

00523
18



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS
BIFASICOS DE DOS SERIES DE SOLUCIONES
SOLIDAS DE $\text{LiT}\cdot\text{O}_3$ "

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:

MIGUEL ANGEL DELGADILLO MARIN



MEXICO, D. F. EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



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.

PAGINACION DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO :

Presidente: Prof. Silvia Bello Garcés
Vocal: Prof. Martha Rodríguez Pérez
Secretario: Prof. María Elena Villafuerte Castrejón
1er. Suplente: Prof. Mercedes Meijueiro Morosini
2°. Suplente: Prof. María de Lourdes Chávez García

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

Laboratorio de Materiales Cerámicos
Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM



Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón

Asesor del Tema



Miguel Angel Delgadillo Marin

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Ma. Elena Villafuerte y Castrejón, gracias por su amistad, consejos y apoyo en la dirección de este trabajo, así mismo, por todo el apoyo y formación que recibí durante mi larga estancia en el Instituto.
- A las Profesoras Martha Rodríguez y Silvia Bello, por su valiosa revisión y comentarios sobre el presente trabajo.
- A la I.Q. Leticia Baños López, por toda la ayuda y enseñanza sobre la técnica de difracción de rayos-x y la operación de los equipos.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por aceptarme como estudiante asociado y permitir la realización de esta tesis.
- A mi querida Facultad de Química y a todos los profesores que contribuyeron con mi formación profesional.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México, a quien no tengo palabras para agradecer toda la formación que me ha brindado.

DEDICATORIAS

-A mis queridos padres, quienes después de todo este tiempo exclaman un sincero ¡al fin!. Gracias por tantas y tantas cosas.....

Papá: Gracias por todo el apoyo y amor recibidos, por ser mi ejemplo de superación y por inculcarme los valores del ser humano, por enseñarme que no hay nada imposible de lograr si se lucha por ello, por impulsarme siempre a seguir adelante.

Mamá: Gracias por esa fuente inagotable de comprensión y amor, por todo tu apoyo. Pero sobre todo gracias por ser mis padres, los quiero mucho.

-Al amor de mi vida, Maribel. Gracias por creer en mi, por todo tu amor, apoyo y comprensión, por luchar y salir juntos adelante, siempre voy a estar con tigo, te amo y ahora te toca a ti darnos esta satisfacción a Micky y a mí.

-A mi razón de vivir, mi hijo Micky, para quien espero ser el mejor de los ejemplos y el mejor padre. Hijo te amo y todo lo que haga en esta vida estará especialmente dedicado a ti, como este trabajo que algún día estoy seguro, tu superarás por mucho.

-A mi querido hermano Erick, gracias por todo tu apoyo y cariño. Espero ser un ejemplo para ti, te felicito por que te estas superando. Te quiero mucho hermano y siempre podrás contar con migo.

-A la memoria de mis abuelos Miguel Delgadillo Alemán y Ma. Luisa González, por todas sus enseñanzas y cariño. Abuelito gracias por todo su tiempo, enseñanzas, dedicación y amor, por inculcarme el trabajo desde pequeño, por ser para mi un segundo padre y ante todo un amigo, nunca lo olvidaré.

-A mi abuelita Micaela Campos, por su cariño y consejos a lo largo de mi vida

-A todos mis tíos y tías, por sus consejos, ayuda, cariño y convivencia, pero en especial a mi tío Isidro Marin y a mi tía Ma. Estela Delgadillo, por ayudarme siempre a salir adelante, por sus invaluable consejos y cariño.

-A la abarrotada y gran totalidad de mis primos y sobrinos.

-A esa energía superior que nos rige, a lo que muchos llaman Dios, gracias por permitirme vivir cada día y por toda la abundancia recibida.

- A mis hermanos del alma, compañeros y amigos de toda la vida, carnales por siempre.

¡hasta la victoria siempre! , México 2003.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre un nuevo tipo de material cerámico ferroeléctrico bifásico de LiTaO_3 , el cual es un material con interesantes propiedades y aplicaciones en diversos equipos electrónicos. La principal característica de este material consiste en que presenta una doble temperatura de Curie, (la cual se puede interpretar como la temperatura a la cual el compuesto presenta sus mayores propiedades ferroeléctricas, es decir que puede conducir un flujo de electrones mostrando menor resistencia); esto se debe a que el sistema bifásico posee dos diferentes soluciones sólidas de la misma fase. La temperatura de Curie de cada solución sólida de LiTaO_3 , depende fuertemente del catión que se introduce en su red (Mg^{2+} y Ti^{4+} , en este caso).

En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron las siguientes soluciones sólidas de LiTaO_3 , con diferentes porcentajes de los cationes Mg^{2+} y Ti^{4+} :

- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 5% Ti^{4+}
- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 10% Ti^{4+}
- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 25% Ti^{4+}
- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 8% Mg^{2+}
- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 13% Mg^{2+}
- Solución sólida de LiTaO_3 ; con 27% Mg^{2+}

Posteriormente, se realizaron mezclas entre estas especies para formar el compuesto bifásico, el cual contiene dos soluciones sólidas de LiTaO_3 , lo anterior se realizó elaborando pastillas con estas mezclas, sinterizando las mismas a la temperatura de reacción de los compuestos (1000 °C) y caracterizando la presencia de las "fases puras", por difracción de rayos-X. En lo sucesivo, con objeto de facilitar la comprensión del presente trabajo, se les llamarán fases puras a los especímenes de

LiTaO₃, formados con los diferentes porcentajes de catión, es decir a las soluciones sólidas de LiTaO₃ indicadas anteriormente.

Debido a la importancia de la coexistencia y estabilidad de ambas "fases puras" en el compuesto bifásico, este trabajo se encuentra dirigido hacia la síntesis de cada solución sólida de LiTaO₃, y la obtención del compuesto bifásico, así como un análisis detallado por difracción de Rayos-X, el cual permita constatar que las dos fases que integran el compuesto bifásico, se mantienen puras en él, es decir que no hubo difusión entre ellas. Asimismo, se realizaron determinaciones de densidades y parámetros de red de cada solución sólida y de los compuestos bifásicos, con objeto de observar y comparar la influencia que tienen en estas propiedades los diferentes porcentajes de los cationes (Mg²⁺ ó Ti⁴⁺) presentes en cada fase.

De lo anterior podemos observar que los alcances del presente trabajo se enfocan exclusivamente hacia la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas indicadas y del compuesto bifásico que forman estas; trabajos posteriores de continuidad en este tema, consistirían necesariamente en realizar un estudio completo y detallado de las propiedades ferroeléctricas y magnéticas, por ejemplo, podría estudiarse el comportamiento de este material bifásico con respecto a la temperatura, donde se esperaría observar que un incremento de ésta, ocasionaría que una de las fases sufriera la transición ferroeléctrico-paraeléctrico, produciendo así una variación en la cantidad de carga que genera.

Posteriormente, cuando disminuyera la temperatura, gran parte de la polarización se recuperaría debido al efecto de la segunda fase. Así mismo, podrían proponerse y estudiarse aplicaciones específicas para este nuevo tipo de material, el cual sin duda promete una interesante gama de posibilidades en aplicaciones tecnológicas.

INDICE

	PAG.
RESUMEN	2
I.- INTRODUCCION	6
II.- OBJETIVOS	10
III.- FUNDAMENTOS TEORICOS	11
III.1.- ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS	11
III.2.- SOLUCIONES SÓLIDAS	14
III.3.- DIAGRAMAS DE FASE	18
III.4.- DIFRACCION DE RAYOS-X	21
III.5.- DIFRACCION DE RAYOS-X POR EL METODO DE POLVOS.	24
III.6.- TEMPERATURA DE CURIE (T_c).	27
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
IV.1.- SINTESIS DE LOS COMPUESTOS	29
IV.2.- CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS	33
IV.3.- DETERMINACION DE PARAMETROS DE RED	34
IV.4.- DETERMINACION DE DENSIDADES	36

INDICE

	PAG.
V.- RESULTADOS	38
V.1.- PATRONES DE DIFRACCION (APENDICE 1)	38
V.2.- PARAMETROS DE RED	47
V.3.- DENSIDADES TEÓRICAS Y EXPERIMENTALES	48
VI.- ANALISIS DE RESULTADOS	49
VII.- CONCLUSIONES	52
VIII.- APENDICE 2: "GRAFICAS DE RESULTADOS"	54
IX.- APENDICE 3: "TARJETA JCPDS PARA LiTiO_3"	57
X.- BIBLIOGRAFIA	60

I.- INTRODUCCIÓN

La definición de materiales cerámicos ha evolucionado enormemente gracias al estudio cada día más avanzado de los mismos, esto es, por costumbre cuando se menciona la palabra cerámico automáticamente se vienen a la mente vajillas, losas, artesanías, etc. Sin embargo, actualmente debido a la gran cantidad de aplicaciones que poseen estos materiales, se ha vuelto algo difícil asignar una definición estricta de ellos. La palabra griega "Keramos", significa material quemante, y este término evolucionó hasta nuestros días con el nombre de cerámicas, las cuales comprenden desde vajillas, refractarios, vidrios, cementos, materiales para construcción, hasta materiales cerámicos avanzados con interesantes y útiles propiedades eléctricas y magnéticas, que les dan aplicaciones en todo tipo de equipos electrónicos.

Por otra parte, las cerámicas también se pueden definir como compuestos formados por un metal y un no metal, las cuales pueden ser frecuentemente un óxido, un nitruro ó un carburo. Dentro de esta definición existen dos tipos de cerámicas, las tradicionales y las avanzadas, las primeras se refieren a los compuestos a base de silicatos como los vidrios, las porcelanas, los esmaltes porcelanizados, productos de arcillas, refractarios y una gran variedad de productos para la construcción. El segundo tipo de cerámicas, las avanzadas se comenzaron a desarrollar a principios del siglo XX y han sido ampliamente estudiadas y caracterizadas gracias a la aplicación de la difracción de rayos-X. Estos materiales poseen composiciones con altos grados de pureza, están constituidos por partículas finas, ordenadas en estructuras cristalinas bien definidas, son sintetizados bajo estrictas condiciones de reacción, como la composición y la temperatura. (1) Las principales diferencias en cuanto a aplicación y usos de estos dos tipos de cerámicas se ilustran en la siguiente figura.

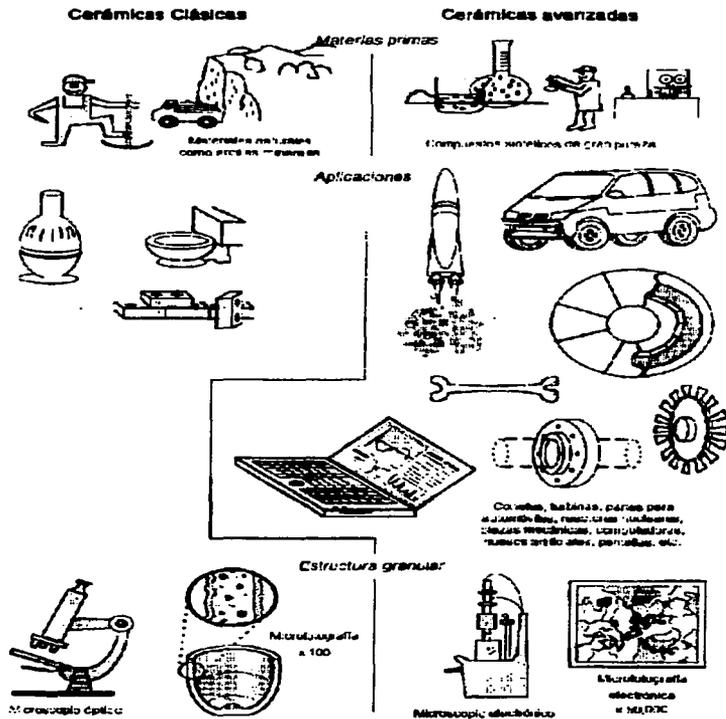


Fig. 1.- Aplicaciones de las cerámicas tradicionales y avanzadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La gran diversidad de materiales cerámicos, tienen numerosas propiedades y características similares, por ejemplo: alta resistencia a temperaturas elevadas, baja conductividad térmica, alta resistencia mecánica, elevada dureza y resistencia al ataque de agentes químicos y atmosféricos corrosivos, entre otras. Estas características dependen de la estructura de los compuestos, es decir, tamaño, fases cristalinas que lo componen, presencia de poros ó cavidades, inserción de cationes dopantes (en este trabajo se utilizaron Mg^{2+} y Ti^{4+}). Un claro ejemplo de aplicación de estos materiales gracias a sus características, es el desarrollo cada vez más avanzado de la electrónica y la miniaturización de los circuitos electrónicos, donde los materiales cerámicos se han utilizado en la fabricación de circuitos integrados ó impresos, diodos, transistores, capacitores, así como en aislantes y conductores a altas temperaturas para sensores, así como en aplicaciones mas avanzadas como las fibras ópticas.

Entre los cerámicos avanzados, los compuestos $LiTaO_3$ y $LiNbO_3$, han sido estudiados considerablemente en los últimos años, debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas (piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad) que presentan. Por estas razones, dichos compuestos se consideran excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas. (3)

Una característica importante de estos compuestos cerámicos, es la facilidad con la que forman series de soluciones sólidas, incorporando diferentes cationes en sus redes. Se han obtenido series de soluciones sólidas con cationes de diferente tamaño y diferente carga, con la consiguiente variación de las propiedades eléctricas y ópticas. Desde la década de los ochenta, el enfoque principal del estudio de estos compuestos se centró en los efectos producidos por la introducción de diversos cationes en solución sólida. Actualmente el interés principal es el establecer una correlación entre los defectos provocados en estas redes al introducir diferentes cationes y los cambios en las propiedades físicas antes mencionadas. (3)

Como punto de partida del presente desarrollo, se presentan algunos aspectos teóricos generales, importantes para la comprensión de este trabajo de tesis, como son; Las estructuras de los compuestos; Concepto y tipos de soluciones sólidas, Diagramas de fase; Fundamentos de la difracción de rayos-X y el Método de Difracción de rayos-X para polvos, así como el concepto de Temperatura ó Punto de Curie.

Posteriormente, se presenta un panorama completo sobre la técnica experimental utilizada y los resultados obtenidos, realizando comparaciones con los valores teóricos calculados, para las propiedades que se determinaron, como la densidad y los parámetros de red, de cada solución sólida y de los compuestos bifásicos. Asimismo, se incluyen los difractogramas de las "fases puras" y de los compuestos bifásicos, obtenidos por medio de un estudio detallado por difracción de rayos-X, y de los cuales se corrobora que no hubo reacción entre dichas fases

II.- OBJETIVOS

Los objetivos generales del presente trabajo experimental se enlistan a continuación: (cabe mencionar que dichos objetivos fueron elaborados en base a los alcances planteados para este trabajo de Tesis).

- ◆ Obtener un nuevo tipo de material cerámico ferroeléctrico bifásico con doble temperatura de Curie.
- ◆ Sintetizar por estado sólido los diferentes especímenes de las soluciones sólidas de LiTaO_3 , variando el porcentaje de los cationes Mg^{2+} y Ti^{4+} .
- ◆ Caracterizar los compuestos obtenidos por el método de difracción de Rayos-X.
- ◆ Determinar la densidad teórica y experimental de las fases puras y de los sistemas bifásicos.
- ◆ Determinar parámetros de red de las fases puras y de los sistemas bifásicos.
- ◆ Preparar pastillas bifásicas, de los compuestos obtenidos.
- ◆ Identificar mediante un estudio detallado por difracción de rayos-X la coexistencia de ambas fases puras (sin reaccionar entre sí), en las pastillas bifásicas, aún después de sinterizarlas a 1000°C , es decir comprobar que no hubo difusión entre ellas.

III.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1.-ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS

Los materiales por su estructura atómica se clasifican en:

- 1.-Sólidos, material con composiciones atómicas fijas.
- 2.-Líquidos, material con posiciones atómicas débilmente relacionadas.
- 3.-Gases, material sin posiciones atómicas o posiciones muy débilmente correlacionadas.

Los materiales sólidos se clasifican a su vez en amorfos, cristales y cuasicristales.

En los sólidos amorfos, no existe orden a largo alcance, en los sólidos cristalinos, existe orden a largo alcance y es periódico.

En un sólido cristalino, podemos encontrar tres propiedades básicas, su orden, su simetría y su periodicidad. Existen 14 tipos de sólidos cristalinos (Redes de Bravais), es decir 14 redes ó estructuras cristalinas.⁽⁴⁾

Un cristal se encuentra formado por una red y una base de átomos, la red es un lugar geométrico que describe las posiciones atómicas del material, mientras que la base es el contenido físico de la red, es decir, el material del que se encuentra hecho.

CRISTAL = RED + BASE

Red= modelo que se describe matemáticamente.

Base= Modelo que describe la física ó química del material.

Por lo tanto, la estructura hexagonal del LiTaO_3 cumple con la siguiente relación:

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

donde:

"h,k,l" son los índices de Miller, los cuales se obtienen de las posiciones de los máximos de difracción, y se encuentran reportados en las tarjetas "JCPDS" para cada compuesto, y " a, b y c" son los parámetros de celda que definen la estructura y dimensión del compuesto.(7)

III.2.- SOLUCIONES SÓLIDAS

Las fases cristalinas constituyen un 90% de las estructuras en muchos materiales cerámicos. Es importante definir el concepto de solución sólida, ya que el compuesto bifásico estudiado (LiTaO_3), se compone de dos diferentes soluciones sólidas de la misma fase, con diferentes porcentajes de los cationes Mg^{2+} y Ti^{4+} .

Las soluciones sólidas son muy comunes en los materiales cristalinos. Se pueden definir como una serie de compuestos que se forman al introducir en una red cristalina uno ó varios iones (en este caso Mg^{2+} ó Ti^{4+}) y en la cual se debe conservar básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro.

La importancia de las soluciones sólidas radica en el cambio que sufren algunas de sus propiedades al variar su composición respecto a las propiedades del compuesto puro.

Las soluciones sólidas se clasifican en sustitucionales e intersticiales.⁽⁴⁾ En el caso de una sustancia pura, los átomos del elemento sustituyente en el compuesto, átomo "A" en la Figura 3. (Representación gráfica de los procesos sustitucional e intersticial), ocupa lugares en la red de la sustancia matriz "M", denotado por el símbolo "AM". Donde el átomo "A" tiene la misma carga y ocupa el lugar del átomo que sustituyó.⁽⁵⁾

El elemento intersticial "B" del compuesto debe ser pequeño para poder ocupar un intersticio ("hueco" en las estructuras) en la red de la sustancia matriz. Si clasificamos un cristal iónico como "MX", donde "M" representa al catión y "X" al anión, cuando en una solución sólida solo difiere el catión "L" (ó anión "W"), las propiedades de la solución sólida sustitucional están determinadas por el

catión sustituyente "LM" (ó anión "WX"); "L" identifica al catión y "M" especifica la posición ocupada por el catión en el compuesto matriz.

En una solución sólida intersticial los cationes son más pequeños que los aniones, por tanto la sustitución intersticial de cationes ocurre con mayor frecuencia que la sustitución de aniones.

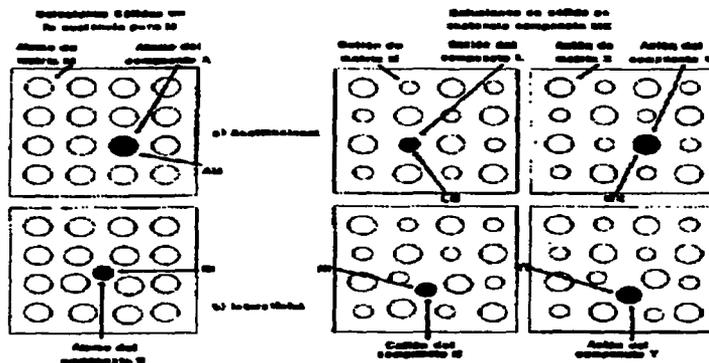


Fig. 3.- Representación gráfica de los procesos sustitucional e intersticial.

El grado en que otro compuesto se disuelve en una sustancia matriz, depende de los tamaños relativos de los cationes, de las valencias de sus átomos ó iones, y de si sus retículas cristalinas son del mismo tipo. Una serie de soluciones sólidas continuas es posible solo cuando los dos componentes tienen el mismo tipo de estructura cristalina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En los minerales cristalinos hay un mecanismo de sitios vacíos que facilita la movilidad de los átomos para la difusión de una sustancia. En una sustancia pura o en una solución sólida sustitucional, los átomos son casi iguales de tamaño y no pueden abrirse paso unos entre otros en una red cristalina perfecta; pero si hay un lugar vacío, un átomo vecino puede saltar a ese sitio y dejar vacío el lugar que antes ocupaba.(4)

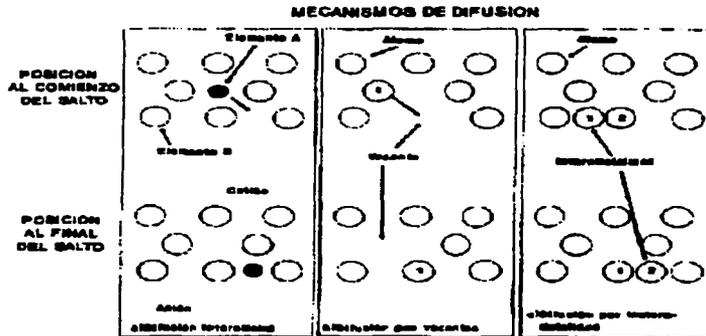


Fig. 4.- Mecanismo de difusión.

Un defecto puntual es un cambio que se presenta en una red normal, los defectos puntuales de mayor importancia son los sitios vacíos, que pueden ocurrir en una sustancia pura, como en un material cerámico compuesto, otros defectos puntuales son las intersticialidades y los defectos electrónicos.

Como se mencionó con anterioridad, los compuestos cerámicos LiNbO_3 y LiTaO_3 tienden a formar fácilmente soluciones sólidas, incorporando diferentes cationes en sus redes. Durante los últimos años,

el estudio de estos compuestos se centró en esta propiedad, se han utilizado diferentes métodos de simulación para determinar los sitios que ocupan en la red los diferentes cationes que forman las soluciones sólidas.

Actualmente, el interés principal es establecer una correlación entre los defectos provocados en estas redes al introducir diferentes cationes y los cambios en las propiedades físicas antes mencionadas. En principio, la determinación de los sitios que ocupan los cationes adicionados para formar soluciones sólidas en estos materiales, no es algo sencillo de resolver, debido a la estructura pseudo-ilmenita que presentan. Los cationes ocupan en la red dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un empaquetamiento hexagonal compacto, de acuerdo con la siguiente secuencia: Li-Ta-sitio vacante. Si bien el empaquetamiento de los oxígenos se idealiza por simplicidad, en realidad, estos se encuentran ligeramente distorsionados, y no forman columnas paralelas al eje c como en el empaquetamiento hexagonal compacto (figura 2).

El exceso o deficiencia de Litio implica la creación de defectos en las redes, esto es, al alejarse de la estequiometría aumenta la cantidad de sitios que los cationes pueden ocupar y la determinación precisa de estos sitios se complica considerablemente. Un modelo propuesto para explicar la incorporación de MgO en monocristales de LiTaO₃, es el siguiente, a medida que se incorpora el Mg²⁺, inicialmente ocupa los sitios del Ta⁵⁺, después cada Mg²⁺ forma una vacante de Li⁺, hasta que después de llenar los sitios de Ta⁵⁺, comienza a ocupar los de Li⁺. A concentraciones altas de Mg²⁺, este se incorpora en lugares de Li⁺ y de Ta⁵⁺ indistintamente.

El interés de utilizar Mg²⁺ ó Ti⁴⁺ como dopantes radica en la mejoría observada de la resistencia al daño óptico, el aumento de la fotoconductividad y la difracción holográfica, lo cual les da aplicaciones en óptica integrada y como guías de onda. Asimismo, se reporta que la temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración de Mg²⁺ ó Ti⁴⁺.⁽⁹⁾

el estudio de estos compuestos se centró en esta propiedad, se han utilizado diferentes métodos de simulación para determinar los sitios que ocupan en la red los diferentes cationes que forman las soluciones sólidas.

Actualmente, el interés principal es establecer una correlación entre los defectos provocados en estas redes al introducir diferentes cationes y los cambios en las propiedades físicas antes mencionadas. En principio, la determinación de los sitios que ocupan los cationes adicionados para formar soluciones sólidas en estos materiales, no es algo sencillo de resolver, debido a la estructura pseudo-ilmenita que presentan. Los cationes ocupan en la red dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un empaquetamiento hexagonal compacto, de acuerdo con la siguiente secuencia: Li-Ta-sitio vacante. Si bien el empaquetamiento de los oxígenos se idealiza por simplicidad, en realidad, estos se encuentran ligeramente distorsionados, y no forman columnas paralelas al eje *c* como en el empaquetamiento hexagonal compacto (figura 2).

El exceso o deficiencia de Litio implica la creación de defectos en las redes, esto es, al alejarse de la estequiometría aumenta la cantidad de sitios que los cationes pueden ocupar y la determinación precisa de estos sitios se complica considerablemente. Un modelo propuesto para explicar la incorporación de MgO en monocristales de LiTaO₃, es el siguiente, a medida que se incorpora el Mg²⁺, inicialmente ocupa los sitios del Ta⁵⁺, después cada Mg²⁺ forma una vacante de Li⁺, hasta que después de llenar los sitios de Ta⁵⁺, comienza a ocupar los de Li⁺. A concentraciones altas de Mg²⁺, este se incorpora en lugares de Li⁺ y de Ta⁵⁺ indistintamente.

El interés de utilizar Mg²⁺ ó Ti⁴⁺ como dopantes radica en la mejoría observada de la resistencia al daño óptico, el aumento de la fotoconductividad y la difracción holográfica, lo cual les da aplicaciones en óptica integrada y como guías de onda. Asimismo, se reporta que la temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración de Mg²⁺ ó Ti⁴⁺.

III.3.-DIAGRAMAS DE FASE

El estudio de los diagramas de fase ha tenido un gran desarrollo en los últimos años. Los diagramas de fase son una representación gráfica del equilibrio de un sistema y son instrumentos indispensables para caracterizar sistemas cerámicos. En ellos encontramos la composición de cada fase presente, el número de fases y la cantidad de cada una de las fases en el equilibrio. Sin duda, los diagramas de fase son de gran utilidad para la síntesis y obtención de los compuestos deseados, ya que con ellos se pueden determinar zonas donde se pueden o no formar las soluciones sólidas con los diferentes cationes. Para este trabajo experimental, fue de gran ayuda contar con los diagramas de fases ternarios de $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{MO}$; ($\text{M} = \text{Ti}^{4+}$ ó Mg^{2+}), así como el binario $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5$, con los cuales se definieron las diferentes composiciones y porcentajes de cada catión introducido en la red del LiTaO_3 , ya que se determinaron las composiciones de cada fase, desplazandonos sobre la línea de equilibrio en el intervalo de formación de la solución sólida de LiTaO_3 deseada.

Para el estudio de los diagramas de fase es necesario aplicar dos conceptos termodinámicos: La Regla de las Fases de Gibbs y el Equilibrio termodinámico.

La regla de las fases está dada por:

$$P + F = C + 2$$

Donde "P" es el número de fases presentes en el equilibrio, "F" es el número de grados de libertad (presión, temperatura, composición) y "C" es el número de componentes mínimos necesarios para describir completamente las fases presentes en un sistema dado.(6)

En sistemas cerámicos con altas temperaturas de fusión, la presión de vapor de las fases sólidas puede despreciarse en comparación con la presión atmosférica. Estos sistemas, en los que prácticamente no existe la fase vapor, son llamados "sistemas condensados" y con ésta consideración, la regla de las fases se modifica, para obtener la "Regla de las Fases Condensada":

$$P + F = C + 1$$

El equilibrio termodinámico es muy importante para el estudio de sistemas en el estado sólido. Un sistema se encuentra en el equilibrio si mantiene un equilibrio térmico, mecánico y químico. La condición para poder alcanzar este equilibrio es que la energía libre sea mínima, es decir que el sistema tenga un $\Delta G=0$,⁽⁶⁾

Con lo anterior podemos definir un sistema ternario, donde hay 3 componentes, utilizando la regla de las fases, obtenemos que:

$$P = 2$$

$$C = 3$$

$$\text{Y resolviendo, } F = 4$$

Por lo tanto necesitamos cuatro variables para poder definir el sistema.

El sistema ternario consiste en un triángulo equilátero (triángulo de Gibbs), cuyos vértices representan un componente puro, y se toman como punto de referencia para un 100% del mismo.

Cada vértice representa un componente puro, y todas las posibles composiciones de los tres componentes se representan por puntos interiores en el triángulo. Así mismo, al definir 2 componentes, el tercero queda definido automáticamente, por la representación del diagrama. (e)

Para obtener los porcentajes (composición) de cada componente, se divide cada lado en partes iguales (100 partes). De esta manera, es posible establecer las líneas de equilibrio, zonas de solución sólida, etc.

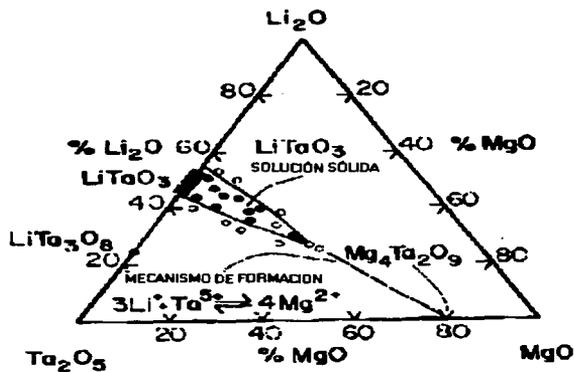


Fig. 5.- Diagrama de fases ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ (e)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.4.- DIFRACCION DE RAYOS X

Los rayos X son ondas electromagnéticas que cubren un intervalo de longitudes de onda y frecuencia de un orden de: $l = 1 \cdot 10^{-12}$ m hasta $l = 1 \cdot 10^{-13}$ m.

Una clasificación usual de las ondas electromagnéticas es: (10)

GRUPO	LONGITUD DE ONDA (m)	FRECUENCIA (Hz)
Ondas de radiofrecuencia	$10 \cdot 10^{-3}$ a 0.3	1000 a $10 \cdot 10^9$
Microondas	0.3 a $10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^9$ a $3 \cdot 10^{11}$
Infrarrojo	$1 \cdot 10^{-3}$ a $8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{11}$ a $4 \cdot 10^{14}$
Visible	$8 \cdot 10^{-7}$ a $4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{14}$ a $8 \cdot 10^{14}$
Ultravioleta	$4 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{14}$ a $3 \cdot 10^{17}$
Rayos-X	$1 \cdot 10^{-10}$ a $6 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{17}$ a $5 \cdot 10^{19}$
Rayos gama	$1 \cdot 10^{-11}$ a $1 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{18}$ a $3 \cdot 10^{22}$

Los rayos-X se generan por medio de electrones acelerados con una diferencia de potencial entre los 30 y 50 milivolts, que chocan contra una placa metálica.

Se emplean en la caracterización de materiales cristalinos, en medicina, en análisis, etc.

Cuando un átomo se excita por el desprendimiento de un electrón de una capa interna, generalmente regresa a su estado normal transfiriendo un electrón de una capa externa a la interna, con la emisión de energía en forma de rayos-x, es decir en fotones de alta energía y longitud de onda corta.

La difracción de rayos-X, se basa como su nombre lo indica, en la difracción que sufren los rayos-X al chocar con los átomos situados en los planos de un cristal. Este método depende de la característica

ondulatoria de los rayos-X y del espaciamento uniforme de los planos de un cristal. Aunque esta técnica puede utilizarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas.

La difracción de rayos-X es comúnmente utilizada para la caracterización de materiales cerámicos policristalinos, ésta se basa en que los átomos de un cristal dispersan los rayos-X incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la posibilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña.⁽¹¹⁾ La condición para la difracción de un haz de rayos-X en un cristal, está dada por la Ley de Bragg:

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

donde:

λ = longitud de onda del haz de rayos-X

d = distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina (distancia interplanar)

θ = ángulo de difracción

n = orden de difracción

La difracción de rayos-X constituye un método rápido y preciso para la identificación de las fases cristalinas presentes en un material. Algunas veces es el único método disponible para determinar cuál de las posibles formas polimórficas de una sustancia está presente. Las diferencias entre varios óxidos o entre los compuestos presentes en mezclas, se establecen fácilmente con difracción de rayos-X, mientras que el análisis químico simplemente detecta los iones presentes y no su forma real de combinación. La difracción de rayos-X es adaptable a las aplicaciones cuantitativas, porque las intensidades de los picos de difracción de un compuesto en una muestra son proporcionales a la

fracción del material en la mezcla. La comparación directa de la intensidad de un pico de difracción en el modelo obtenido es muy difícil, es necesario efectuar correcciones frecuentes por las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto que está siendo determinado y la matriz.

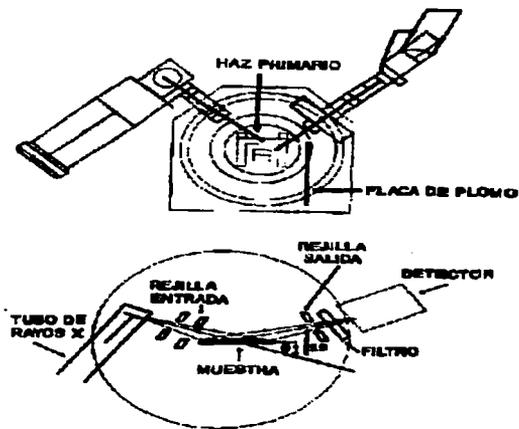


Fig 6.- Representación gráfica de un difractómetro de rayos-X

III.5.-DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR EL METODO DE POLVOS

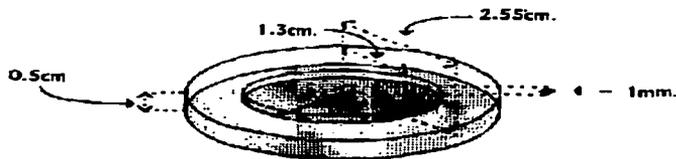
En éste método, un haz monocromático de rayos-X choca con una muestra de polvo, finamente pulverizada, que idealmente contiene cristales colocados al azar en todas las orientaciones posibles, y en la cual también los diferentes planos de la red se encuentran en todas las orientaciones.

Para cada conjunto de planos, al menos algunos cristales deben estar orientados en el ángulo de Bragg 2θ y por lo tanto, la difracción se lleva a cabo para estos cristales y planos.(12)

Como se mencionó con anterioridad, la técnica de difracción de rayos-x para polvos tiene su fundamento en la ley de Bragg: $n\lambda=2d\text{sen}\theta$

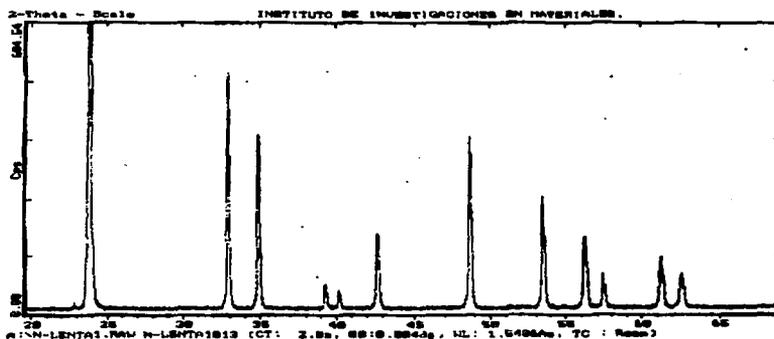
Bragg consideró que los efectos observados de ésta difracción podían interpretarse en términos de reflexión de los rayos-X en los planos de átomos ó iones de un cristal. Entonces, cuando los rayos-X inciden en un material cristalino y penetran en él, al chocar con los átomos de los planos sucesivos, se puede interpretar como que éstos son reflejados por esos planos. Si las ondas reflejadas de los planos sucesivos están fuera de fase, ocurrirá una interferencia destructiva de las dos ondas y no se detectará ninguna difracción, pero si éstas están en fase, habrá una interferencia constructiva y se detectará un punto de difracción para estos planos.

Portamuestras para difracción de rayos-X



La condición para que una reflexión produzca una interferencia constructiva depende del espacio interplanar " d ", del ángulo de incidencia " θ ", del haz de rayos-X en el cristal y de la longitud de onda " λ " del haz de rayos-X emitido.

Las señales producidas al hacer incidir el haz de rayos-X convergentes en la muestra se obtienen en forma de gráficas cuyos ejes son: 2θ en el eje " x " e intensidad relativa de la señal en el eje " y ". Estas gráficas conocidas como difractogramas ó patrones de difracción, están constituidas por series de picos ó máximos de difracción bien definidos; además, de la gráfica se pueden deducir las posiciones e intensidades de éstos, ya que cada máximo de difracción tiene un valor de " 2θ ", con el cual, aplicando la Ley de Bragg, se obtiene el correspondiente valor de la distancia interplanar " d ". Dicho patrón de difracción es único para cada compuesto, ya que cada uno de ellos, dependiendo de sus distancias interplanares " d ", difractará los R-X a diferentes valores de 2θ . Con éste fundamento, es posible identificar un gran número de compuestos, ya que no hay difractogramas iguales.



III.6.-TEMPERATURA DE CURIE O PUNTO DE CURIE

Algunas características de los materiales ferroeléctricos es la movilidad de la polarización espontánea, esto se refiere a que la polarización no tiene valor de cero en ausencia de un campo eléctrico, ya que este tipo de materiales presenta un cambio en la dirección de la polarización espontánea cuando se aplica el campo eléctrico; además de que la ferroeléctricidad debe definirse en términos de las propiedades observadas que acompañan a la polarización como la no linealidad entre la polarización y el campo eléctrico aplicado.

Otra importante propiedad asociada con la ferroeléctricidad es una Temperatura Crítica, conocida como Punto de Curie, en la cual ocurre una transición de fase, pasando de una fase ferroeléctrica (a bajas temperaturas) a una fase no ferroeléctrica a altas temperaturas. La polarización espontánea es una función decreciente de la temperatura y desaparece al pasar la Temperatura de Curie.⁽¹⁵⁾

La determinación de la Temperatura de Curie, se realiza de modo general, sometiendo el material a diferentes temperaturas y midiendo valores de capacitancia en dicho material, para posteriormente graficar capacitancia vs temperatura y obtener el máximo en la gráfica, el cual es conocido como T_c (temperatura de Curie).

En el caso de LiTaO_3 , se ha demostrado, que en el resultado del gráfico anterior, el valor de T_c es función de la frecuencia. (13)

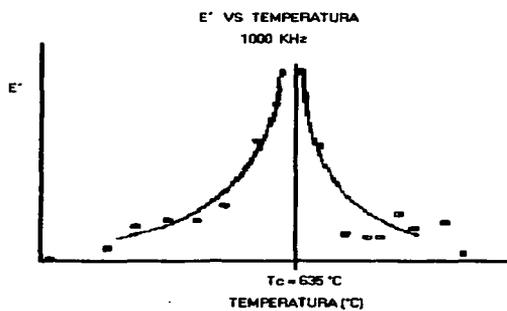


Fig. 8.- Representación gráfica de la T_c .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.-TECNICA EXPERIMENTAL

IV.1.- SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

La síntesis por estado sólido es una de las técnicas más utilizadas en la preparación de materiales cerámicos, dicha técnica presenta ventajas y desventajas, entre algunas de las cuales podemos mencionar:

Ventajas: no requiere de una supervisión exhaustiva, como por ejemplo una reacción a reflujo; puede monitorearse el avance de la reacción con relativa facilidad, empleando alguna técnica espectroscópica como la difracción de rayos-x; el proceso de la reacción es sencillo y no implica grandes riesgos operacionales.

Desventajas: las reacciones presentan una cinética muy lenta, al no haber una dinámica molecular que permita una mayor interacción entre las moléculas reactantes, lo que ocasiona tiempos de reacción muy prolongados; la estequiometría y las cantidades de los reactivos deben ser sumamente exactas, ya que una pequeña variación puede ocasionar la formación de fases no deseadas; no hay manera de desplazar el equilibrio químico hacia alguna dirección, es decir, son reacciones irreversibles en su gran mayoría.⁽¹⁴⁾

La técnica llevada a cabo se describe de la siguiente manera:

Se utilizaron los siguientes reactivos para preparar cada una de las fases: LiCO_3 99.99% R.A. Sigma-Aldrich, Ta_2O_5 99.98% R.A. Sigma-Aldrich, MgO 99.99% R.A. Sigma-Aldrich, TiO_2 99.997% R.A. Sigma-Aldrich. En todos los casos, la reacción se realizó pesando en una balanza analítica con cuatro cifras significativas las cantidades exactas de cada uno de ellos según la fórmula deseada, la cual se determinó por medio del diagrama de fases ternario para los sistemas $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{MgO}$ y

$\text{Li}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$, posteriormente se llevó a cabo la mezcla y molienda de los reactivos en mortero ágata por suspensión en acetona, hasta obtener una pasta fina de aspecto homogéneo y finalmente, eliminando completamente el exceso de acetona por evaporación a temperatura ambiente. El objetivo del paso anterior es disminuir el tamaño de partícula y tener una mayor área de contacto, facilitando así la reacción. Una vez terminados los pasos descritos anteriormente, las mezclas se colocaron en crisoles de platino y se introdujeron a una mufla thermolyne 1500 con control de temperatura, la temperatura inicial fué de 700°C en todos los casos, para descarboxenar la mezcla, es decir eliminar el CO_2 y así efectuar las reacciones con los óxidos correspondientes de cada catión, las cuales se llevaron a cabo a una temperatura de 1000°C , el tiempo de reacción varió en cada composición, debido al diferente porcentaje de dopante (Mg^{2+} ó Ti^{4+}) utilizado para cada caso, como lo indican las siguientes tablas.

SESTEMA I

FORMULA	% Mol Li_2CO_3	% Mol Ta_2O_5	% Mol MgO ó TiO_2	X	P.M.(g/mol)	TIEMPO DE REACCIÓN (1000°C)
$\text{Li}_{1.35} \text{Ta}_{1.2} \text{Mg}_{0.4} \text{O}_3$ $\text{Li}_{0.9375} \text{Ta}_{0.975} \text{Mg}_{0.0625} \text{O}_3$	45	47	8	0.0208	233.7125	7 DÍAS
$\text{Li}_{1.2} \text{Ta}_{1.35} \text{Ti}_{0.4} \text{O}_3$ $\text{Li}_{0.975} \text{Ta}_{0.9615} \text{Ti}_{0.0615} \text{O}_3$	48	47	5	0.0128	231.3014	8 DÍAS

SISTEMA II

FORMULA	% Mol Li ₂ CO ₃	% Mol Ta ₂ O ₅	% Mol MgO ó TiO ₂	X	P.M.(g/mol)	TIEMPO DE REACCIÓN (1000°C)
Li _{1.32} Ta _{1.14} Mg _{0.41} O ₃ Li _{0.8846} Ta _{0.9541} Mg _{0.3193} O ₃	42	45	13	0.0348	232.2489	14 DÍAS
Li _{1.4} Ta _{1.32} Ti _{0.41} O ₃ Li _{0.9730} Ta _{0.9214} Ti _{0.1668} O ₃	46	44	10	0.0262	230.3309	16 DÍAS

SISTEMA III

FORMULA	% Mol Li ₂ CO ₃	% Mol Ta ₂ O ₅	% Mol MgO ó TiO ₂	X	P.M.(g/mol)	TIEMPO DE REACCIÓN (1000 °C)
Li _{1.32} Ta _{1.14} Mg _{0.41} O ₃ Li _{0.7603} Ta _{0.9211} Mg _{0.3114} O ₃	33	40	27	0.0779	227.7426	27 DÍAS
Li _{1.4} Ta _{1.32} Ti _{0.41} O ₃ Li _{0.9202} Ta _{0.9046} Ti _{0.1972} O ₃	41	34	25	0.0718	210.1636	35 DÍAS

Una vez terminadas las reacciones, se llevo a cabo la identificación y caracterización e cada una empleando la técnica de difracción de rayos x para polvos, utilizando un difractor Siemens D-5000. Asimismo, se realizaron las determinaciones de densidad y parámetros de red para cada fase pura y para los compuestos bifásicos, siguiendo los procedimientos que se describen en las siguientes secciones.

Después de caracterizar las fases puras de los compuestos de LiTaO_3 con los diferentes porcentajes de dopante, se prepararon pastillas bifásicas, haciendo mezclas entre ellas, por ejemplo, se mezclaron las composiciones de 8% de Mg^{2+} y 5% de Ti^{4+} , como lo indican las tablas antes mencionadas, es decir se obtuvieron 3 series de compuestos bifásicos, las pastillas se elaboraron utilizando 1.2 gra. de compuesto mezclado, empleando una prensa hidráulica, aplicando una presión de 2.5 Ton y sinterizando las mismas a una temperatura de 1000 °C, durante 10 días, para obtener mayor resistencia mecánica.

Cada uno de los compuestos bifásicos fue sometido a un estudio detallado de difracción de rayos-X, para corroborar que se mantuvieron las fases puras dentro del compuesto bifásico aún después de sinterizar a 1000°C, es decir verificar que no reaccionaron las fases entre sí y que no hubo difusión entre ellas

IV.2.-CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.

Para la identificación de las soluciones sólidas obtenidas, se empleó el método de difracción de rayos-X para polvos, utilizando un difractómetro Siemens D-5000, con radiación de Cu K α y con un filtro de Niquel.

El patrón de difracción de los compuestos, permite identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, y con esto corroborar la formación de la solución sólida deseada, si es solución sólida, deberá mostrar una sola fase, es decir su patrón de difracción debe ser muy similar al patrón de difracción del compuesto puro, cambiando solamente, la posición de los máximos de difracción en la escala 2θ .

Para la identificación de compuestos cristalinos, se emplean las tarjetas JCPDS, el software del equipo cuenta con un programa que permite la consulta de alrededor de 35000 tarjetas, es decir patrones de difracción de polvos de diferentes materiales.⁽⁴⁾ Cada tarjeta proporciona los valores de las distancias interplanares de las líneas de difracción en forma decreciente, intensidades relativas, índices de Miller, radiación empleada para la determinación, parámetros cristalográficos, propiedades físicas del compuesto, fórmula, etc.

IV.3.-DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE RED

Para medidas más precisas de espacios interplanares "d", se emplea una velocidad de barrido menor (por ejemplo hasta de 0.1° de 2θ / min) y se agrega un estándar interno, el cual tiene que ser un material puro con un patrón de difracción simple, cuyos valores de "d" sean conocidos con precisión, además de que sus máximos de difracción no interfieran con los de la muestra, algunos ejemplos de estándares internos comúnmente utilizados son: KCl, NaCl, Al_2O_3 , SiO_2 , etc.,. El estándar interno previamente secado, se mezcla con la muestra. El factor de corrección, se obtiene de las diferencias entre los valores observados y los valores del estándar. Entonces este factor se aplica al patrón que se va a medir. En las mediciones realizadas en el presente trabajo, esta corrección se realizó directamente en el equipo, utilizando el software para operación del mismo, de tal forma que los difractogramas se obtuvieron ya corregidos.

Las tarjetas JCPDS nos proporcionan los índices de Miller para el compuesto analizado, a partir de éstos índices se pueden calcular los parámetros de la red cristalina de una solución sólida. La estructura hexagonal del $LiTaO_3$, cumple con la relación:

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

donde h,k,l son los índices de Miller. Los máximos del patrón de difracción que se escogieron para realizar el cálculo de los parámetros de red de $LiTaO_3$ fueron los que corresponden a los índices de Miller (3,0,0) y (2,0,8).(figura 9). Como se mencionó con anterioridad, para tener mayor precisión en la determinación, se utilizó como estándar interno KCl, y una velocidad de barrido muy lenta (0.01° en la escala 2θ).

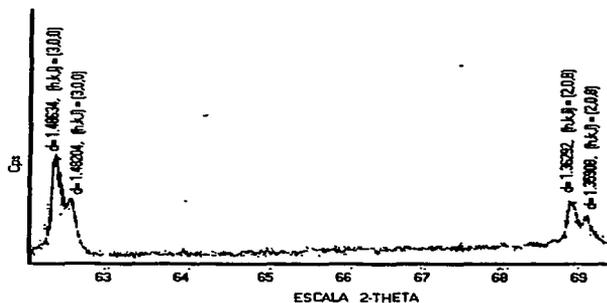


Fig.- 9. Amplificación de los máximos de difracción con índices de Miller 3,0,0 y 2,0,8.

La sustitución de los valores "d" y los índices de Miller en la ecuación anterior, permiten la obtención de los parámetros de la red cristalina, de la manera siguiente:

Resolviendo la ecuación para los índices de Miller (3,0,0):

$$\text{Se tiene que: } a = \sqrt{12 d^2}$$

Asimismo, resolviendo para los índices de Miller (2,0,8):

$$\text{Tenemos que: } c = \sqrt{64 / d^2 - (16 a^2 / 3)}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sustituyendo los valores corregidos de la distancia interplanar "d" para cada máximo de difracción, se calcularon para cada caso los parámetros de red ó parámetros de celda "a" y "c".

IV.4.-DETERMINACIÓN DE DENSIDADES

Los valores de densidades experimentales, se determinaron empleando un picnómetro (ultrapycnometer 1000), el cual funciona al aplicar presión externa a una muestra sólida contenida en una celda (muestra sólida en polvo) de volumen conocido, por medio de la inyección de un gas inerte, en este caso Helio, de lo anterior junto con la relación entre la presión inicial P1 y la presión final P2:

$$P1 / P2 = V1 / V2$$

Podemos obtener el volumen de la solución sólida.

Esta relación presión-volumen para el equipo con el cual se realizó la medición, esta dada por la siguiente ecuación:

$$V_p = V_c - V_r * (P1 / P2 - 1),$$

Donde:

V_p = volumen de la muestra

V_c = volumen de la celda (cm³)

V_r = volumen de referencia de la celda

P1 = presión inicial

P2 = presión final

En virtud de que conocemos la masa de la muestra sólida contenida en la celda, a partir de la relación: Densidad = Masa / Volumen; determinamos el valor de la densidad para cada celda unitaria que conforma la estructura cristalina de la muestra, para el caso del LiTaO₃, una celda unitaria contiene 6 fórmulas unitarias iguales, cada celda contiene 6 átomos de Li, 6 átomos de Ta y 18 átomos de oxígeno.

Es posible obtener las densidades teóricas para tener una comparación con los datos experimentales.

Las densidades teóricas se calcularon a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad} = Z \cdot (\text{PM promedio} / \text{NA}) / \text{Vol.}$$

Donde:

Z = número de fórmulas unitarias, (en este caso Z=6)

PM = peso molecular promedio de las muestras preparadas, obtenido de acuerdo a la composición (g/mol).

NA = número de Avogadro, $\text{NA} = 6.023 \cdot 10^{23}$ (moléculas/mol).

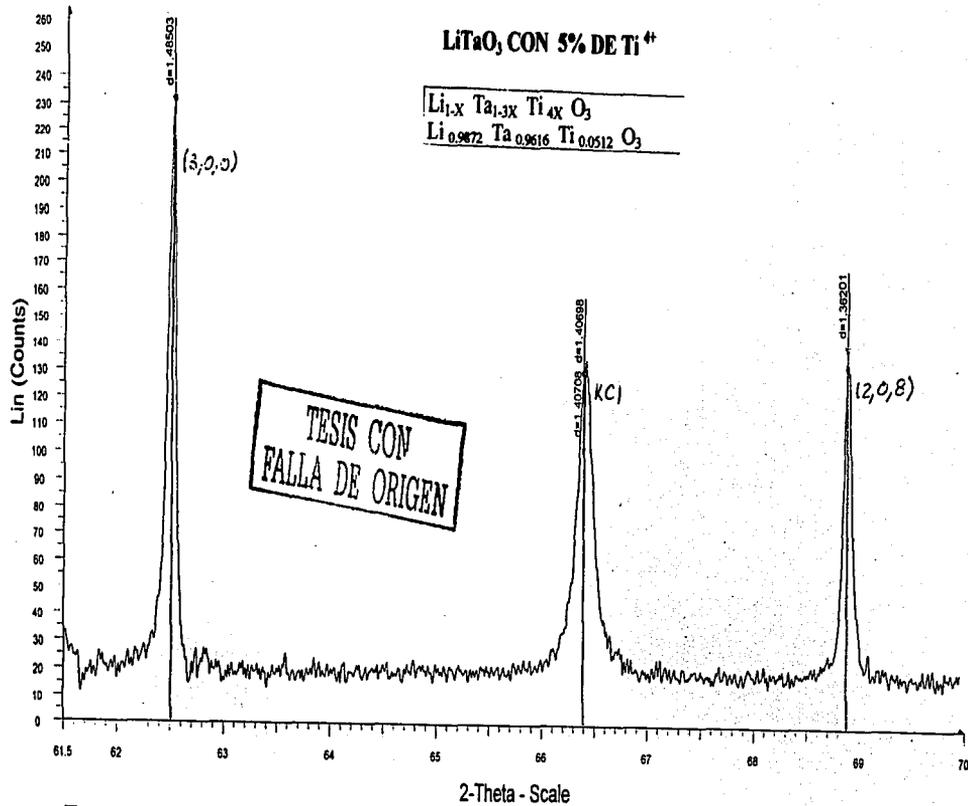
Vol.= volumen de la celda unitaria (cm^3), calculado a partir de los parámetros a y c para la estructura hexagonal del LiTaO_3 .

V.- RESULTADOS

V.1.- PATRONES DE DIFRACCIÓN OBTENIDOS

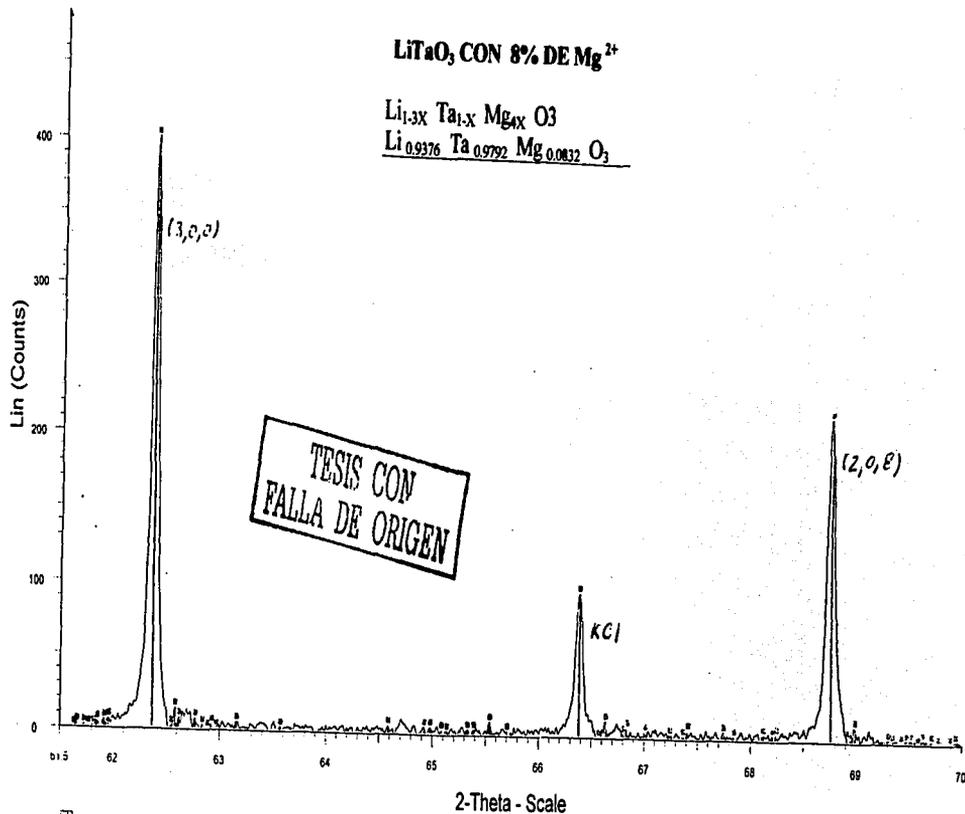
APENDICE 1

En base a los difractogramas obtenidos de cada una de las fases puras de LiTaO_3 y de los compuestos bifásicos, se observa que se obtuvieron las fases puras de LiTaO_3 , así como los compuestos bifásicos deseados.



63

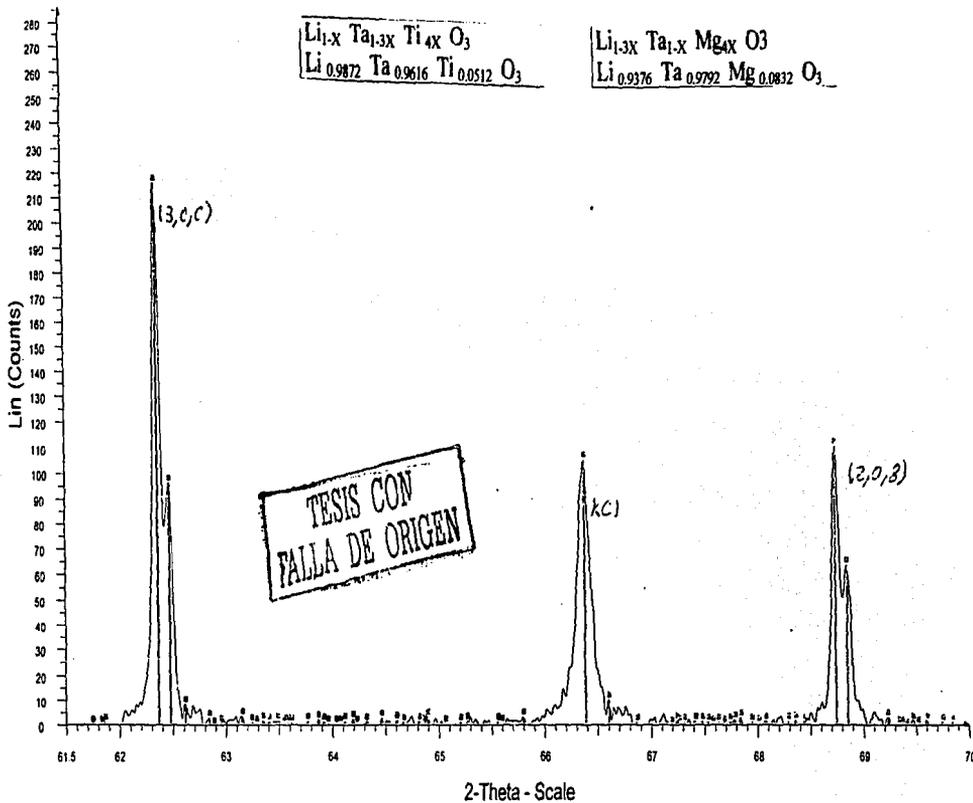
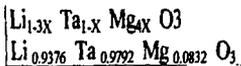
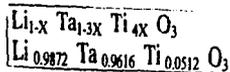
N-55kc3 - File: N-55kc3.RAW - Type: 2Th7h locked - Start: 61.467 ° - End: 69.968 ° - Step: 0.001 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 61.467 ° - Theta: 30.750 ° - Phi: 0.
 Operations: Displacement 0.073 | Smooth 0.014 | Smooth 0.012 | Strip kAlpha2 0.500 | Import
 DF - N-55kc3 - N-55kc3.dif - Y: 100.00 % - dx by: 1. - Wt: 1.5406 - 0 - Utc PDF 1.



40 N-mg8kd3 - File N-mg8kd3 RAW - Type 2Th/Th locked - Start: 61.481 ° - End: 69.982 ° - Step: 0.031 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 61.481 ° - Theta: 30.750 ° - Pt
 Operations: Displacement 0.042 | Background 0.000,1.000 | Smooth 0.018 | Smooth 0.007 | Smooth 0.007 | Strip kAlpha2 0.500 | Import

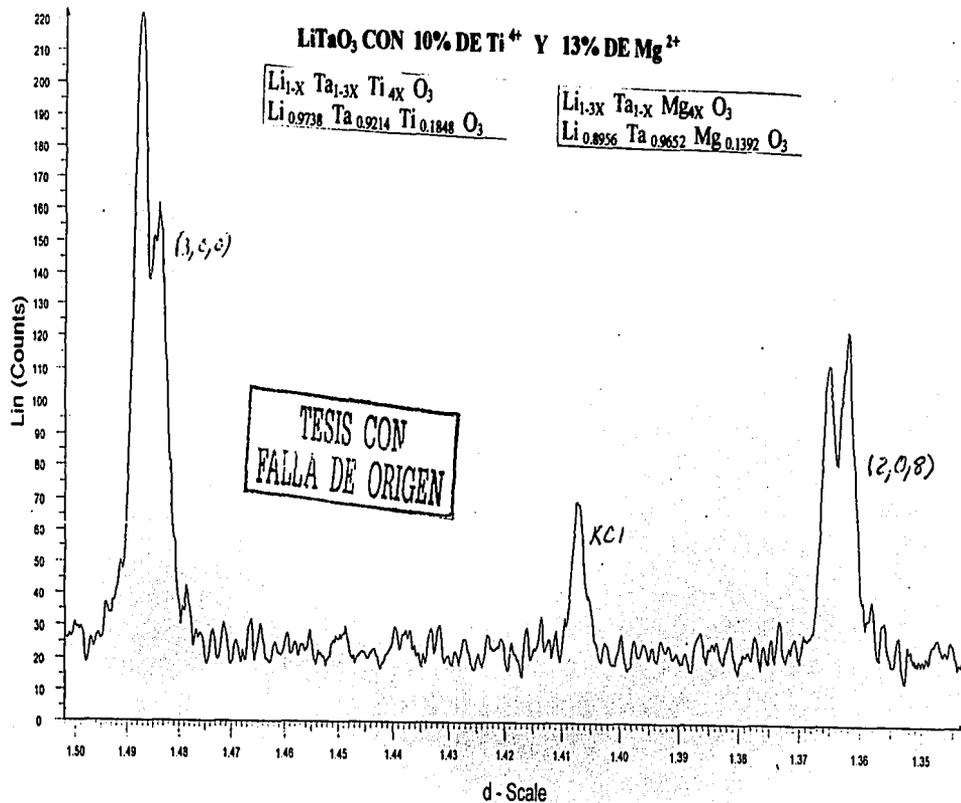
DIF - N-mg8kd3 - N-mg8kd3 dif - Y: 100.00 % - dx by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Ut: PDF 1. -

LiTaO₃ CON 5% DE Ti⁴⁺ Y 8% DE Mg²⁺

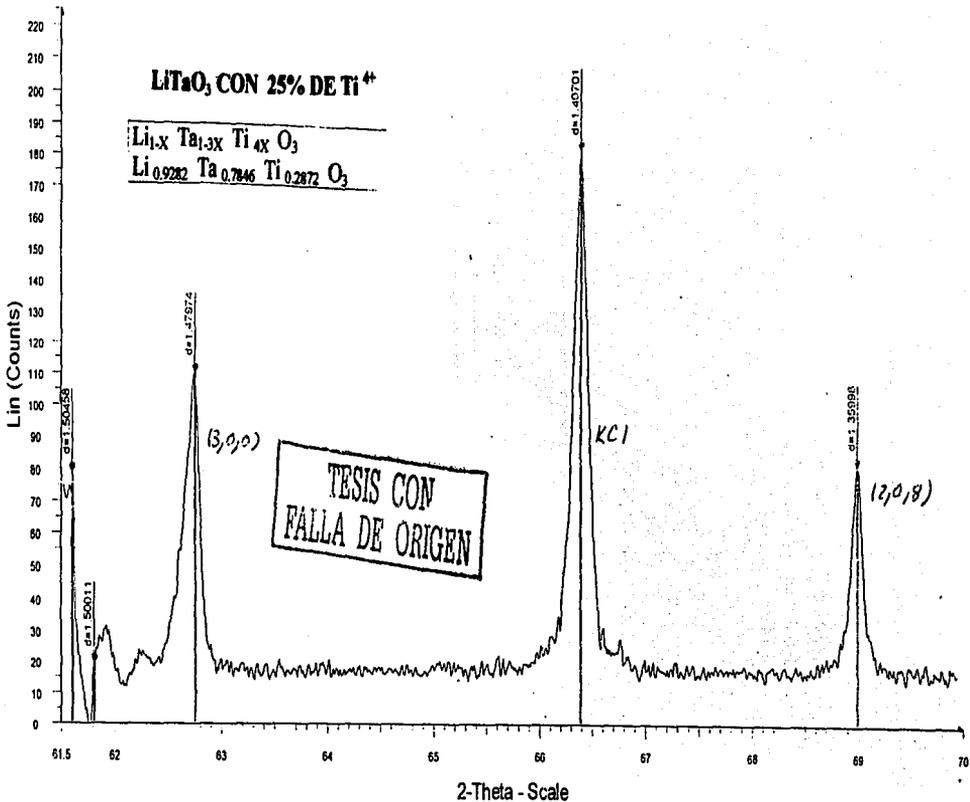


N-MGT158 KCL SLENTA - File: N-MGT158 KCL SLENTA RAW - Type: 2Th/Th locked - Start 61.453 ° - End: 69.955 ° - Step: 0.001 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 61
 Operations: Displacement 0.104 | Displacement 0.052 | Background 0.600,1.090 | Smooth 0.023 | Smooth 0.017 | Smooth 0.013 | Smooth 0.007 |

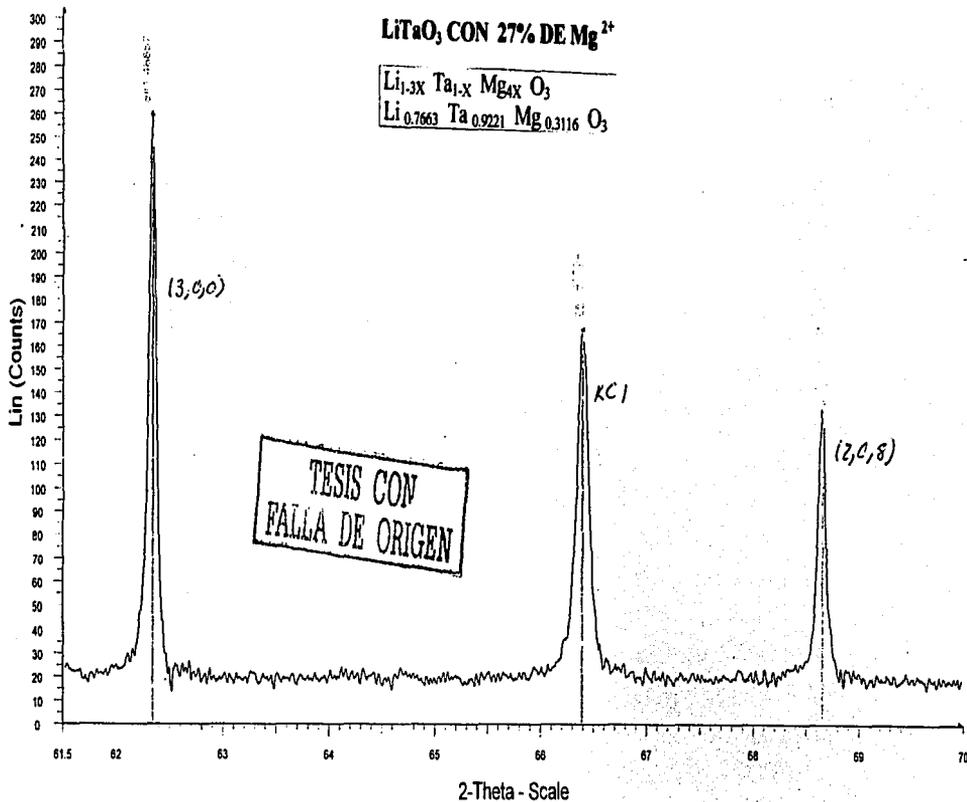
DIF - N-MGT158 KCL SLENTA - N-MGT158 KCL SLENTA dif - Y: 100.00 % - dx by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Mc PDF 1. -



C:\DIFFDAT1\1013se6270KC2.RAW - File: n-1013se6270KC2.RAW - Type: 2T\Th locked - Start: 61.700 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1.5 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s -
 Operations: Smooth 0.040 | Strip kAlpha2 0.000 | Strip kAlpha2 0.500 | Import



N-625% kcl3 - File: N-625% kcl3 RAW - Type: 2ThTh locked - Start: 61.439° - End: 69.942° - Step: 0.001° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 4 s - 2-Theta: 61.439° - Theta: 30.750°
 Operations: Displacement 0.135 | Smooth 0.022 | Smooth 0.007 | Strip kAlpha2 0.500 | Import
 DF - N-625% kcl3 - N-625% kcl3 dif - Y: 100.00 % - dx by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Uc PDF 1. -

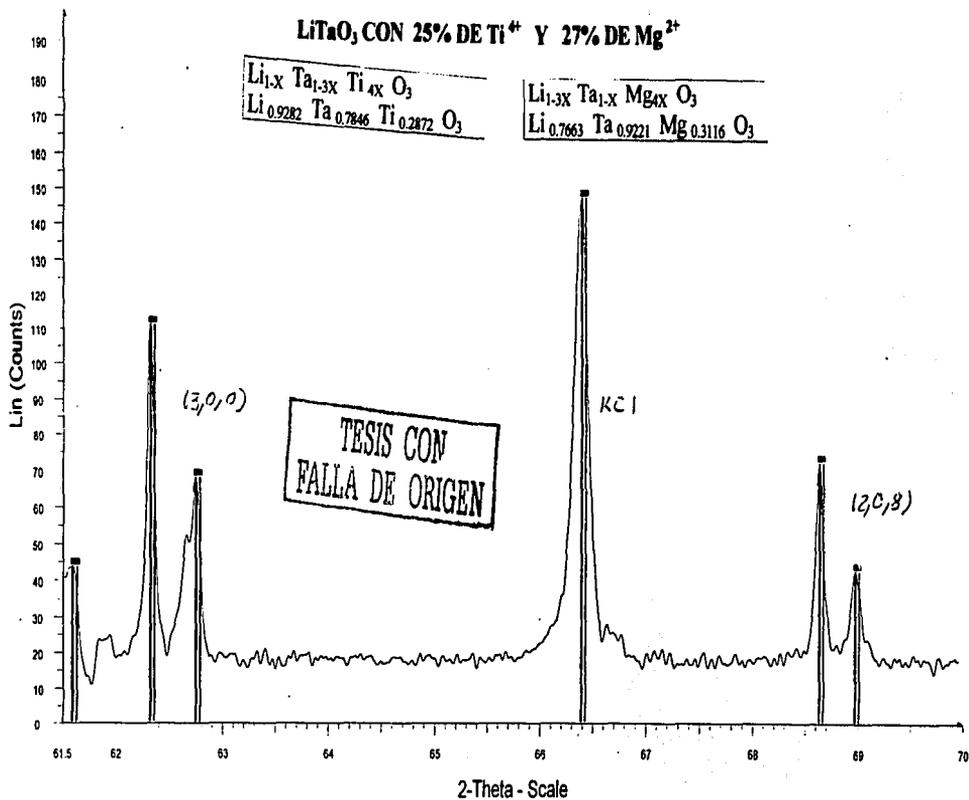


□ n-Ita627 lenta - File: n-Ita627 lenta RAW - Type: 2ThTh locked - Start: 61.466 ° - End: 69.987 ° - Step: 0.001 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 61.486 ° - Theta: 30.751

Operations: Displacement 0.031 | Smooth 0.022 | Strip kAlpha2 0.500 | Smooth 0.007 | Import

04-0587 (D) - Sylvite, syn - KCl - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Uic PDF 3.9 - S-Q 11.4 % -

□ DIF - n-Ita627 lenta - n-Ita627 lenta dif - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Uic PDF 1. - S-Q 88.6 % -



N:\img2527\enta3 - File: N:\img2527\enta3 RAW - T type: 2ThTh locked - Start: 61.462° - End: 69.964° - Stop: 0.001° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 61.462° - Theta
 Operations: Displacement 0.083 | Displacement 0.104 | Smooth 0.025 | Smooth 0.030 | Smooth 0.019 | Smooth 0.007 | Strip KAlpha2 0.500 | Imp
 DIF - N:\img2527\enta3 - N:\img2527\enta3 dif - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 1. - S-Q 50.0 % -
 DIF - N:\img2527\enta3 - N:\img2527\enta3 dif - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 1. - S-Q 50.0 % -

V.2.- PARÁMETROS DE RED

A continuación se reportan los valores obtenidos para los parámetros de red de cada fase.

SERIE DE COMPUESTOS DE Li_2O CON $\text{Mg}^{(2+)}$

FORMULA	% MOL DE Mg	X	P.M. (g/mol)	DISTANCIAS d(A)		PARAMETROS DE RED	
				3,0,0	2,0,0	a	c
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Mg}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.978}\text{Ta}_{0.022}\text{Mg}_{0.022}\text{O}_6$	8	0.0208	233.7125	1.4880	1.36407	5.154583	13.786444
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Mg}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.956}\text{Ta}_{0.044}\text{Mg}_{0.1992}\text{O}_6$	13	0.0348	232.2489	1.48807	1.36520	5.154825	13.805073
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Mg}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.763}\text{Ta}_{0.237}\text{Mg}_{0.3116}\text{O}_6$	27	0.0779	227.7426	1.48857	1.36594	5.156557	13.813868

SERIE DE COMPUESTOS DE Li_2O CON $\text{Ti}^{(4+)}$

FORMULA	% MOL DE Ti	X	P.M. (g/mol)	DISTANCIAS d(A)		PARAMETROS DE RED	
				3,0,0	2,0,0	a	c
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.972}\text{Ta}_{0.028}\text{Ti}_{0.0212}\text{O}_6$	5	0.0128	231.3014	1.48504	1.36208	5.144329	13.773891
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.9736}\text{Ta}_{0.0264}\text{Ti}_{0.1848}\text{O}_6$	10	0.0262	230.3309	1.48430	1.36201	5.141766	13.771081
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ $\text{Li}_{0.9232}\text{Ta}_{0.0768}\text{Ti}_{0.2872}\text{O}_6$	25	0.0718	210.1636	1.47974	1.35998	5.125969	13.766602

V.3.- DENSIDADES TEORICAS Y EXPERIMENTALES

En las siguientes tablas de datos, se reportan los valores de densidades teóricas y experimentales obtenidos.

SERIE DE COMPUESTOS DE LITIO CON Mg (2+)

FORMULA	% MOL DE Mg	VOLUMEN DE LA CELDA (Å)	DENSIDAD TEORICA (gr/cc)	DENSIDAD EXPERIMENTAL (gr/cc)
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Mg _{4x} O ₈ Li 0.57x Ta 0.57x Mg 0.002 O ₈	8	317.2175	7.3381	7.3914
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Mg _{6x} O ₈ Li 0.50x Ta 0.50x Mg 0.1392 O ₈	13	317.6760	7.2816	7.3142
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Mg _{8x} O ₈ Li 0.36x Ta 0.36x Mg 0.3116 O ₈	27	318.0920	7.1310	7.2065

SERIE DE COMPUESTOS DE LITIO CON TI (4+)

FORMULA	% MOL DE TI	VOLUMEN DE LA CELDA (Å)	DENSIDAD TEORICA (gr/cc)	DENSIDAD EXPERIMENTAL (gr/cc)
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Ti _{4x} O ₈ Li 0.57x Ta 0.57x Ti 0.0212 O ₈	5	315.6690	7.2980	7.3766
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Ti _{6x} O ₈ Li 0.37x Ta 0.37x Ti 0.1848 O ₈	10	315.2902	7.2761	7.3293
Li _{1.5x} Ta _{1.5x} Ti _{8x} O ₈ Li 0.22x Ta 0.22x Ti 0.2672 O ₈	25	313.2539	6.6822	6.7622

VI- ANALISIS DE RESULTADOS

De los resultados arrojados, podemos observar los siguientes aspectos importantes:

En base a los difractogramas obtenidos para las "fases puras" (soluciones sólidas de LiTaO_3 , con diferentes porcentajes de dopante Mg^{2+} ó Ti^{4+}) y los compuestos bifásicos para todas las series preparadas, podemos corroborar que no hubo difusión entre las fases al formar el compuesto bifásico, ya que se observan los dobletes esperados en los máximos de difracción con los índices de Miller (3,0,0) y (2,0,8), que fueron los utilizados como referencia para las determinaciones de parámetros de celda, correspondientes a la presencia de las dos fases puras en el compuesto bifásico, estos máximos de difracción se encuentran muy cercanos entre sí, por tratarse de fases isoestructurales, pero son claramente diferenciables una de la otra. Así mismo, en base al máximo de difracción del estándar interno utilizado (KCl), con el cual se corrigieron las posiciones de los máximos de difracción de los compuestos, se puede verificar que estos se mantienen en sus posiciones con respecto a los difractogramas de las "fases puras". Con lo anterior se confirma que no existió reacción entre las dos especies de la solución sólida y que se tienen los compuestos bifásicos deseados.

Por otra parte, de las determinaciones de parámetros de red y densidades, en ambos casos se aprecia, que estas propiedades, se ven claramente modificadas, con respecto a la cantidad de dopante que presenta cada serie de compuestos, es decir, comparando las diferentes composiciones de LiTaO_3 con Mg^{2+} y Ti^{4+} respectivamente, observamos que a mayor cantidad de dopante introducido, la densidad del compuesto disminuye, así como el peso molecular del mismo. Por otra parte, la cantidad de dopante modifica el volumen de la celda, y a su vez los parámetros de red, los cuales para el caso de la serie con Mg^{2+} , aumentan conforme aumenta el porcentaje de catión introducido, lo mismo ocurre con el volumen de la celda unitaria. En cambio, para la serie con Ti, al aumentar el porcentaje de éste, los

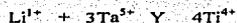
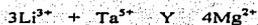
parámetros de red "a" y "c" disminuyen, al igual que el volumen de la celda unitaria. Lo anterior se observa claramente en los gráficos de densidad teórica y experimental VS % de dopante y de Volumen de la celda VS % de dopante (Anexo 1). Esta tendencia es relativamente fácil de entender tomando en cuenta el mecanismo de sustitución, donde se lleva a cabo la sustitución de átomos de Li^{1+} y Ta^{5+} , por átomos de Mg^{2+} y Ti^{4+} , los cuales son de menor tamaño y masa, lo cual repercute invariablemente en el tamaño de la celda unitaria del compuesto y en su densidad.

Otro aspecto importante a comentar, es que de acuerdo con los resultados teóricos y experimentales, podemos apreciar que la tendencia encontrada experimentalmente y comentada con anterioridad, corresponde a la indicada por los cálculos teóricos, es decir nuestros resultados pueden darse como válidos.

En relación a la Temperatura de Curie (T_c), podemos esperar del compuesto bibásico obtenido, que al estudiar el comportamiento de este material bifásico con respecto a la temperatura, se esperaría observar que un incremento de ésta, ocasionaría que una de las fases sufriera la transición ferroeléctrico-paraeléctrico, produciendo así una variación en la cantidad de carga que genera. Posteriormente, cuando disminuyera la temperatura, gran parte de la polarización se recuperaría debido al efecto de la segunda fase, ya que la temperatura de Curie de cada solución sólida de LiTaO_3 , depende fuertemente del catión que se introduce en su red. Para el caso de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mg^{2+} y Ti^{4+} , la Temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración de estos cationes en la solución sólida.

De acuerdo al diagrama de fases ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{MgO}$, (el cual es muy similar al del sistema $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2$), podemos observar que el límite de solubilidad para las soluciones

sólidas obtenidas se tiene alrededor del 45% de MgO ó TiO₂, y que este amplio intervalo es el que permite la formación de las soluciones sólidas de LiTaO₃ con estos cationes (pag. 20), de acuerdo con los siguientes mecanismos de sustitución estequiométricos:



En estudios de polvos policristalinos de soluciones sólidas de LiTaO₃ con Mg²⁺, el diagrama ternario LiO₂ : Ta₂O₅ : MgO, la dirección de la zona de la solución sólida parece dirigirse al compuesto "Mg₄Ta₂O₉", como se indicó con anterioridad, el mecanismo propuesto es el de la sustitución estequiométrica, esto es, 4Mg²⁺ sustituyen a 3Li¹⁺ y Ta⁵⁺. Se reporta el valor de la Temperatura de Curie para la solución sólida estequiométrica de LiTaO₃ con Mg²⁺, la cual es de T_c = 730° C.

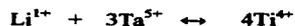
Para la solución sólida de LiTaO₃ con Ti⁴⁺, de igual manera que con los cationes divalentes, la zona de solubilidad en los diagramas ternarios de fases parece dirigirse al compuesto Li₂Ti₄O₉, con el correspondiente mecanismo de sustitución estequiométrico antes indicado. De la misma manera, la fase de las soluciones sólidas con el máximo límite de solubilidad se encuentra en la línea estequiométrica de la solución sólida de LiTaO₃, el valor reportado de la temperatura de Curie para la solución sólida con Ti⁴⁺ es de T_c = 340 °C.

VII.-CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, podemos concluir lo siguiente:

- Se obtuvieron los compuestos bifásicos esperados, manteniéndose en ellos los dos especímenes de la solución sólida de LiTaO_3 , dando origen así al material bifásico ferroeléctrico deseado.
- Se prepararon las soluciones sólidas y los bifásicos de LiTaO_3 , con los porcentajes indicados de cada catión (Mg^{2+} y Ti^{4+}), utilizando la síntesis por estado sólido, aprendiendo las ventajas y desventajas de este método de síntesis, que es el más utilizado en la obtención de materiales cerámicos.
- Utilizamos la técnica de difracción de Rayos-X por el método de polvos, para la identificación y caracterización de los compuestos puros. Así mismo, por medio de un estudio detallado con dicha técnica espectroscópica, utilizando KCl como estándar interno, comprobamos con los difractogramas obtenidos, que las fases de LiTaO_3 con Mg^{2+} y de LiTaO_3 con Ti^{4+} , se mantuvieron puras en el compuesto bifásico, es decir, no hubo difusión entre ellas.
- Por otra parte, observamos como la cantidad de dopante introducido en la red del LiTaO_3 , interviene considerablemente en el tiempo de reacción involucrado para la preparación de cada fase pura, aumentando el tiempo de reacción al aumentar el % de dopante introducido en la red, ya que la formación de la solución sólida es mas lenta al acercarnos al límite de solubilidad de la misma.
- Continuando con la influencia del % de dopante de cada compuesto, podemos concluir que éste es determinante en las propiedades del compuesto formado, como son la densidad y los parámetros de

celida, debido al mecanismo de sustitución de Li^{1+} y Ta^{5+} por Mg^{2+} y Ti^{4+} , según sea el caso. Lo anterior se ilustra en el Apéndice 2, donde se muestran los gráficos de densidades teóricas y experimentales VS % de dopante. El mecanismo de sustitución para la formación de las soluciones sólidas es el siguiente:



Es relativamente fácil de comprender el comportamiento mostrado en los gráficos, si tomamos en cuenta las diferencias de carga y masa de los cationes que se introducen en la red, con respecto a los átomos de Li^{1+} y Ta^{5+} que sustituyen.

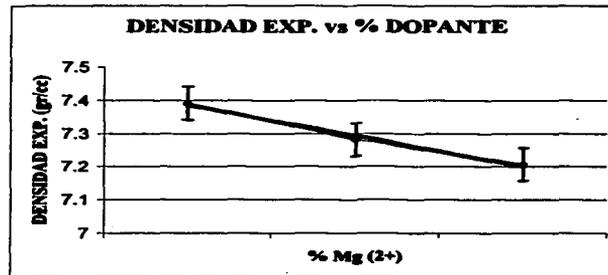
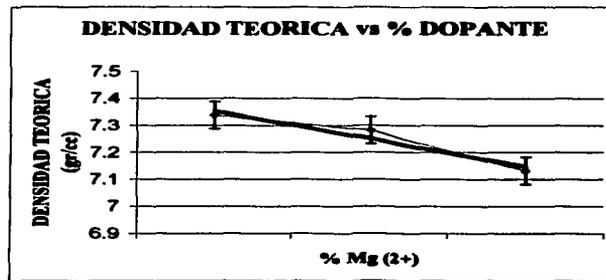
- En virtud de que nuestros resultados experimentales se asemejan considerablemente con los esperados teóricamente, podemos concluir que el presente trabajo experimental cumplió con los objetivos y alcances planteados.

- Indudablemente, futuros trabajos de continuidad al presente desarrollo, involucrarían estudios detallados de las propiedades eléctricas y magnéticas de este nuevo tipo de material cerámico bifásico, generando así un mayor campo de aplicaciones y usos para este material.

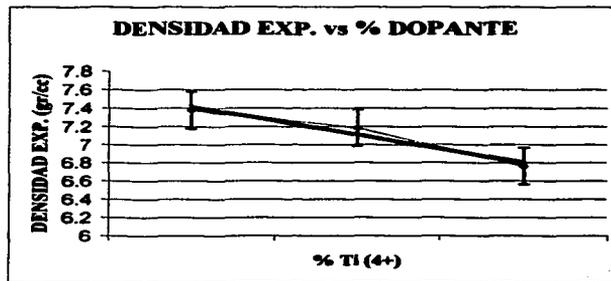
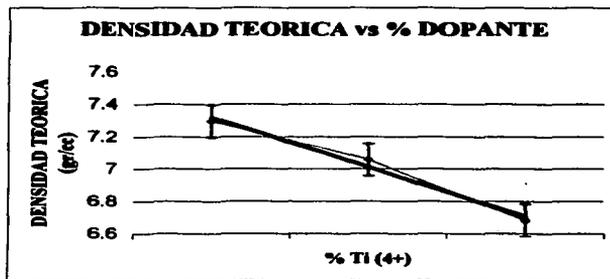
- La ciencia de materiales y la investigación de los mismos, avanza cada día a pasos agigantados, sin embargo, quedan muchos materiales y aplicaciones por desarrollar y descubrir, para lo cual es necesaria la formación de grupos de investigación interdisciplinarios, lo cual traerá consigo que este campo de estudio sea cada vez más importante para el desarrollo tecnológico de la humanidad.

VIII. APENDICE 2

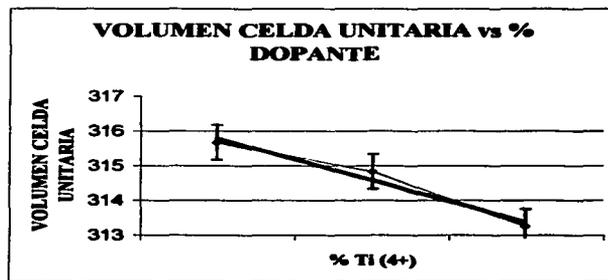
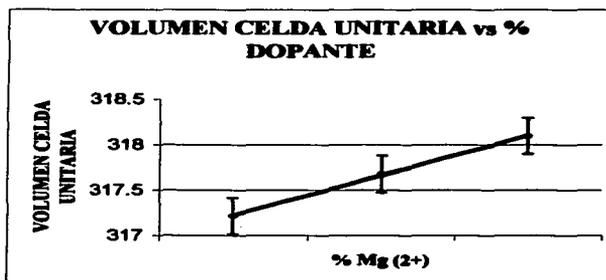
VIII.1.- GRAFICAS DE DENSIDAD TEORICA Y EXPERIMENTAL vs % DE DOPANTE (Mg^{2+}).



**VIII.2.- GRAFICAS DE DENSIDADES TEORICAS Y EXPERIMENTALES vs %
DE DOPANTE (Ti⁴⁺).**



VIII.3.- GRAFICAS DE VOLUMEN DE CELDA UNITARIA vs % DOPANTE



IX.- APENDICE 3

"TARJETA JCPDS PARA EL COMPUESTO Li_2O_3 "

29-0836

Wavelength= 1.540598

LiTaO3		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Lithium Tantalum Oxide											
		23.739	100	0	1	2	92.495	2	2	1	10
		32.865	40	1	0	4	94.724	2	1	3	7
		34.785	25	1	1	0	99.054	2	2	3	2
		39.277	4	0	0	6	100.116	2	1	2	11
Rad.: CuK α	λ : 1.540598	40.134	3	1	1	3	103.452	2	3	2	4
	Filter: Mono	42.570	14	2	0	2	104.532	2	4	1	0
	d-sp:	48.624	16	0	2	4					
Cut off:	Int.: Diffract.	53.480	20	1	1	6					
	l/cor.: 11.80	56.103	14	1	2	2					
Ref:	Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 14. 20 (1977)	57.402	6	0	1	8					
		61.170	11	2	1	4					
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R3c (161)	62.381	6	3	0	0					
a: 5.1530	b: c: 13.755	68.877	3	2	0	8					
	A: C: 2.6693	71.748	3	1	0	10					
α :	β : γ :	73.442	3	2	2	0					
	Z: 6	76.221	3	3	0	6					
Ref: Ibid.	mp:	78.436	4	3	1	2					
		79.528	4	1	2	8					
		82.267	2	0	2	10					
Dx: 7.430	Dm:	82.800	4	1	3	4					
	SS/FOM: F ₂₉ = 52(.0135 . 41)	84.441	1	0	0	12					
		86.608	3	2	2	6					
Li Nb O3 type. Silicon used as an internal stand. PSC: hR10. To		88.775	1	0	4	2					
replace 9-187. Mwt: 235.89. Volume[CD]: 316.31.											


 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 1.30

29-0836

Wavelength= 1.540598

LiTaO3	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Lithium Tantalum Oxide	3.745	100	0	1	2	1.0664	2	2	1	10
	2.723	40	1	0	4	1.0471	2	1	3	7
	2.577	25	1	1	0	1.0126	2	2	3	2
	2.292	4	0	0	6	1.0047	2	1	2	11
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Mono d-sp:	2.245	3	1	1	3	.9812	2	3	2	4
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.: 11.80	2.122	14	2	0	2	.97	2	4	1	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 14, 20 (1977)	1.871	16	0	2	4					
	1.712	20	1	1	6					
	1.638	14	1	2	2					
	1.604	6	0	1	8					
	1.5139	11	2	1	4					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R3c (161)	1.4874	6	3	0	0					
a: 5.1530 b: c: 13.755 A: C: 2.6693	1.3621	3	2	0	8					
α : β : γ : Z: 6 mp:	1.3145	3	1	0	10					
Ref: Ibid.	1.2883	3	2	2	0					
	1.2481	3	3	0	6					
	1.2183	4	3	1	2					
	1.2043	4	1	2	8					
Dx: 7.430 Dm: SS/FOM: F ₂₉ = 52(.0135, 41)	1.1710	2	0	2	10					
	1.1648	4	1	3	4					
	1.1463	1	0	0	12					
Li Nb O3 type. Silicon used as an internal stand. PSC: hR10. To replace 9-187. Mwt: 235.89. Volume[CD]: 316.31.	1.1231	3	2	2	6					
	1.1012	1	0	4	2					



1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

X.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Callister William, D.; "Materials Science and Engineering an Introduction". Ed. John Wiley and sons, USA (1991).
- 2.- Aguilar Sahagún Guillermo; "El hombre y los Materiales". Ed. Fondo de Cultura Económica S.A., México (1988).
- 3.- Villafuerte M.E., Valenzuela R., West A.R.; " Solid solutions of LiNbO_3 and LiTaO_3 with Mg_2+ and Ti_4+ ."; High Tech Ceramics, **21**, 1611-1615, 1987.
- 4.- Brophy Jene, H, Wulff, Rosse; "Fundamentos de Ciencia de Materiales". Ed. Limusa, México (1974).
- 5.- Torii Y., Sekiya T., Yamamoto T.: "Preparation and properties of LiTaO_3 -Based solid solutions with cation vacancies."; Mat. Res. Bull., **18**, 1569-1575, 1983
- 6.- P.W. Atkins; "Fisicoquímica". Ed. John Wiley and sons, México (1991).
- 7.- UNAM, Facultad de Química; "La Química en la Sociedad", Ed. Rafael Filez Flores, UNAM, 1994.
- 8.- Tarjetas JCPDS-ICDD, " LiTaO_3 ", No. 29-836", ICDD, U.S.A. (1991).
- 9.- Villafuerte Castrejón M.E., García J.A., Cisneros E., Valenzuela R, West A.R.; "Phase equilibria in the systems $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{LiNbO}_3$, $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{LiTaO}_3$ and $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{LiNbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ ". Br. Ceram. Trans. J.,**83**, 143-145, 1984.
- 10.-Garritz, Chamizo, Cruz; "Estructura Atómica". Ed. Addison Wesley, México (1986).
- 11.- Hobart Willard, L. Merrit, John Dean, Frank Settle; "Métodos Instrumentales de Análisis" Cía. Ed. Continental, México (1986).
- 12.- B.D. Cullity; "Elements of X-Ray Diffraction". Ed. Addison Wesley, U.S.A. (1967).
- 13.- 20.- Hanosta T., West A.R.; " The electrical properties of ferroelectrics LiTaO_3 and its solid solutions", J. Appl. Phys. **61**, 5, 286-5, 391, 1987.

- 14.- West, A.R., "Solid State Chemistry and Applications". Ed. John Wiley and sons, U.S.A. (1984).
- 15.- Keyser, Carl A.; "Ciencia de Materiales para Ingenieros". Ed. Limusa, México (1975).
- 16.- Ravez J., Von der MÜHL R.; "Crystallographic and dielectric properties of a new non-stoichiometric phase with a LiTaO₃- related structure.", Mat. Res. Bull., 15, 483-487, 1980.
- 17.- Gi-Tae J., Senegas J., Ravez J., Hagenmuller P.; "Magnesium and Zinc Cation Distributions and Correlations with Curie Temperature in some LiTaO₃-Based Ferroelectric Ceramics."; Journal of solid state chemistry, 68, 247-254, 1987..
- 18.- Ravez J., Hagenmuller P.; "Some new non-stoichiometric ferroelectric phases appearing close to LiTaO₃ in the ternary system Li₂O-Ta₂O₅-(TiO₂)₂."; Mat. Res. Bull, 16, 1099-1106, 1981.
- 19.- Elouadi B., Zriquil M., Ravez J., Hagenmuller P.; "Comparative study of crystallographic and ferroelectric properties of the non-stoichiometric LiNbO₃ type phases in the ternary diagrams Li₂O-M₂O₅ - (M' O₂)₂ (M= Nb, Ta; M'= Ti, Zr)" Ferroelectrics, 56, 21-24, 1984.
- 20.- K.K. Deb; " Investigation of the dielectric and thermal properties of sintered Li_{1-x}Ta_{1-3x}Ti_{4x}O₃ solid solution ceramics"; J. Mat. Res. 2 (5), 588-594, 1987.