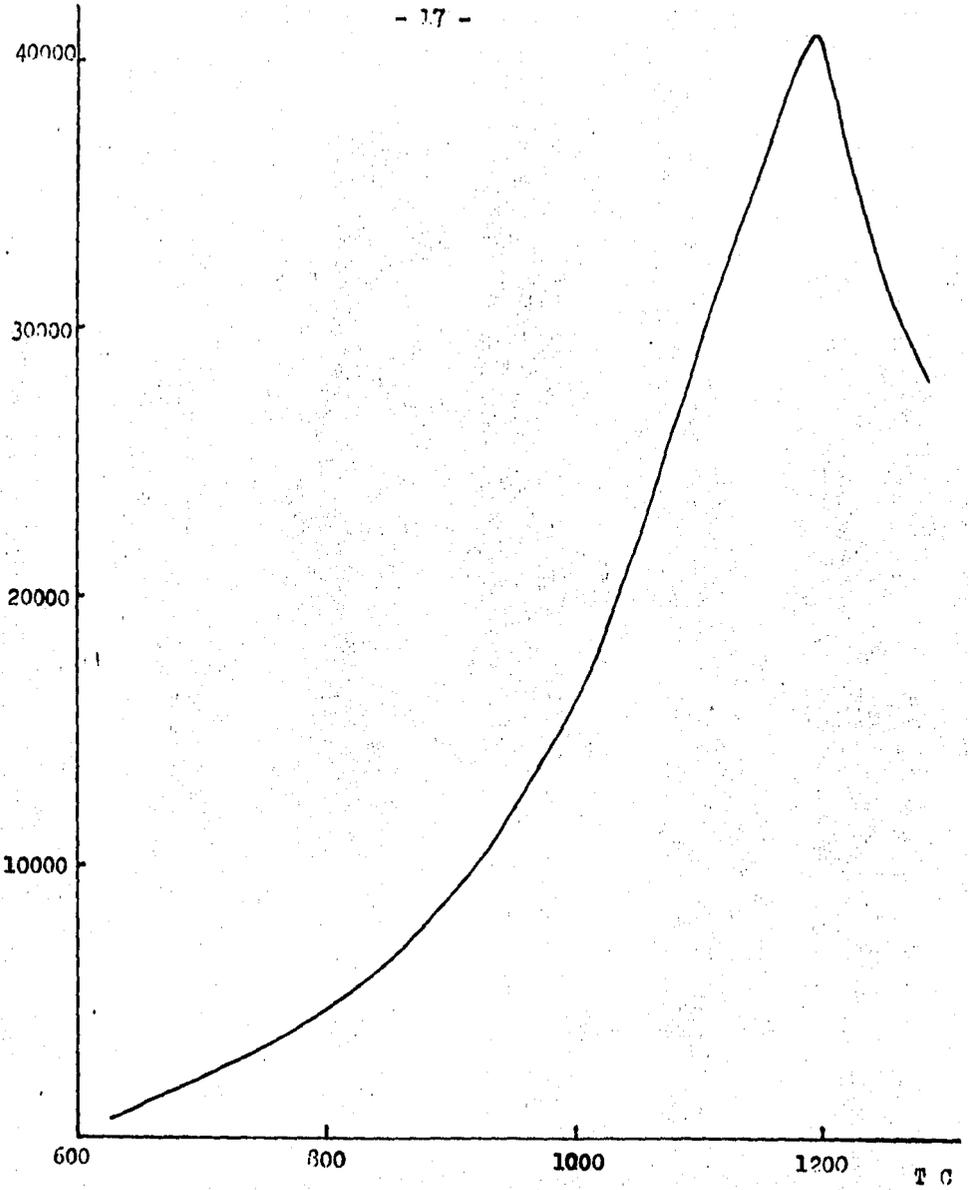


Fig. (9) Medición de la constante dieléctrica en función de la temperatura para LiNbO_3 .

- d) Determinación de la constante dieléctrica y su dependencia de la temperatura.

En la sección anterior se presentaron tres gráficas de la constante dieléctrica en función de la temperatura para los compuestos BaTiO_3 , LiTaO_3 y LiNbO_3 . En estas gráficas se puede observar como la constante dieléctrica aumenta al aumentar la temperatura hasta llegar a un máximo que es a la temperatura de Curie, y a partir de éste punto la constante dieléctrica disminuye aunque la temperatura siga en aumento. Este comportamiento es característico de los materiales ferroeléctricos; por tal motivo en esta sección se presenta la manera de efectuar mediciones de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y en función de la temperatura, utilizando un puente de capacitancias o de Shering.

La constante dieléctrica de un material es una medición de la cantidad de energía o de carga eléctrica que el material es capaz de almacenar a un determinado voltaje. La constante dieléctrica es la relación entre las permitividades absoluta y la del vacío, siendo por lo tanto una cantidad adimensional. Esta constante, que también se llama permitividad relativa del material, puede definirse tomando en cuenta la capacitancia de un condensador formado por dos placas paralelas de un material conductor y de área A cada una y separadas una distancia d . Para medir la capacidad o capacitancia del material se utilizó

un puente de capacitancias o de Schering de el cual se muestra su esquema en la fig. (10).

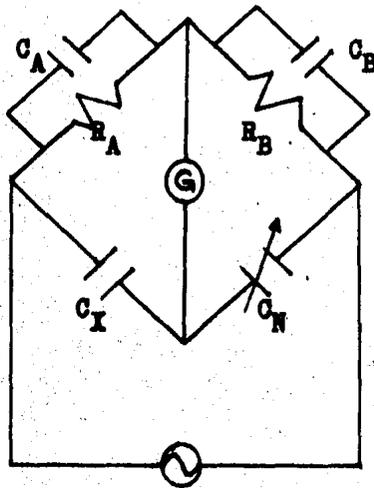


Fig.(10) Puente de Capacitancias o de Schering.

En éste puente, los valores de los capacitores C_A y C_B y los de las resistencias R_A y R_B son conocidos mientras que en la rama C_X se coloca la muestra de capacitancia desconocida. Al conectar la muestra en el puente, este se desbalancea, y para balancearlo de nuevo se utiliza el condensador C_N , el cual es un capacitor patrón graduado, y de esta forma se obtiene en el puente la lectura de capacitancia de la muestra. En el presente trabajo era de gran importancia obtener los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y su comportamiento en función de la temperatura para las soluciones solidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 .

Con éste objetivo se prepararon muestras consistentes en polvos finos de las sustancias patrones (LiNbO_3 y LiTaO_3) y de las soluciones solidas que de éstas se obtuvieran al modificarseles sus composiciones por la incorporación de titanio en sus estructuras cristalinas. Posteriormente estos polvos se sinterizaron (obtención de una masa sólida y homogénea calentando ésta sin llegar a su punto de fusión y posteriormente comprimiendola) con el fin de obtener pastillas circulares de área A y grosor d . A las pastillas obtenidas se les pintó las caras con pintura de plata para que formasen los electrodos, posteriormente los electrodos de las pastillas se conectaron al puente por medio de la rama C_X y, balanceando éste puente se obtienen lecturas de la capacitancia de las pastillas muestra. De esta forma conociendo la capacitancia (faradays), el área (m) y el grosor (m) de la pastilla se puede obtener la permitividad absoluta de ésta al utilizar la siguiente ecuación :

$$\epsilon = \frac{d}{A} C \quad (1)$$

Y la constante dieléctrica o permitividad relativa se obtiene por medio de la ecuación:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad al vacío con un valor de 8.85×10^{-12} faraday/metro.

Para obtener los valores de la constante dieléctrica en función de la temperatura se utilizaron las mismas pastillas pero con la diferencia de que se adaptó un dispositivo para que éste tuviera

re contacto con los electrodos de la pastilla y al mismo tiempo se conectara con la rama C_X de el puente de capacitancias. Dicho dispositivo se colocó dentro de una mufla eléctrica a la cual se le fué aumentando la temperatura y, a determinados intervalos de ésta, se tomaron lecturas de capacitancia y, utilizando las ecuaciones (1) y (2) posteriormente se obtuvieron los valores de la constante dieléctrica en funcion de la temperatura y se construyeron las graficas mostradas en las figuras -- (8 y 9) y las graficas correspondientes a las soluciones solidas que se muestran en capitulos posteriores (figs. 17, 18, 19) .

e) Soluciones Solidas

Las soluciones solidas son muy comunes en cristales cristalinos y, con frecuencia las propiedades tales como: conductividad, ferromagnetismo, ferroelectricidad y otras, son modificadas al cambiar la composicion de determinados materiales, de tal manera que la formación de soluciones solidas pueden ser utilizadas para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas. Siendo independiente de su extensión o de su posición en un diagrama de fases, cualquier solucion solida puede ser clasificada en uno de los siguientes grupos basndose solamente en su cristalografía ;

- 1) Intersticial
- 2) Substitucional

En las soluciones solidas intersticiales, la especie que se introduce ocupa un sitio que normalmente está vacío en la estructura cristalina y no hay salida de átomos o iones. Una solución sólida intersticial de un metal B en un metal A se presenta solo cuando el átomo B es pequeño comparado con el átomo A y puede entrar en los intersticios de la celda del metal A sin causar mucha distorsión. La adición intersticial del metal B al metal A, es siempre acompañada por un incremento en el volumen de la celda unitaria. Si A es cúbico, entonces solo el parámetro a se incrementa. Si A no es cúbico entonces, un parámetro debe crecer y otro debe disminuir, estos cambios provocan un incremento en el volumen de la celda.

En las soluciones sólidas substitucionales, el átomo o ion que entra se introduce directamente en la estructura original tomando el lugar de un átomo o ion de la misma carga. La formación de una solución sólida substitucional de B en A puede ser acompañada por un incremento ó una disminución en el volumen de la celda dependiendo si el átomo B es mayor o menor que el átomo A. Cuando se van a formar soluciones solidas substitucionales se deben cumplir ciertas condiciones, como lo son: Los iones que reemplazan a otros en la red cristalina, deben tener la misma carga y también un tamaño similar. Partiendo de estos dos tipos basicos de soluciones solidas ,

se pueden derivar una gran variedad de mecanismos por ejemplo: cuando se presentan al mismo tiempo la sustitucional e intersticial o cuando se reemplazan iones de diferente carga y tamaño en la estructura patrón.

Para que se formen soluciones sólidas en metales, la máxima diferencia permisible entre el radio del átomo que sale y el del átomo que entra es de 15 %. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos, el límite en diferencia de tamaño que es aceptable es un poco mayor al 15 %.

En sistemas que exhiben intervalos completos de soluciones sólidas es esencial que las dos especies de que se parte sean isoestructurales. Aunque si las dos especies son isoestructurales no necesariamente van a formar soluciones sólidas, por ejemplo, LiF y CaO tienen la estructura de sal de roca pero no son miscibles una con otra en el estado cristalino.

Mientras que las soluciones sólidas con intervalos completos solo se forman en casos favorables por ejemplo $Al_2O_3-Cr_2O_3$, es más común que se formen soluciones sólidas parciales ó intervalos limitados.

En sistemas donde los dos posibles iones que se reemplazan son de tamaño considerablemente diferentes, es usual encontrar que un ion mayor puede ser sustituido por uno más pequeño, pero es más difícil sustituir un ion pequeño por uno de mayor tamaño, ya que la estructura patrón tendría que expandirse y si se expande demasiado, se podría romper la estabilidad de la energía de la red cristalina. Por ejemplo;

en los metasilicatos alcalinos, mas de la mitad de los iones Na^{1+} en NaSiO_3 pueden ser reemplazados por Li^{1+} a altas temperaturas ($\approx 800^\circ\text{C}$) para formar soluciones solidas con formula ($\text{Na}_{2-X} \text{Li}_X$) SiO_3 , pero solo 10 % de Li^{1+} en Li_2SiO_3 puede ser reemplazado por Na^{1+} .

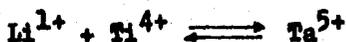
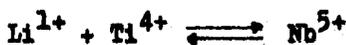
Mecanismos complejos de soluciones solidas que se pueden presentar

Si los cationes sustituibles de la estructura patrón tienen una carga menor que la de los cationes que van a entrar a la estructura, entonces son necesarios cambios adicionales para conservar la electroneutralidad. Una forma es la de crear cationes vacantes, por ejemplo, en el sistema $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ el NaCl es capaz de disolver pequeñas cantidades de CaCl_2 y el mecanismo de la formacion de la solucion sólida involucra la substitucion de dos iones Na^{1+} por un ion Ca^{2+} y entonces un sitio Na^{1+} queda vacante. La formula se puede escribir como: $\text{Na}_{1-2X} \text{Ca}_X \square \text{Cl}$ con $0 < X < 0.15$ en donde \square representa un cation vacante o sitio vacante. Otro mecanismo por medio del cual un cation de carga mayor puede ser substituido por uno de menor carga es similar al anterior solo que en éste se tienen que crear aniones intersticiales.

Si el cation reemplazable de la estructura patron tiene una carga mayor que el cation reemplazante, el balance de cargas puede ser conservado al crear, ya sea aniones vacantes o cationes intersticiales.

El mecanismo que se presenta en éste trabajo es la creación de cationes intersticiales, ya que al mismo tiempo que un cation de menor carga substituye a uno de mayor carga, se crean sitios intersticiales en la estructura patrón. En éste mecanismo el ion Ti^{4+} substituye al ion Nb^{5+} y en otro mecanismo similar el Ti^{4+} substituye al Ta^{5+} y al mismo tiempo el ion Li^{1+} ocupa sitios intersticiales en las estructuras patrón.

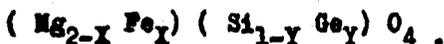
Lo anterior se puede observar en las siguientes ecuaciones:



para las cuales las formulas de las soluciones solidas de $LiNbO_3$ y $LiTaO_3$ son respectivamente :



También puede presentarse un proceso donde hay una substitución doble, en la cual dos substituciones toman lugar simultáneamente ; por ejemplo en olivinas sinteticas el ion Mg^{2+} puede ser reemplazado por Fe^{2+} al mismo tiempo que Si^{4+} es reemplazado por Ge^{4+} para dar soluciones solidas con formula:



f) Difraccion de Rayos-X

Los metodos que se utilizaron en éste trabajo para estudiar la formación de soluciones sólidas fueron: difraccion de rayos X y Analisis Termico Diferencial DTA. Los cuales fueron la base para construir los diagramas de fase de las uniones LiTaO_3 - Li_2TiO_3 y LiNbO_3 - Li_2TiO_3 los cuales se muestran en capitulos posteriores. A continuación se presenta una explicación a cerca de estos dos procedimientos:

Existen dos metodos principales por medio de los cuales la difraccion de rayos X puede ser utilizada para estudiar la formación de soluciones sólidas. Uno de los metodos es similar a la comparación de huellas digitales, por medio de éste metodo se puede llevar a cabo un analisis cualitativo de fases, siendo el objetivo la determinacion de fases cristalinas que estén presentes en una muestra, sin efectuar necesariamente mediciones exactas de los patrones, o sea que se puede notar la presencia de fases nuevas al comparar los patrones de las soluciones solidas con los patrones de difraccion de los compuestos de que se parte. Este metodo puede ser aplicado para la determinacion de diagramas de fase desconocidos, para determinar si existe la formacion de soluciones solidas o no, y si las hay, su grado de composición y quizá como una funcion de su temperatura, (esto es practico, si las fases soluciones sólidas etc. que están presentes a la temperatura que se realiza el experimento pueden ser conservadas a temperatura ambiente al ser templadas).

El segundo metodo consiste en la medicion de el patron de polvos con exactitud para obtener informacion a cerca de las variaciones en las dimensiones de la celda unitaria debidas a la variación en la composicion de las soluciones sólidas.

Se puede obtener información a cerca de la composicion de las soluciones solidas si los espacios-d de los planos de el polvo son medidos con exactitud. Usualmente la celda unitaria se expande si iones pequeños son substituidos en la estructura patrón por iones de mayor tamaño y vice-versa. Un incremento en los parametros de la celda provoca un incremento en los espacios-d de los planos de el polvo; por lo tanto el patron entero cambia a valores bajos de el angulo 2θ , aunque todas las lineas usualmente no semuevan en la misma cantidad. Lo anterior se puede explicar utilizando la ley de Bragg que se explica a continuación :

Quando un haz de rayosX se propaga a través de un cristal, es objeto de reflexiones en todos los angulos atomicos posibles, segun la ley de reflexión especular común; el angulo de incidencia es igual al angulo de reflexión. Como existen muchos planos, atomicos diferentes todos orientados en angulos diferentes respecto del haz incidente, es de esperar que el rayo emergente sea completamente difuso para todos los angulos. En realidad, el rayo emergente solo aparece en ciertos angulos particulares y en consecuencia produce el diagrama de Laue. Esto sucede debido a que un plano de atomos no se presenta solo, sino con un numero enorme de planos semejantes a el. Como regla general, los haces reflejados por estos planos se interfieren destructivamente sin que exista un haz emergente en la mayoría de las direcciones.

La condición que deben cumplir los rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos de que se refuercen mutuamente y produzcan una mancha se puede deducir fácilmente. En la fig 10-A se ilustra un conjunto de planos con distancia interplanar d . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es θ . El rayo R_1 se refleja especularmente en el primer plano y produce R'_1 . Análogamente cuando el rayo R_2 se refleja especularmente, tenemos R'_2 . Si los rayos R'_1 y R'_2 se refuerzan, deben tener la misma fase; ésta condición se cumple si la distancia extra recorrida por $R_2R'_2$ es igual a un número entero de longitudes de onda del rayo X . La distancia extra es $2X$, de manera que $2X = n\lambda$ donde n es un número entero. Por la geometría de la situación $X = d \sin \theta$ por lo tanto en términos de distancia interplanar d , la condición para la interferencia constructiva será:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

que es la ley fundamental para el análisis de cristales mediante rayos X, la condición o ley de Bragg. Esta ley establece que para una longitud de onda de rayos X dada, el rayo reflejado emergerá solo en aquellos ángulos para los cuales se satisface esta condición.

En el difractómetro de rayos X de Bragg (fig. 10-B) la radiación X producida por el tubo T incide sobre un cristal C, montado de manera que pueda girar; el ángulo de rotación se puede medir sobre la escala del instrumento. Mediante la rotación del cristal es posible llevar el haz coherente dispersada por cada conjunto de planos a una cámara detectora D. La respuesta del detector para-

varios angulos se puede registrar para lograr un diagrama como el que se ilustra. Midiendo los valores de θ se puede calcular el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg.

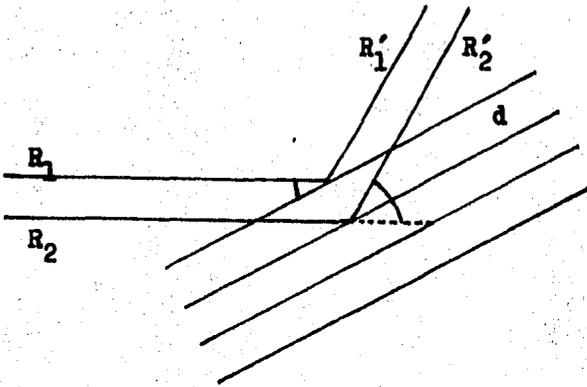


Fig.(10-A) Reflexión de rayos X en un conjunto de planos

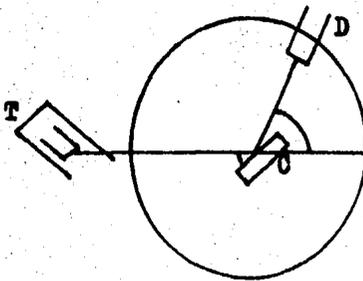
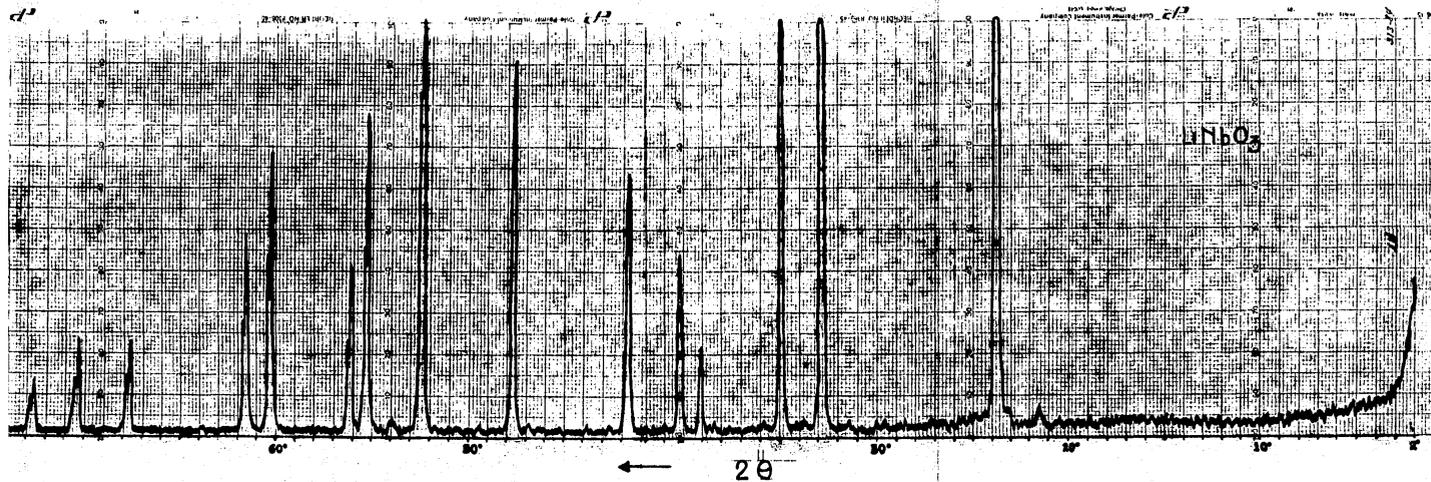


Fig.(10-B) Difractómetro de rayos X



g) Analisis Térmico Diferencial.

Muchos materiales sufren cambios bruscos en su estructura ó en sus propiedades al ser calentados y, si los materiales forman soluciones solidas, la temperatura del cambio comunmente varia con la composición.

Los cambios por ejemplo, pueden ser transiciones ferroeléctricas-paraeléctricas a la temperatura de Curie ó directamente transiciones polimorficas tales como cuarzo-tridimita , pueden ser estudiados por analisis termico diferencial.

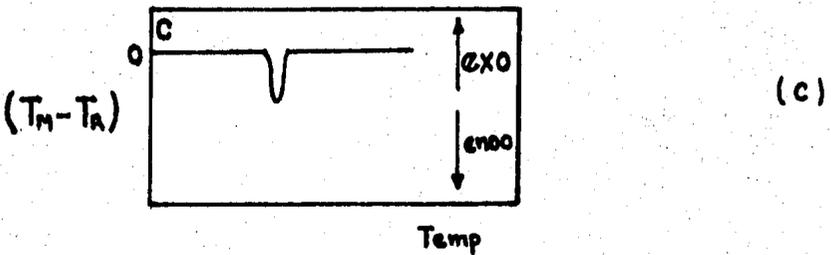
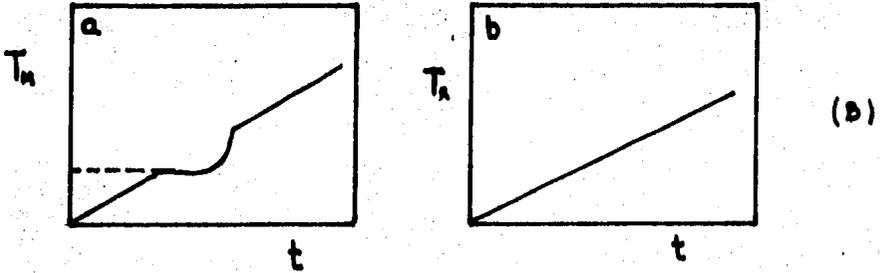
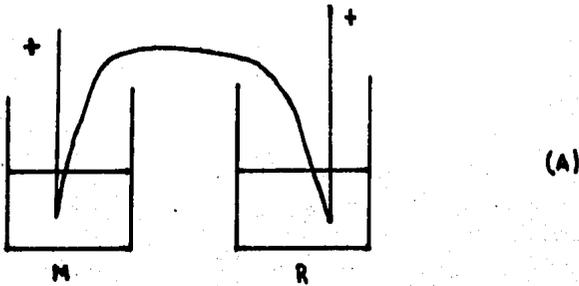
La figura (11) nos muestra como opera el analisis termico diferencial DTA. Hay dos recipientes que contienen la muestra (M) y la referencia (R) (usualmente se usa Al_2O_3 por ser termicamente inerte y tener p.f. 2050 C) y los dos recipientes se colocan en un horno o sobre un bloque de calentamiento.

Un par de termopares iguales se conecta en la muestra y en la referencia " espalda con espalda" de manera que la muestra y la referencia tengan la misma temperatura y por lo tanto el voltaje resultante de los termopares será cero.

Si la muestra experimenta un cambio, la temperatura de ésta presentará un cambio y será diferente a la de la referencia y dara un pico afilado en la gráfica de T vs. T fig. (11-C).

Los picos pueden ser exotérmicos o endotérmicos ; si $(T_m - T_r)$ es negativo la muestra para de calentarse y el proceso es endotérmico (ejem. fusión, ebullición, sublimación y muchos cambios de fase cristalinos); si $(T_m - T_r)$ es positivo, la

la muestra se sobrecalienta y presenta un proceso exotérmico (ejem. oxidación, combustión, polimerización) . Al enfriar se tiene, por supuesto, endotermas o exotermas opuestos, en caso de que el efecto sea reversible.



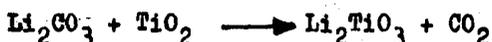
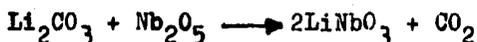
Fig(11) Graficas de analisis termico diferencial

III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este trabajo fue enfocado a la obtención de nuevas soluciones sólidas, partiendo de dos compuestos ferroeléctricos a los cuales se les iba a cambiar su composición al incorporar titanio en sus estructuras cristalinas. Por lo tanto, si se formaban nuevas soluciones sólidas, se esperaba que éstas fueran ferroeléctricas. Para comprobar lo anterior se investigaron las uniones LiNbO_3 - Li_2TiO_3 y LiTaO_3 - Li_2TiO_3 por medio de reacción del estado sólido, difracción de rayos-X y análisis térmico diferencial. De esta forma se construyeron los diagramas de fase de cada unión y se determinaron los intervalos donde se forman las soluciones sólidas. Una vez que se definieron los diagramas de fase, se efectuaron pruebas dieléctricas a determinadas muestras de soluciones sólidas para observar si presentaban propiedades ferroeléctricas.

Por otra parte se estudió el sistema ternario Li_2TiO_3 - LiTaO_3 - LiNbO_3 en el cual se delimitaron las regiones donde se forman soluciones sólidas y dónde solo se forman mezclas de compuestos.

Debido a que LiNbO_3 , LiTaO_3 y Li_2TiO_3 no son sustancias naturales, se partió de sus óxidos para obtenerlas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los materiales iniciales fueron : Li_2CO_3 (reactivo Baker) , Nb_2O_5 (Koch-light 99 % de pureza) , Ta_2O_5 (ventron 99% pureza), TiO_2 (Baker 99.2 % pureza) .

se prepararon mezclas de cantidades apropiadas de estos materiales en cantidades de 5 a 10 gramos. Los reactivos fueron colocados en un mortero de agata y mezclados con acetona, fueron agitados hasta la evaporación total de ésta y la formación de un polvo fino con el fin de homogeneizar la mezcla.

Posteriormente las mezclas fueron colocadas en crisoles de platino y éstos se calentaron en hornos eléctricos(muflas) inicialmente entre 600 y 700 °C por tres o cuatro horas para desprender CO_2 y finalmente de 900 a 1000 °C de 1 a 2 días para completar la reacción. Posteriormente las muestras se enfriaron en aire(normalmente) . Una vez frías las mezclas se pasan de nuevo a un mortero de agata y se muelen hasta que se forme un polvo fino para tomar su patron de difraccion de rayos-X y analizarlo posteriormente.

Para construir los diagramas de fase, en primer lugar se preparó una serie de muestras sobre la linea LiNbO_3 - Li_2TiO_3 en las que variaba la composición de los óxidos Li_2O , -

Nb_2O_5 y TiO_2 . En forma analoga se procedió con la linea $LiTaO_3-Li_2TiO_3$ pero en lugar de Nb_2O_5 se utilizó Ta_2O_3 . Las muestras que se prepararon se calentaron a la temperatura y el tiempo necesario para que la reaccion se llevara a cabo (= $1000^\circ C$ y 1 o 2 dias), a continuación se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se molieron en un mortero de ágata hasta la obtención de polvos finos de los cuales se obtuvieron sus patrones de difracción de rayos X. Estos patrones se compararon con los patrones de los compuestos de que se partió o sea $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ y Li_2TiO_3 puros para observar si existía la presencia de fases nuevas, si se formaban nuevas soluciones sólidas y en que intervalos y tambien en cuales se formaban soluciones solidas de los compuestos de que se partió. El equilibrio alcanzado por medio de el procedimiento anterior fue obtenido a temperatura ambiente. La determinacion de fases presentes a altas temperaturas se efectuó de la siguiente manera; Las muestras que se prepararon anteriormente se colocaron dentro de pequeños sobres de platino y fueron calentados a determinadas temperaturas y posteriormente fueron enfriados rápidamente en mercurio. Este metodo se utilizó porque los compuestos al ser templados conservan la estructura que alcanzan a altas temperaturas. Algunos compuestos que son estables a altas temperaturas al ser enfriados lentamente cambian y no pueden ser identificados a temperatura ambiente. Para determinar las temperaturas de fusión, se prensaron muestras de soluciones en polvo para formar pastillas las cuales se calentaron hasta observar su fusión.

Se tuvo un cuidado especial para asegurarse de que la volatilización de Li_2O no fuera problema serio para la determinación del diagrama de fases. Para determinados experimentos las muestras se pesaron antes y después de la reacción y se encontró que éstas pueden ser calentadas con seguridad de 1000 a 1050 °C aproximadamente de medio día a un día sin pérdida seria de litio, pero a un calentamiento prolongado a altas temperaturas, por ejemplo de 1150 a 1200 °C hay una pérdida gradual de litio.

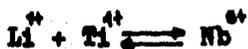
Finalmente el análisis termico diferencial se utilizó para determinar las regiones donde se presentan las transformaciones de las estructuras polimórficas de Li_2TiO_3 y sus soluciones solidas. El instrumento que se utilizó fue una celda Dupont 99 1600 °C, con velocidades de enfriamiento y calentamiento de 20 °C / minuto.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

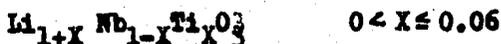
a) Union LiNbO_3 - Li_2TiO_3

Utilizando los resultados de los experimentos de calentamiento, difraccion de rayos-X y analisis termico diferencial, se contruyó el diagrama de fases que se muestra en la fig.(12) en el cual se presentan dos tipos de resultados, los circulos negros representan los resultados de los experimentos de calentamiento seguidos por templado en mercurio y difracción de rayos-X . De estos resultados se delimitan varias regiones del diagrama de fases. Los circulos abiertos y medio cerrados corresponden a resultados obtenidos del analisis termico diferencial y representan transformaciones de las estructuras polimorficas alta-baja de Li_2TiO_3 y sus soluciones solidas.

El niobato de litio (LiNbO_3) y titanato de litio (Li_2TiO_3) forman series de soluciones solidas en las cuales el mecanismo de substitution probable es:

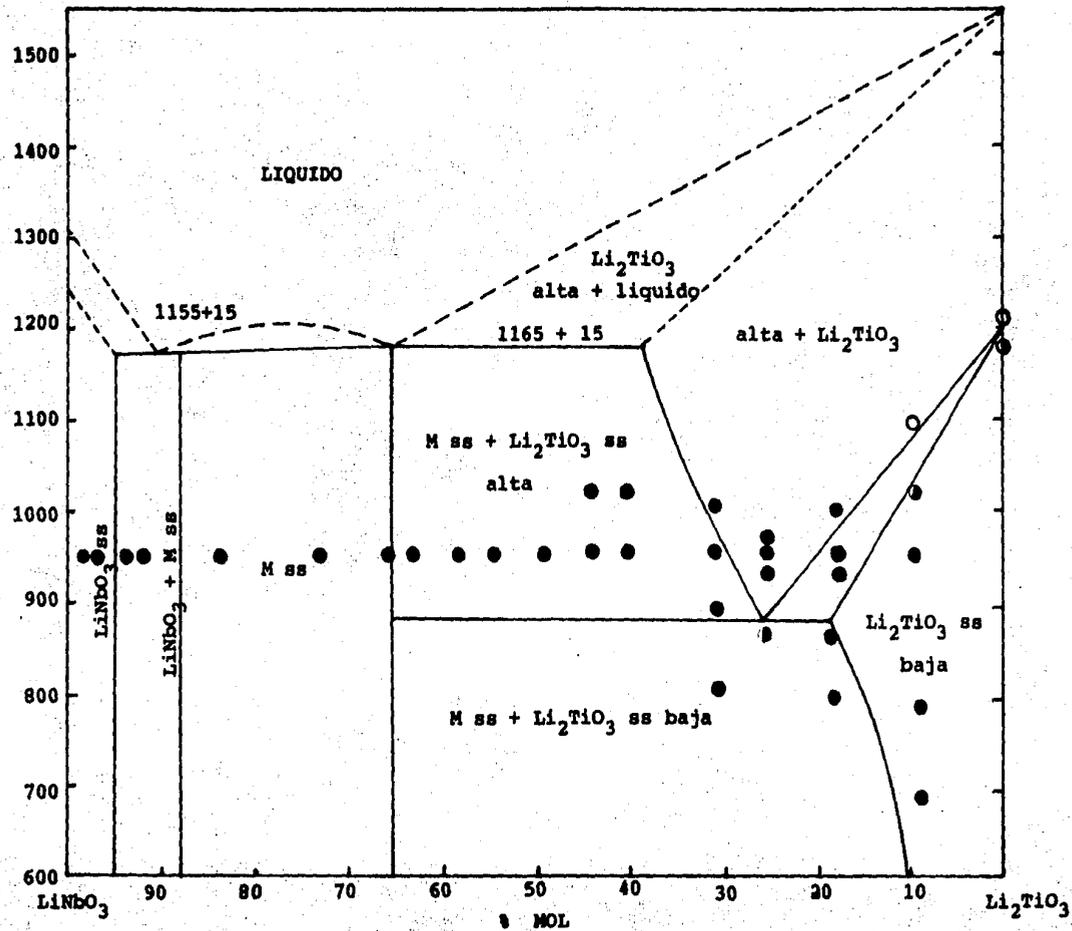


La formula de las soluciones solidas de LiNbO_3 se puede escribir como:



El maximo grado de solucion solida $X \approx 0.06$ parece que es independiente de la temperatura.

fig.12



El proceso de fusión de las soluciones solidas de LiNbO_3 no ha sido estudiada con detalle y solo se muestra esquemáticamente. El LiNbO_3 estequiométrico funde incongruentemente (4-6) y es posible que las soluciones solidas presentes también fundan de ésta manera. La estructura detallada de las soluciones solidas de LiNbO_3 no es conocida, pero probablemente el titanio substituye directamente al niobio de los sitios octaédricos y los iones Li^+ ocupan sitios intersticiales que normalmente están vacíos en la estructura de LiNbO_3 . El Li_2TiO_3 forma un amplio intervalo de soluciones solidas de formula :



El grado de soluciones solidas es muy dependiente de la temperatura por ejemplo: Para $0 < X \leq 0.19$ a 850°C existe una fase pero para $0 < X < 0.38$ a 1150°C existe otra fase distinta. El polimorfo de Li_2TiO_3 a baja temperatura tiene una estructura ordenada de sal de roca (14-15). Al calentar éste polimorfo, se presenta una transformación orden-desorden y sobre la temperatura de 1213°C , el Li_2TiO_3 tiene la estructura de sal de roca con los cationes desordenados sobre los sitios octaédricos (16-17) . El proposito de la formación de soluciones solidas con LiNbO_3 es el de reducir la temperatura de la transformación orden-desorden de 1213°C para $X=0$ a $875 \pm 15^\circ\text{C}$ a la composición eutéctica $X = 0.25 \pm 0.02$.

En general, la transformación alta baja, de Li_2TiO_3 ocurre muy rápidamente al enfriar Li_2TiO_3 y sus soluciones sólidas y por lo tanto no puede ser detectada. La excepción es para composiciones cerca del límite de soluciones sólidas $X = 0.38$ al efectuar un templado rápido en mercurio, la forma desordenada a alta temperatura puede ser conservada a una temperatura ambiente.

La variación de los parámetros de la celda unitaria monoclinica de las soluciones sólidas de Li_2TiO_3 con la composición no han sido determinados. De cualquier forma, la posición de un pico correspondiente a las líneas traslapadas 133 y 202 fué medido y se muestra en la fig.(13). Este pico varía linealmente con X sobre el límite de solubilidad.

En adición a los dos polimorfos estables, bajo y alto de Li_2TiO_3 los cuales corresponden a arreglos ordenado y desordenado de los cationes, existe un polimorfo intermedio metaestable y parcialmente ordenado el cual ha sido llamado 'baja'. Parte de su patrón de difracción de Rayos-X a un ángulo bajo 2θ se muestra en la fig.(14-b), junto con el patrón de el arreglo totalmente ordenado (forma baja de Li_2TiO_3) fig.(14-a) para comparación. El patrón de la forma 'Baja' se obtiene al enfriar rápidamente el polimorfo alto, ya que si éste se enfria rápidamente se obtiene el patrón de la forma baja.

La intensidad de el pico 002 ésta presente tanto en la fig (14-a) como en la fig. (14-b). No obstante aunque en la fig.(14-a) están presentes una serie de líneas agudas, un solo pico asimétrico ancho ésta presente en 14-b .En el patrón de la fig.(14-c) el cual representa al polimorfo totalmente desordenado a alta temperatura, éstas líneas están ausentes

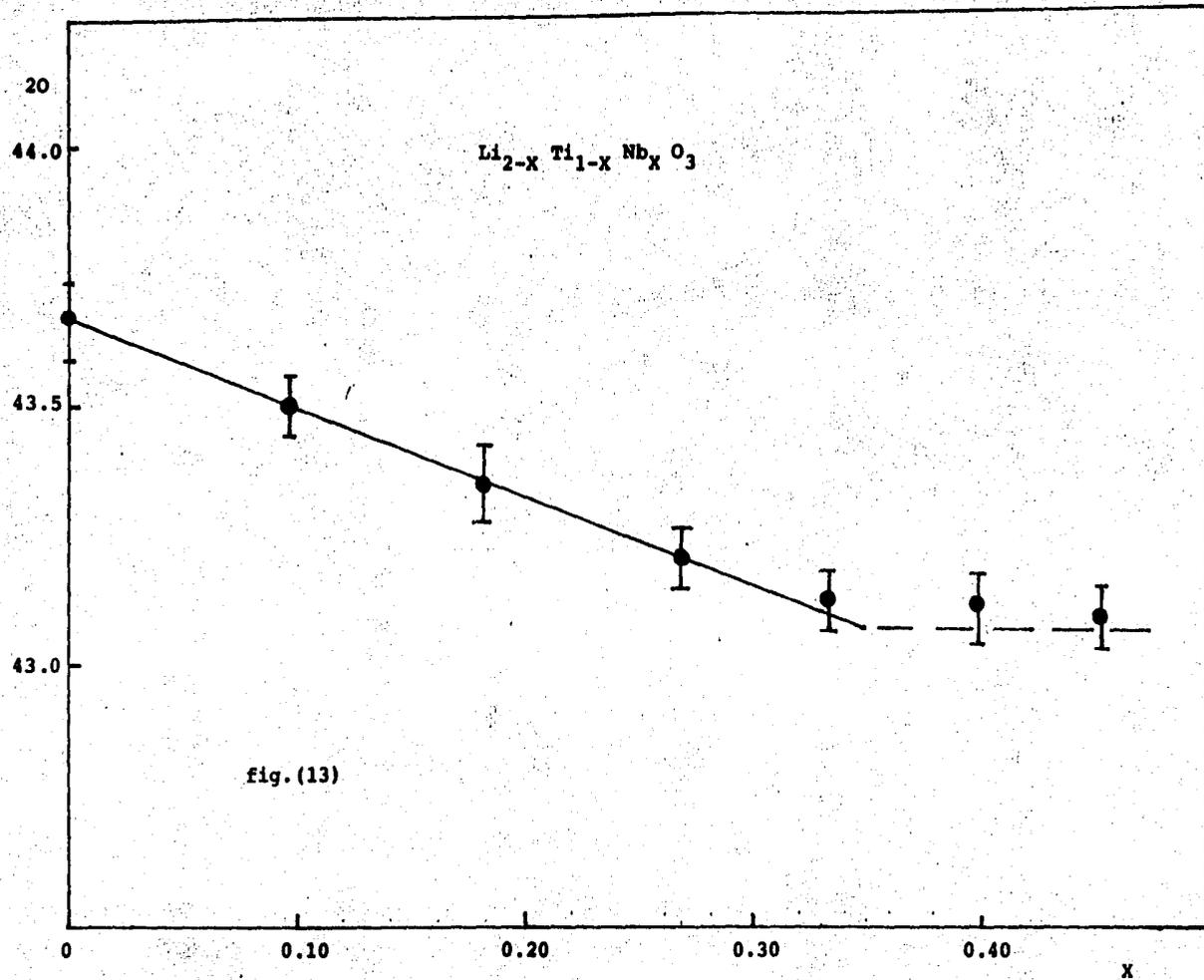
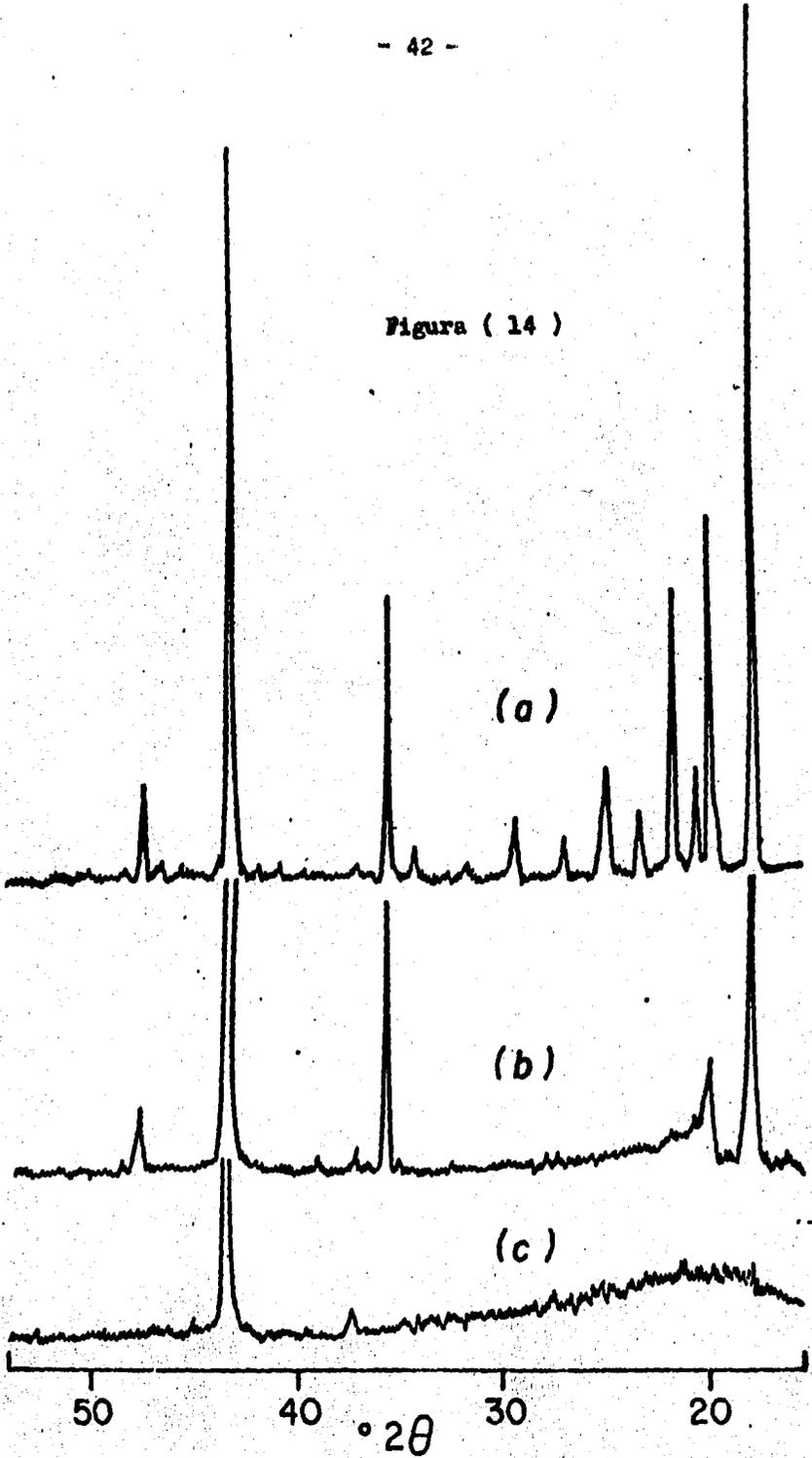
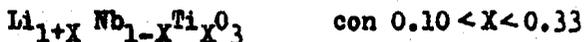


Figura (14)

INTENSIDAD



Continuando con el estudio de esta unión se encontró con la formación de una fase nueva de soluciones solidas cuya formula puede escribirse como :



Esta fase nueva fue llamada fase " M " y no se sabe si tiene una composición o patrón ideal, pero una posibilidad para esto es la composición limite $X = 0.33$, la cual corresponde a la formula $\text{Li}_4 \text{Nb}_2 \text{TiO}_9$. Las composiciones cerca de el valor superior $X=0.33$ parece que funden incongruentemente a $\text{Li}_2 \text{TiO}_3$ solución solida y liquido. Esto se mostró al fundir parcialmente una muestra de dicha composición a 1170 C per unos pocos minutos. La presencia de soluciones solidas de $\text{Li}_2 \text{TiO}_3$ se vió claramente en el patrón de polvos de el producto que se templó junto con la fase M .En contraste, una muestra de la misma composición calentada a 1150 C solo dio fase M.

La estructura cristalina de la fase M y sus soluciones solidas no se conoce, pero, es probable una distorsion de la estructura de LiNbO_3 . En la fig.(15) se muestra un diagrama esquemático de líneas de rayos-X para LiNbO_3 y para la fase M con diferentes valores de X. Los patrones tienen muchas líneas en común con intensidades y espacios- d similares. No obstante, las líneas 012 y 202 en LiNbO_3 se divide en multiples líneas en las soluciones solidas de M. Al incrementarse

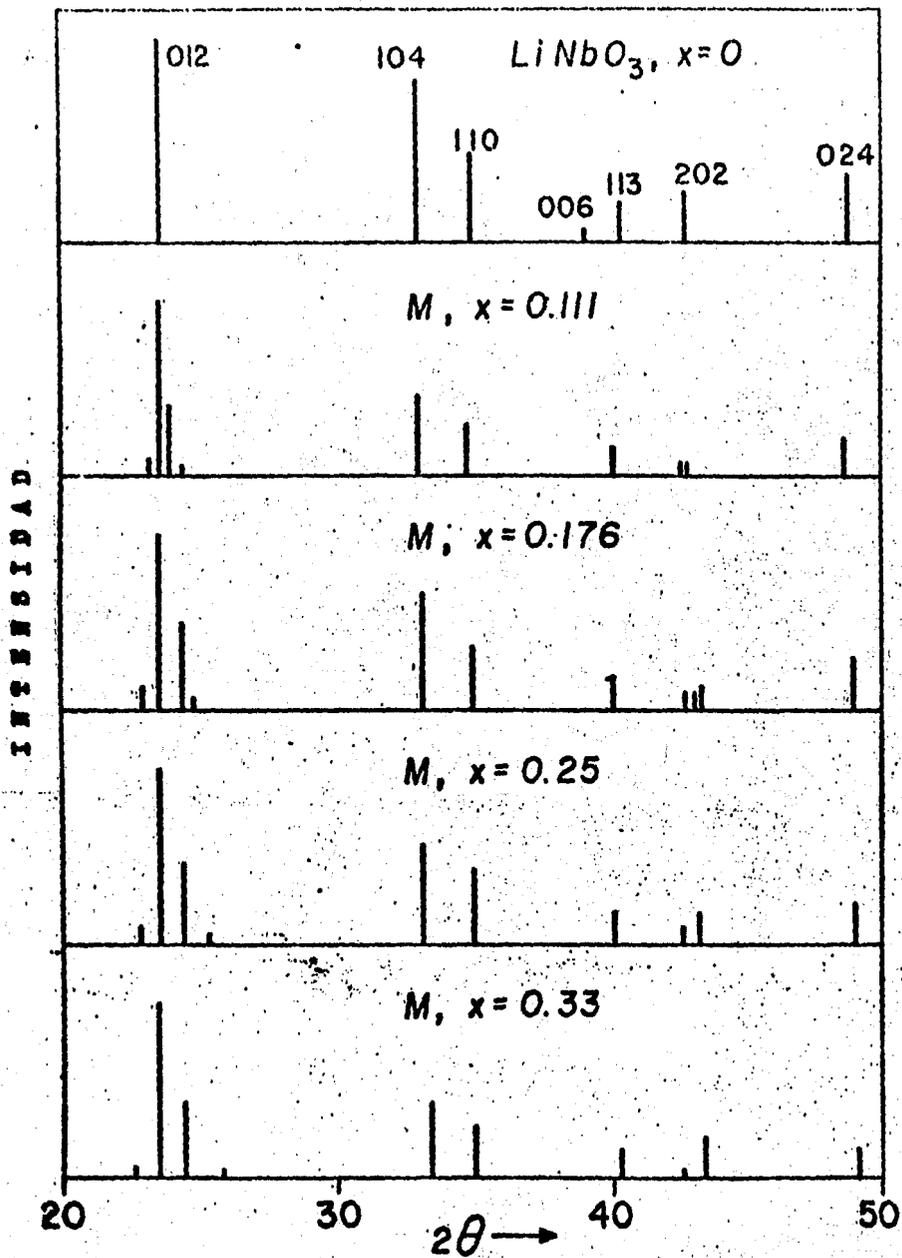


Fig. (15)

TABLA 1. PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS RAYOS-X PARA $\text{Li}_4\text{Nb}_2\text{TlO}_9$, FASE M

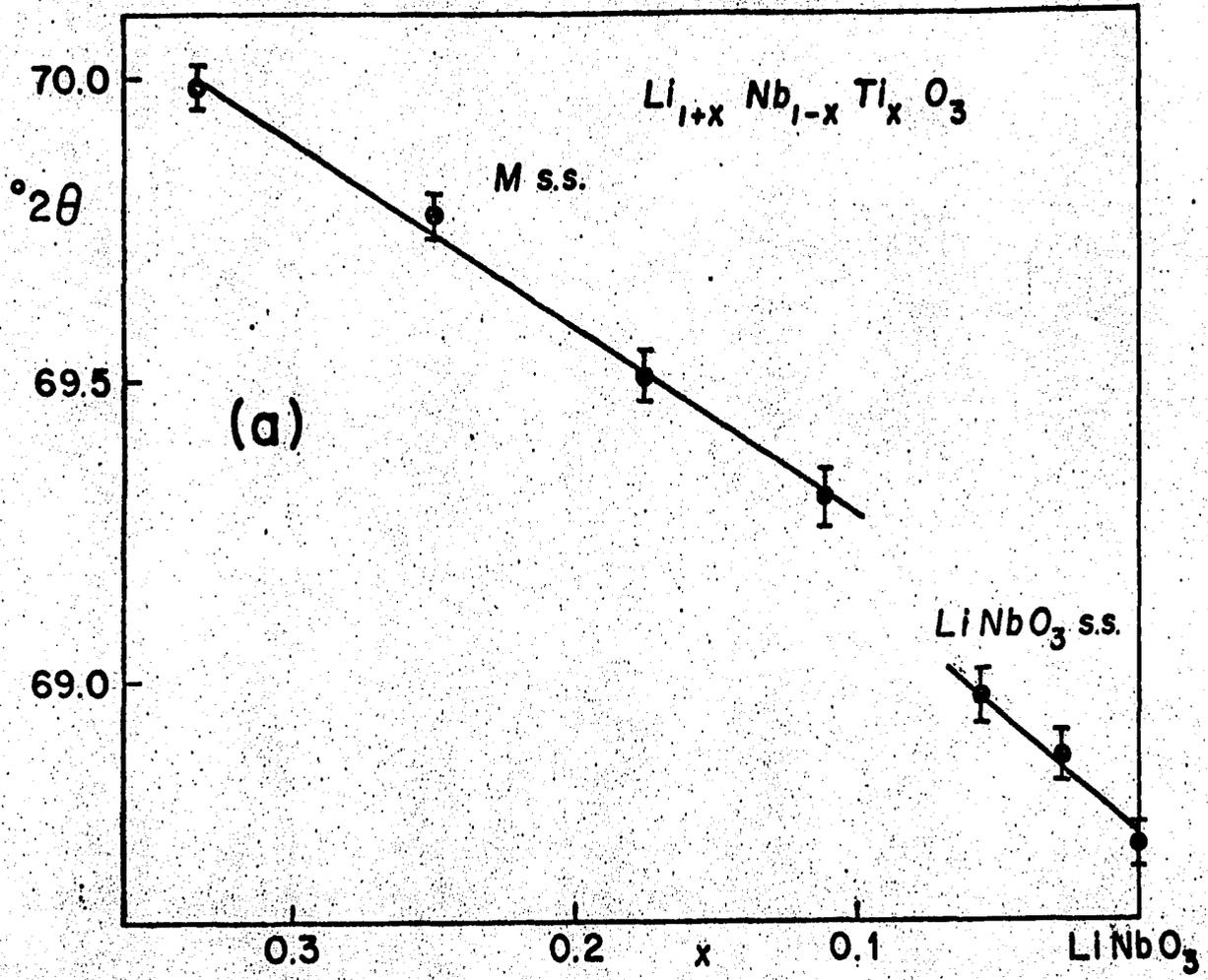
<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>
4.8236	5	1.5803	6
3.9585	6	1.5068	17
3.8003	100	1.4850	17
3.6472	38	1.4808	17
3.4832	5	1.3474	4
2.6951	62	1.3131	3
2.5726	41	1.2862	4
2.4205	3	1.2490	2
2.3128	3	1.2184	4
2.2492	21	1.2151	3
2.1325	9	1.2128	3
2.0949	29	1.2100	3
1.8612	28	1.1936	3
1.7207	41	1.1697	1
1.6716	3	1.1616	3
1.6410	13	1.1239	4
1.6257	7	1.1017	1
		1.0644	3

los valores de X la línea se divide gradualmente, esto se ve con mayor claridad en la línea 012, la cual se divide en cuatro líneas en las soluciones sólidas de M.

El patrón de polvos de rayos-X de las soluciones sólidas de la fase M de composición $X = 0.33$ y fórmula $\text{Li}_4\text{Nb}_2\text{TiO}_9$ se da en la tabla 1 .

Inicialmente se presentaron algunas dificultades para distinguir entre LiNbO_3 y las soluciones sólidas de la fase M debido a que para pequeños valores de X la división de ciertas líneas, tales como la 012 . La cual fue tomada como característica de la fase M fue difícil de detectar con certeza. El problema se resolvió en la región de altos ángulos del espectro . La posición del pico 208 en LiNbO_3 a un ángulo de 2θ igual a 68.7° y un pico similar en la solución sólida de la fase M se muestra en la fig.(16). En ésta gráfica se puede ver una clara discontinuidad en la variación de la posición de este pico con la composición aproximada de 90 a 94 % LiNbO_3 y $X = 0.06$ a $X = 0.10$.

Fig. (16)



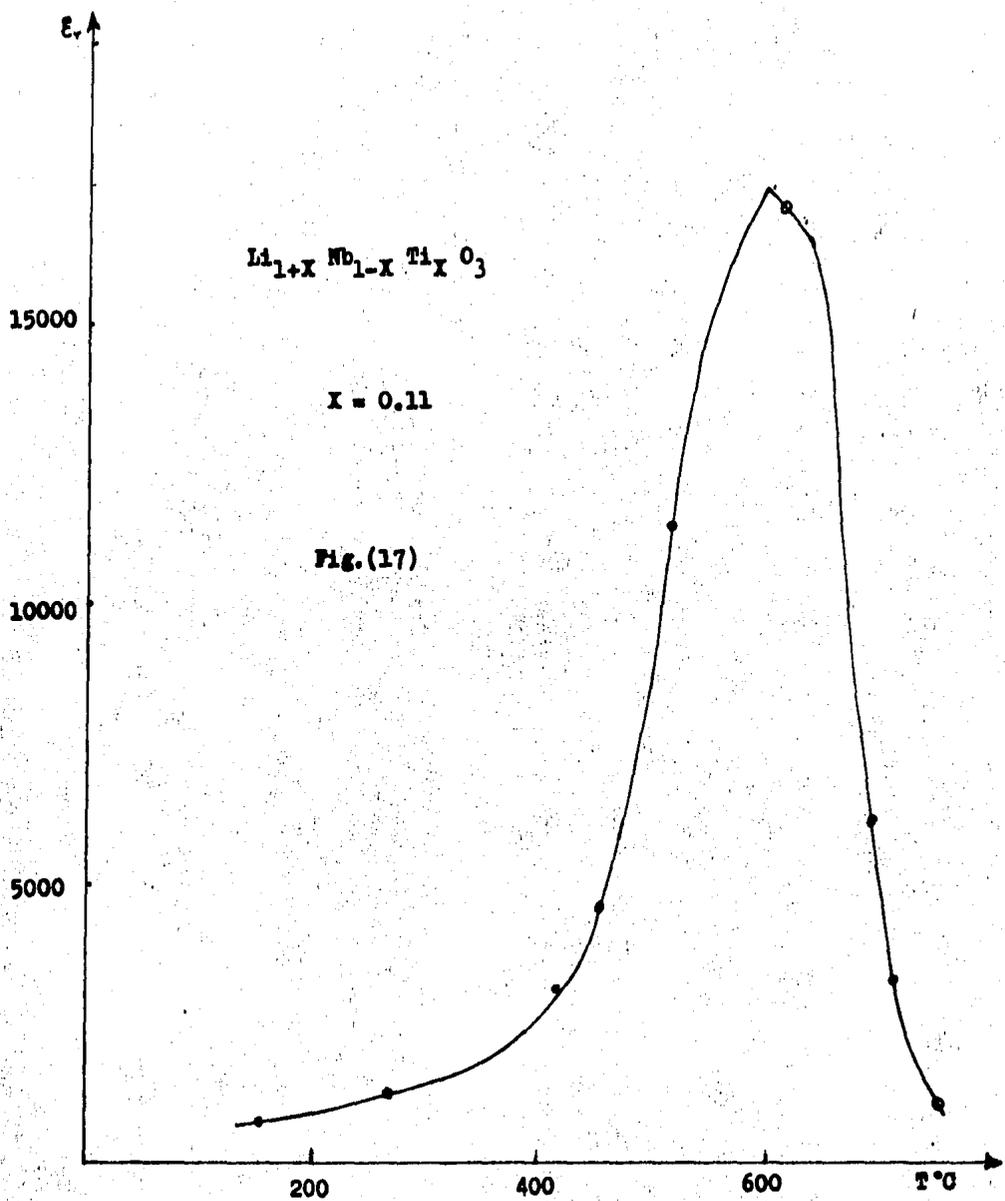
b) Mediciones Eléctricas

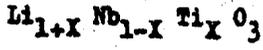
Debido a que en la union $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ se encontro una fase nueva de soluciones solidas, se procedió a investigar si ésta fase presentaba propiedades ferroeléctricas, para lo cual se procedió a medir la constante dieléctrica en función de la temperatura, y observar el comportamiento de dicha constante. En primer lugar se sinterizaron pastillas con valores de $X = 0.11$, $X = 0.20$ y $X = 0.25$ de la formula $\text{Li}_{1+X}\text{Nb}_{1-X}\text{Ti}_X\text{O}_3$ para que a éstas muestras se le efectuaran mediciones de la capacitancia y, posteriormente obtener los valores de la constante dieléctrica. (El metodo para realizar éstas mediciones se explica en el capitulo II-D).

Los valores de las constantes dieléctricas se graficaron en función de la temperatura. Estas graficas se muestran en las figuras (17 , 18 , 19) para los valores escogidos de X (0.11 , 0.20 , 0.25) respectivamente.

En éstas graficas se puede observar que la constante dieléctrica aumenta al aumentar la temperatura hasta que al llegar a la temperatura de Curie, aunque la temperatura siga aumentando la constante dieléctrica disminuye ; o sea que, se presenta una transición ferroeléctrica - paraeléctrica a la temperatura de Curie. El comportamiento anterior es característico de los materiales ferroeléctricos y por lo tanto se podría concluir que las nuevas soluciones solidas de la fase nueva son ferroeléctricas.

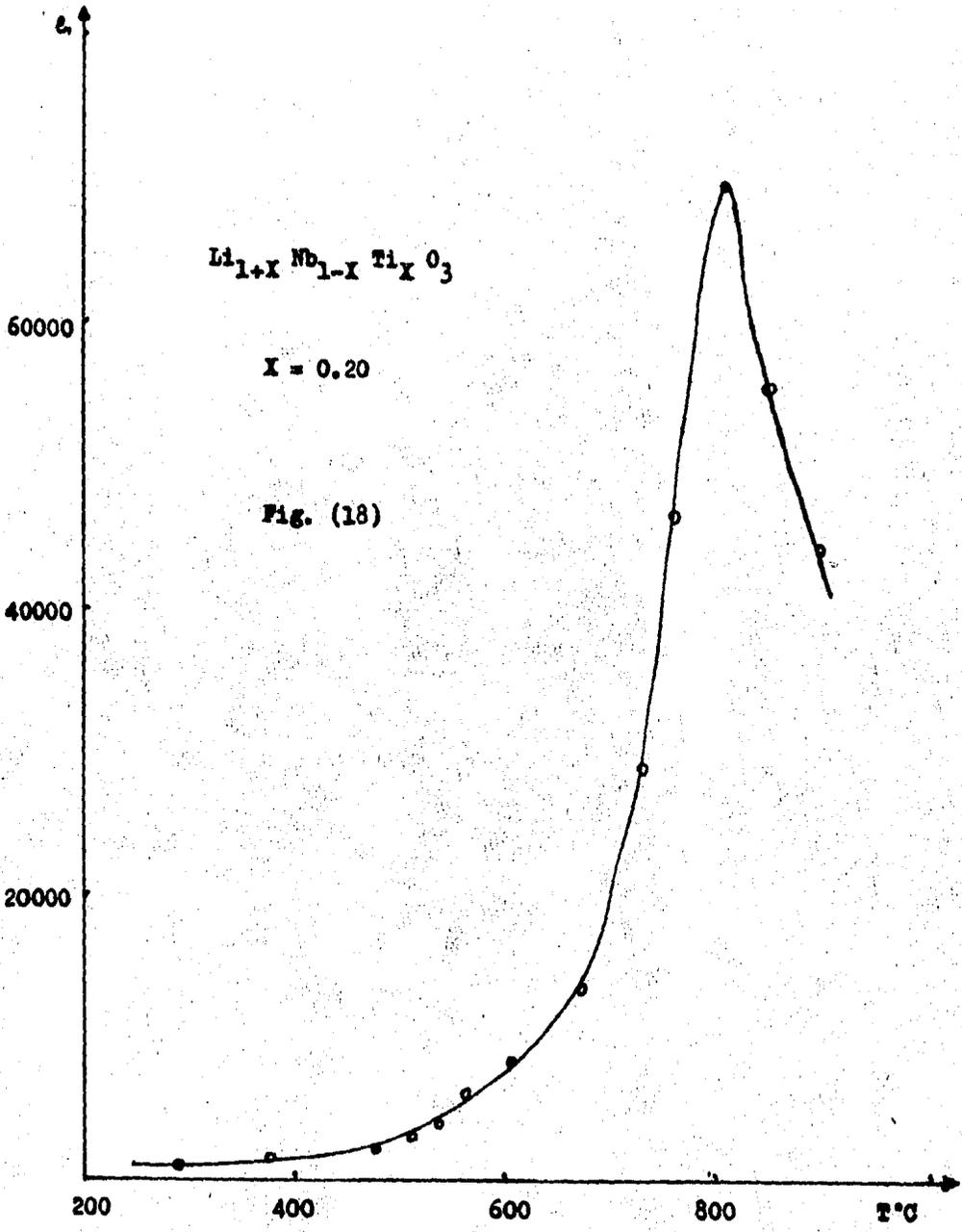
Sin embargo, surgió la posibilidad de que los valores tan

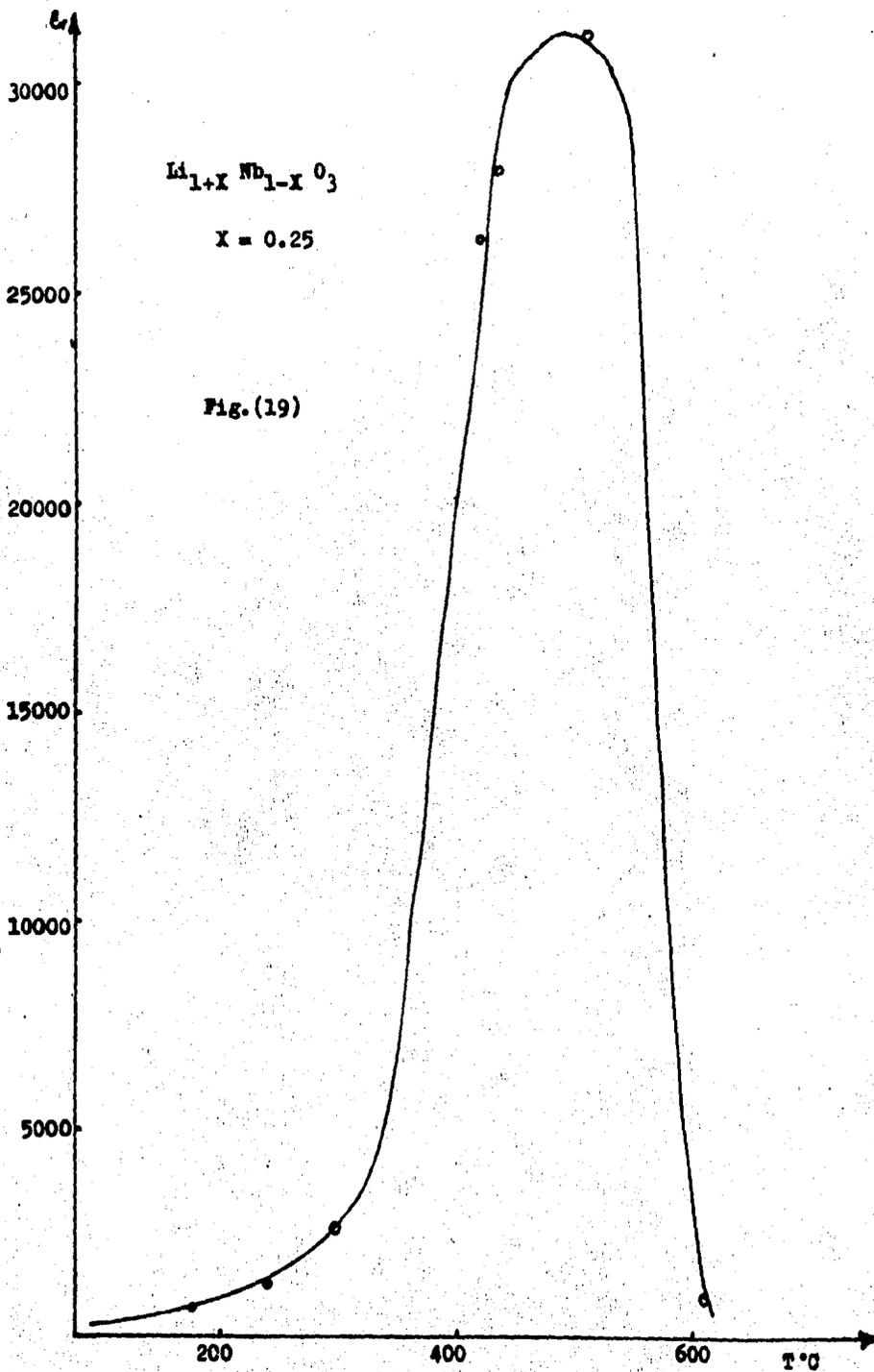




$X = 0.20$

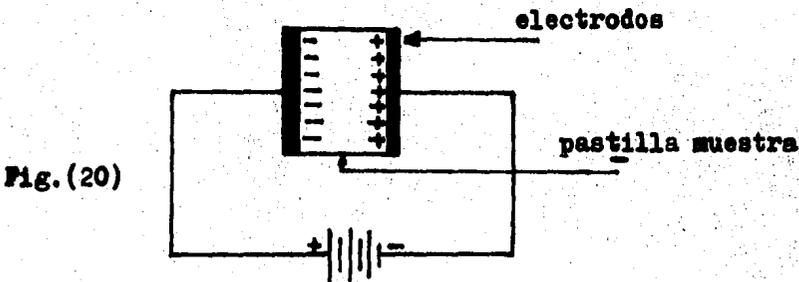
Fig. (18)





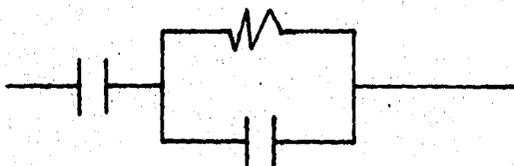
altos de la constante dieléctrica se debían a conductividad ionica y no a efectos ferroeléctricos. Esto se explica de la siguiente manera; si se coloca un aislante entre dos placas de un condensador, la constante dieléctrica del condensador aumenta en forma considerable. En este caso, si a la muestra de la fase nueva se le coloca entre los electrodos de un condensador y posteriormente se le aplica un campo electrico, entonces se forma una doble capa de iones, una capa de iones positivos en el electrodo negativo y otra capa de iones negativos en el electrodo positivo.

Al formarse esta doble capa se crea una resistancia al paso de la corriente, esto se muestra en la fig.(20)



Para detriminar si los altos valores de las constantes dieléctricas se debían a la presencia de la conductividad ionica se utilizó un modelo para tratar de obtener el valor de la resistancia si ésta se encontraba presente y obtener los valores de la constante dieléctrica debida a la conductividad ionica.

Para determinar si los altos valores de las constantes dieléctricas se debían a efectos de conductividad iónica, se desarrolló un modelo para obtener el valor de la resistencia y al mismo tiempo obtener los valores de la constante dieléctrica debida a la presencia de la conductividad iónica. Para desarrollar éste modelo se utilizó el pequeño circuito que se muestra en la siguiente fig.



En éste circuito el condensador C_1 es la muestra cuya capacitancia es desconocida (en este caso la muestra es una pastilla de la fase "M") y el condensador C_2 y la resistencia R forman parte del puente de capacitancias y se les dió un valor de $C_2 = 10^{-6}$ F y $R = 10^2$ ohms. En éste circuito C_2 y R se encuentran conectados en serie y la impedancia para estos dos elementos esta dada por:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C_2} \quad (1)$$

donde:

- j = numero complejo
- ω = frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$)
- f = frecuencia Hertz
- C_2 = Capacitancia en Faradays
- R = Resistencia en Ohms

La admitancia compleja esta dada por : $Y^* = \frac{1}{Z}$

$$Y' = \frac{1}{R} + \frac{1}{j\omega C_s} = \frac{1}{R + \frac{1}{j\omega C_s}} \quad (2)$$

resolviendo el denominador de la ecuacion anterior :

$$Y' = \frac{j\omega C_s}{1 + j\omega R C_s} \quad (3)$$

multiplicando por el conjugado obtenemos:

$$Y' = \frac{j\omega C_s (1 - j\omega R C_s)}{1 + (\omega R C_s)^2} \quad (4)$$

finalmente, reareglando la ecuación anterior obtenemos la ecuación de la admitancia compleja de la forma siguiente:

$$Y' = \frac{\omega C_s \omega R C_s}{1 + (\omega R C_s)^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{j\omega R C_s}{1 + (\omega R C_s)^2} \quad (5)$$

$$Y' = Y' + j Y''$$

Para obtener ω se supusieron valores de frecuencia de ; 1000 , 10 000, 100 000, 1 000 000 Hertz. los cuales se substituyeron en la ecuación:

$$\omega = 2\pi f$$

posteriormente estos valores de ω y los de R y C_s previamente establecidos se substituyeron en la ecuación (5) para obtener los valores de Y' y Y'' los cuales se reportan en la tabla II . Posteriormente se grafican los valores de Y'' vs Y' como lo muestra la fig.(21).

ω (Hz)	Y'	Y''
10^3	10^{-4}	10^{-3}
10^4	0.005	0.005
10^5	0.01	0.001
10^6	0.01	0.0001

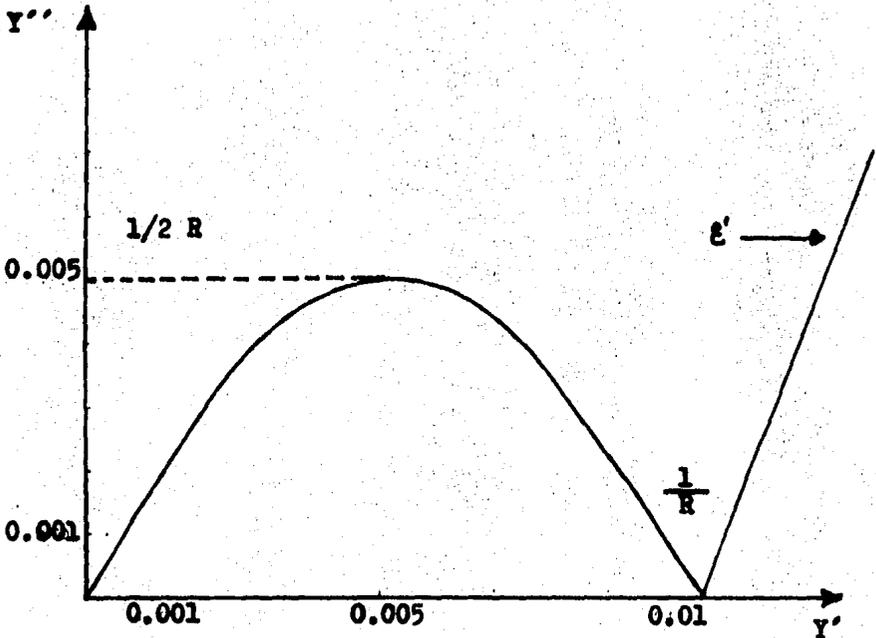


Fig.(21) Grafica de la Admitancia Compleja Y^{\prime}

Como se muestra en la grafica, por medio de éste modelo se pueden obtener teoricamente los valores de $1/2 R$ y de $1/R$ asi como el valor de la constante dieléctrica debidos a la presencia de la conductividad ionica.

Para obtener resultados experimentales los cuales posteriormente se compararían con los obtenidos teóricamente se trabajó con una muestra de $X = 0.11$ de la fórmula $\text{Li}_{1+X} \text{Nb}_{1-X} \text{Ti}_X \text{O}_3$ la cual pertenece a las soluciones sólidas de la fase nueva. Se sinterizó una pastilla de ésta muestra, se le pintaron las caras con pintura de plata, se le colocaron los electrodos y por medio de un puente de capacitancias electrónico (video-
puente el cual tiene la ventaja de efectuar mediciones a distintas frecuencias y a distintos voltajes) se tomaron lecturas de capacitancia C y conductancia G a diferentes frecuencias y temperaturas. Las frecuencias a las que se hicieron las mediciones son: 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000 y 15000 Hertz. Las temperaturas a las que se efectuaron las mediciones fueron: 247, 346, 466, 533, 650, 811 y 950 °C.

De ésta forma con los valores obtenidos de C a diferentes frecuencias se obtuvieron valores de Y'' para cada temperatura por medio de la ecuación:

$$Y'' = wC$$

$$\text{donde } w = 2\pi f$$

Los valores de Y' se leyeron directamente del video-
puente a cada frecuencia y temperatura ya que $Y' = G$ (donde G significa conductancia en Henries).

A continuación se muestran las gráficas de Y'' vs Y' obtenidas experimentalmente para cada temperatura indicada anteriormente, (figs. 23 a 28).

Fig. (23)

$T = 247^{\circ}\text{C}$

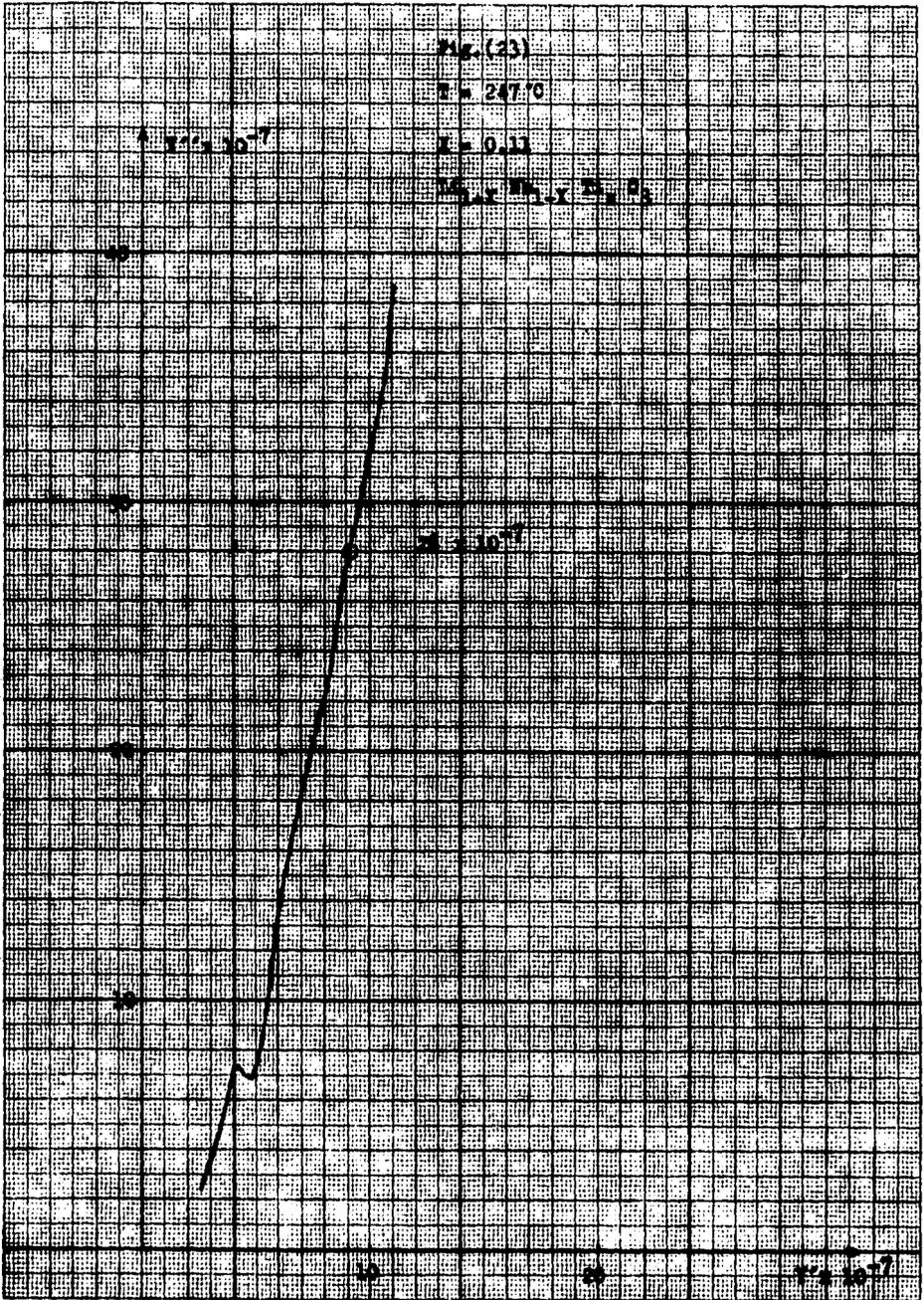
$\mu = 0.13$

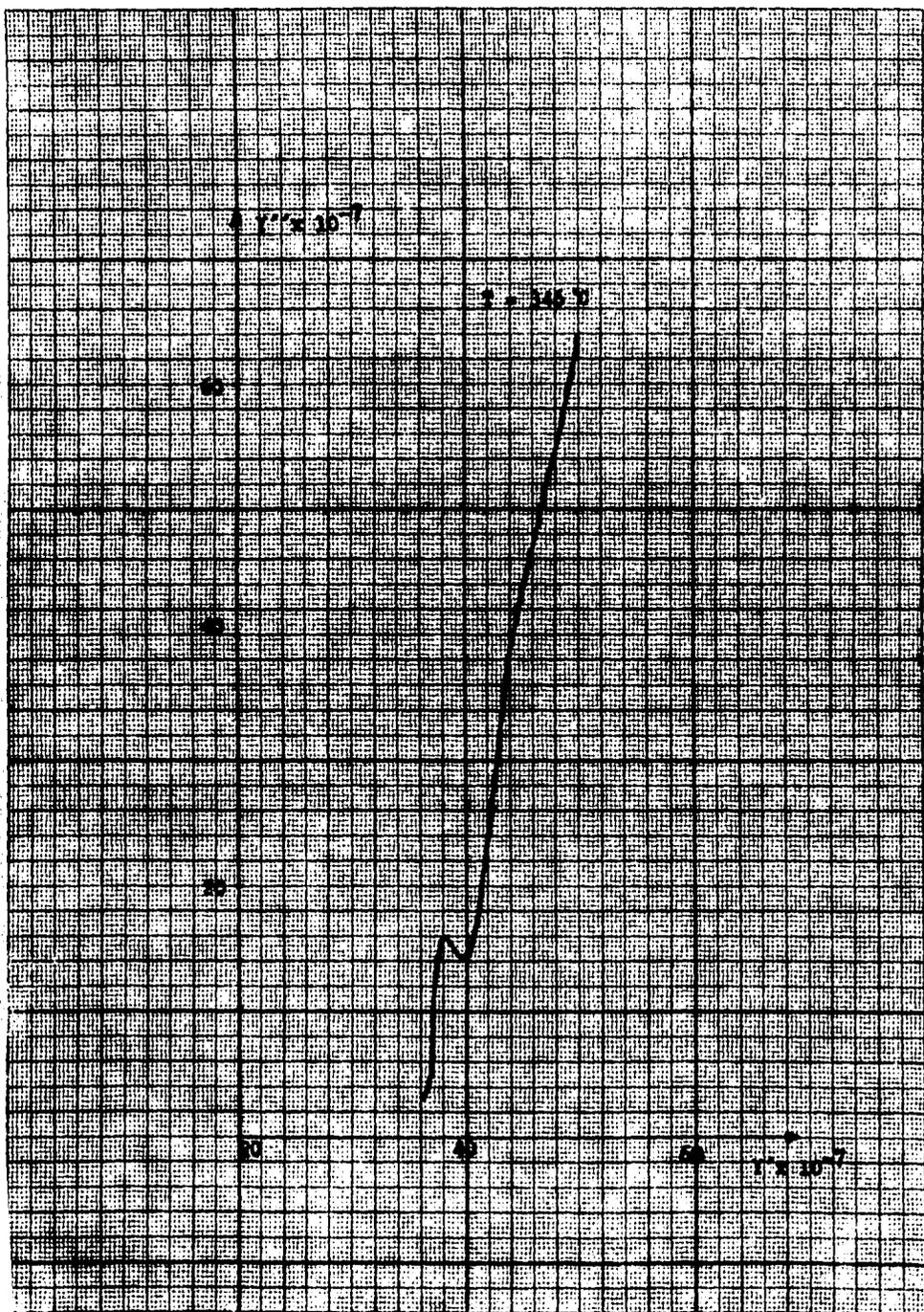
$\rho_{0,x} \times 10^{-7} \text{ } \rho_{0,y} \text{ } \rho_{0,z}$

$\gamma \times 10^{-7}$

$\gamma \times 10^{-7}$

$\gamma \times 10^{-7}$





1. 107

1. 108

100

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

2

1. 109

1

2

3

4

Observando éstas graficas y comparandolas con la gráfica de la fig. 21 se encuentra que no se presenta el semicírculo por medio de el cual se puede conocer la mitad de la resistencia así como tampoco se puede conocer el inverso de ésta, por otra parte tampoco se presenta la recta por medio de la cual se puede conocer la constante dieléctrica debida a la conductividad ionica. Suponiendo que la gráfica de la figura 23 (T = 247 °C) tuviera alguna semejanza a la curva de la fig. (21) se señaló un punto, que indica un valor de Y'' igual a 28×10^{-7} con el cual a continuación se obtiene el valor de ϵ para la temperatura indicada :

$$\text{si } Y'' = wC_p$$

$$\text{entonces ; } 28 \times 10^{-7} = 6 \times 10^4$$

$$\text{por lo tanto : } C_p = \frac{28 \times 10^{-7}}{6 \times 10^4} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ faradays}$$

$$\epsilon = \frac{C_p}{C} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{8.8 \times 10^{-14}} = 534$$

Ahora, regresando a la fig.(17) encontramos una grafica de en función de la temperatura para un valor de $X= 0.11$ de la formula $Li_{1+X} Nb_{1-X} Ti_X O_3$. Si en ésta grafica buscamos la temperatura de 247 C y trazamos una linea para intersectar la curva a ésta temperatura y posteriormente trazar una horizontal para encontrar la constante dieléctrica obtenemos un valor aproximado de la constante dieléctrica = 1600 el cual difiere mucho de el obtenido de la grafica de la fig.(23)

Por lo tanto, comparando las graficas y los valores de las constantes dieléctricas obtenidas teorica y experimentalmente se concluye que no existe la presencia de conductividad ionica y la nueva fase de soluciones solidas presenta propiedades - ferroeléctricas.

c) Union Li_2TiO_3 - LiTaO_3

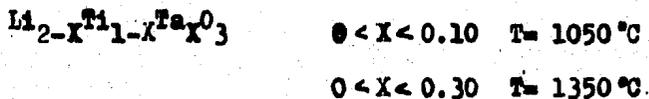
En comparación con la línea anterior esta línea es totalmente simple. Es de carácter eutéctico binario en el cual las fases de los miembros finales forman intervalos limitados de soluciones sólidas.

Se forma un intervalo corto de soluciones sólidas de LiTaO_3 con fórmula :

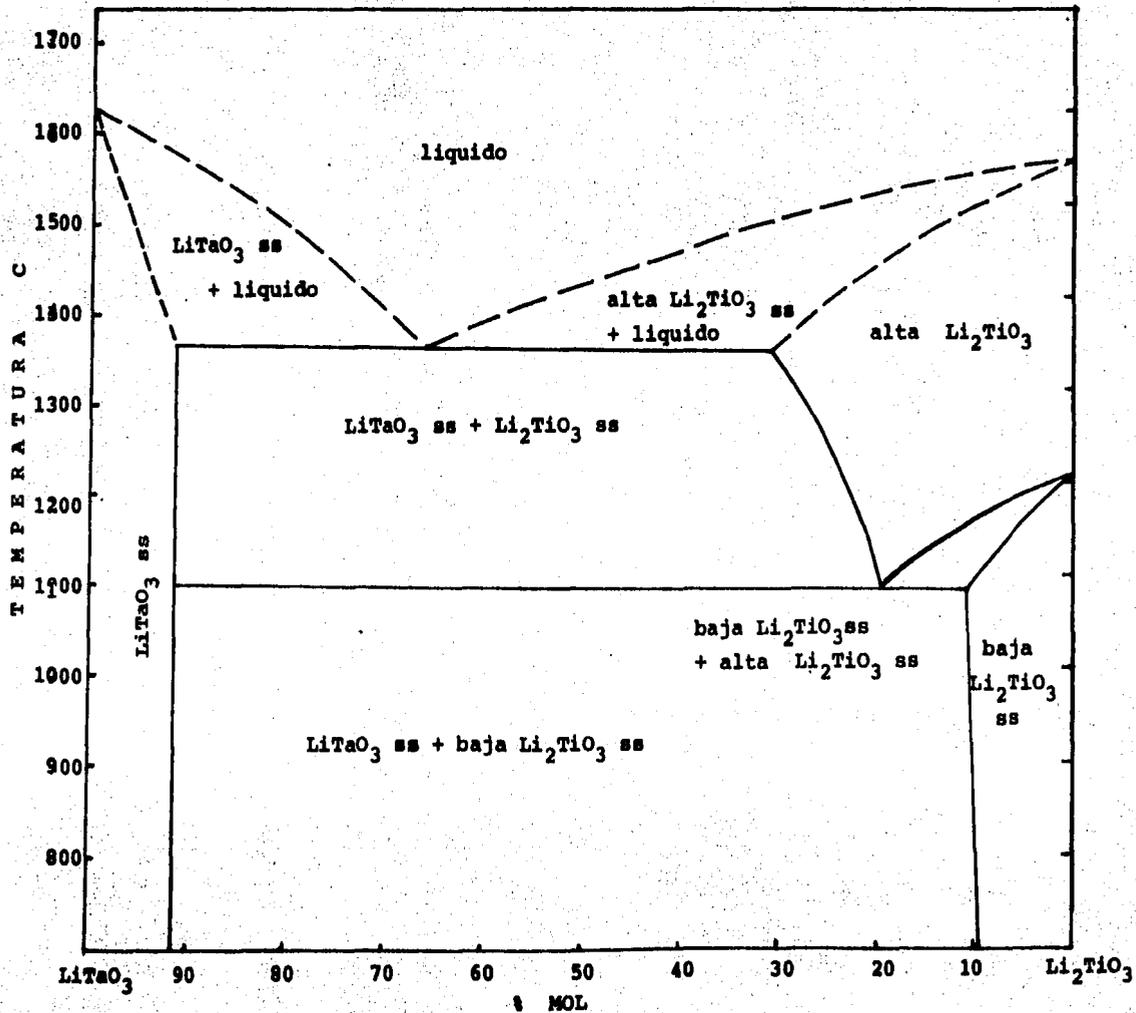


cuya extensión parece no variar antes de la temperatura 1350°C .

Las soluciones sólidas de Li_2TiO_3 son un poco más extensas especialmente la forma alta de soluciones sólidas con fórmula



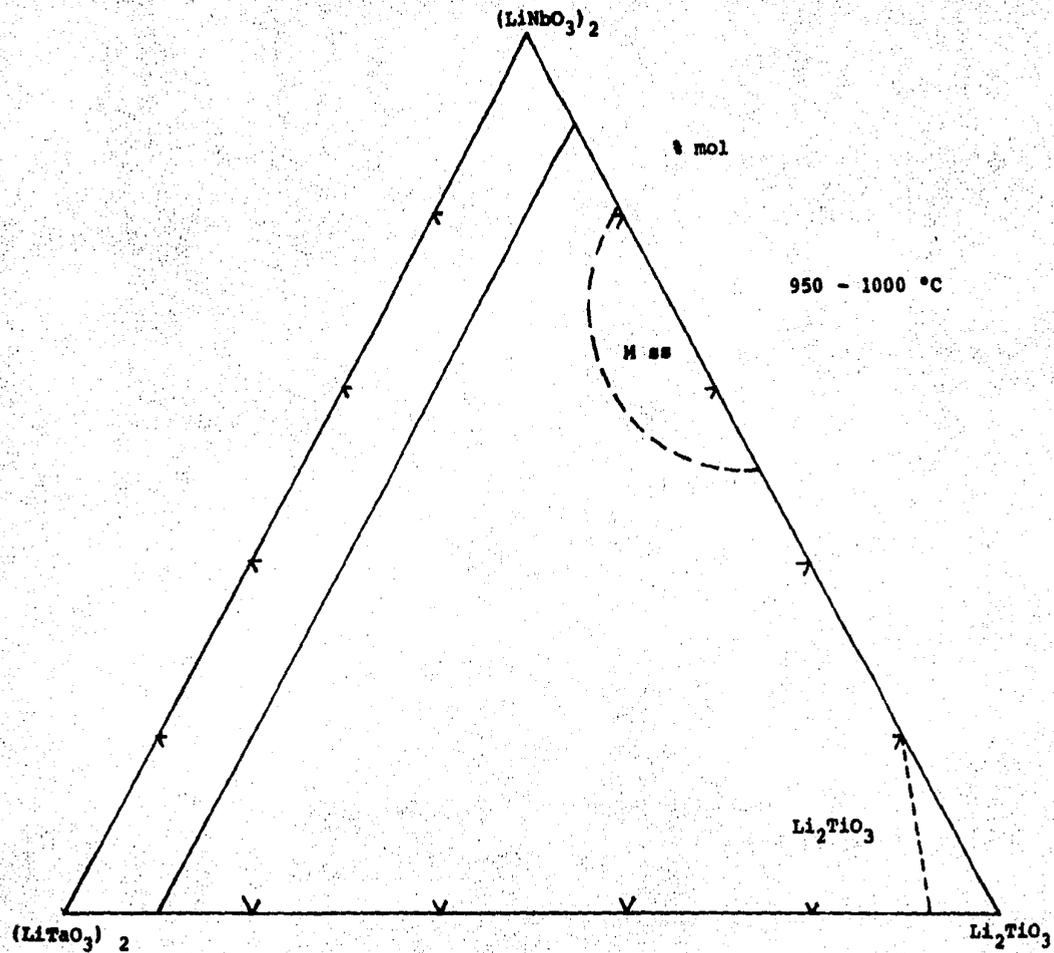
La temperatura de transformación orden-desorden en las soluciones sólidas de Li_2TiO_3 fue determinado por análisis térmico diferencial y disminuye al aumentar el contenido de LiTaO_3 hasta un límite menor de $1100 \pm 20^\circ\text{C}$ a la temperatura eutéctica. En esta línea no hubo la evidencia de que estuviera presente la nueva fase como en la línea anterior. El diagrama de fases de esta línea se presenta en la fig.(30).



d) Sección Ternaria Li_2TiO_3 - LiNbO_3 - LiTaO_3

En éste diagrama ternario de fases se indican las regiones en las que hay formación de soluciones sólidas a temperaturas de 950 a 1000°C . No se encontraron nuevos compuestos ternarios , solo se encontró una banda de interés de soluciones sólidas con la estructura $\text{Li}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$, se encontró una pequeña área de soluciones sólidas de Li_2TiO_3 y una área de soluciones sólidas de la fase M.

El diagrama ternario de fases se muestra en la fig.(31)



CONCLUSIONES

Se construyeron los diagramas de fase correspondientes a las uniones $\text{LiTaO}_3 - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ y $\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{TiO}_3$. En ésta última union se encontró con la formación de una fase nueva de soluciones sólidas de las cuales después de haberseles efectuado determinadas pruebas dieléctricas se concluye que son ferroeléctricas y presentan las siguientes propiedades :

Altas temperaturas de Curie, lo que permite que se les pueda utilizar para dispositivos que trabajen a altas temperaturas, sus puntos de fusión son bastante altos, muestran dureza mecánica y, lo mas importante, poseen constantes dieléctricas bastante elevadas tanto a temperatura ambiente como a temperaturas altas.

En esta misma union se forman soluciones sólidas de Li_2TiO_3 y se presenta la formación de dos estructuras polimorfas, alta y baja las cuales corresponden a las formas desordenada y ordenada respectivamente. Asi mismo se presento la evidencia de la formación de una estructura polimorfa intermedia de las dos anteriores.

Por lo que respecta a la union $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{LiTaO}_3$ no se presenta la evidencia de que se forme la fase nueva que se presenta en la union anterior.

Existe un corto intervalo donde se forman soluciones solidas de LiTaO_3 . Asi mismo tambien se forman soluciones sólidas de Li_2TiO_3 y las estructuras polimorficas alta y baja.

VI BIBLIOGRAFIA

1. B. T. Mattias and J.P. Remeika, Phys. Rev. 76 1836 (1949)
2. K. Nassau, H. J. Levinstein and G.M. Loiacono, Appl. Phys. Lett., 6 228 (1965)
3. K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids 27 983, 989 (1966)
4. P. Lerner, C. Legras and J.P. Dumas, J. Cryst. Growth, 3/4 231 (1968)
5. J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys., 42 1846 (1971)
6. R.S. Roth, H.S. Parker, W.S. Bromer and J.L. Waring, p 222 in Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Ed. W. Van Gool, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1973
8. K. Suggi, M. Fukuma, and H. Iwasaki. J. Mat. Sci., 13 523 (1978)
9. M. Minakata, S. Sato and M. Shibata, J. Appl. Phys. 50 3063 (1979)
10. M. Fukuma, J. Noda, and H. Iwasaki, J. Appl. Phys. 49 3693 1978
11. T.P. Pearsall, S. Chiang and R.V. Schmidt, J. Appl. Phys. 47 4794 (1976)
12. W.K. Burns, P.H. Klein, E.J. West and L.E. Plew, J. Appl. Phys., 50 6175 (1979)
13. B. Guenais, M. Baudet, M. Minier and M. Le Cun, Mat. Res. Bull., 16 643 (1981)

14. G. Lang, Z. Anorg. Allgem. Chem. 276 77 (1954)
15. J.F. Dorrian and R.E. Newnham, Mat. Res. Bull., 4 179
1969
16. A.V. Christensen, E.C. Conway and K.M. Kelley, U.S. Bur
Mines, Rept. Invest. No. 5565 pp 1-7 (1960)
17. M. Castellanos and A.R. West, J. Mat. Sci., 14 450 (1979)
18. B. Elouadi, M. Zriouli, J. Ravez and P. Hagenmuller,
Ferroelectrics, 38 793 (1981)
19. B. Elouadi, M. Zriouli, J. Ravez and P. Hagenmuller, Mat.
Res. Bull., 16 1099 (1981)
20. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related
Materials . M.E. Lines and Glass . International Series
of Monographs on Physics.
21. Fundamentos de electricidad y Magnetismo
Arthur F. Kipp
22. Solid State Physics
A.J. Dekker . Prentice Hall, Inc.
23. Electronic Process in Materials
Leonid V. Azzaroff & James J. Brophy . Mc Graw Hill
24. Introduccion a la Ciencia de los Materiales
Vol. 4 Propiedades Electronicas
R.M. Rose , L.A. Shepard and J. Wulff . Limusa Willey
25. Elements of X-Ray Diffraction
B.D. Gullity . Addison Wesley Publishing Co
26. Solid State Chemistry and its Applications
A.R. West . Willey
27. Fisicoquimica
G.W. Castellan . Fondo Educativo Interamericano