



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTUDIOS EN EL DIAGRAMA DE FASES DEL  
SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**CÉSAR SHIMIZU DURÁN**



TUTOR: María A. Castellanos Román

AÑO: 2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
Vocal:	Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
Secretario:	Dr. Alfonso Huanosta Tera
Primer Suplente:	Dr. Lauro Bucio Galindo
Segundo Suplente:	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

### **SUSTENTANTE:**

Q. César Shimizu Durán

### **TUTORA:**

M. en C. María Asunción Castellanos Román

### **Sitio donde se desarrollo el tema:**

Laboratorio de Rayos-X, Posgrado Edificio B  
Departamento de Química Analítica. Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

## **Agradecimientos**

Al CONACYT por el apoyo económico recibido.

Al proyecto PAPIIT IN 116703

A los miembros del Jurado de esta tesis por los invaluable y acertados comentarios y correcciones que mejoraron este trabajo.

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera especialmente, por ser parte muy importante en el desarrollo de esta tesis.

A la Dr. Rosalía Castañeda, por la ayuda y asesoría brindada sobre la Técnica Fotoacústica.

Al Dr. José Reyes Gasga, por sus valiosos comentarios en relación a los resultados de la Microscopia Electrónica de este proyecto.

Al Dr. Jaime Santoyo Salazar, por las imágenes de Microscopia Electrónica presentadas en este trabajo.

*Los hombres han olvidado esta verdad... pero tú no debes olvidarla. Eres responsable  
para siempre de lo que has domesticado.*

*Antoine de Saint-Exupery*



# Índice

<b>Índice</b>	1
<b>RESUMEN</b>	2
<b>OBJETIVOS</b>	3
<b>INTRODUCCIÓN</b>	5
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	7
El Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	8
Síntesis Hidrotermal	9
Polimorfismo	
Estructura tipo perovkita $\text{ABO}_3$	10
Soluciones Sólidas	
Mecanismos de Solución Sólida. Cationes de Diferente Carga	11
Vacancias Catiónicas	
Aniones Intersticiales	12
Vacancias Aniónicas	
Cationes Intersticiales	
Doble Sustitución	
Requerimientos Adicionales para la Formación de la Solución Sólida	
Propiedades Eléctricas	
Materiales Dieléctricos	13
Ferroelectricidad	15
Teoría de Fotoacústica	17
Técnica de Fotoacústica	
Generación y Detección Fotoacústica	18
<b>ANTECEDENTES</b>	21
El óxido $\text{NaNbO}_3$	
Fase $\text{CaNb}_2\text{O}_6$	27
<b>REACTIVOS, MATERIAL y EQUIPO</b>	28
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	30
Síntesis del $\text{NaNbO}_3$	32
Reacción Química en Estado Sólido	
Modificación de la Síntesis Hidrotermal	33
Síntesis de la Solución Sólida $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$	
Difracción de Rayos-X	34
Espectroscopia de Impedancias	
Microscopia Electrónica de Transmisión	
Fotoacústica	35
Densidad	
<b>RESULTADOS y DISCUSIÓN</b>	36
Síntesis de $\text{NaNbO}_3$	37
Reacción Química en Estado Sólido	
Modificación de la Síntesis Hidrotermal	41
Síntesis de la Solución Sólida $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$	43
Difracción de Rayos-X	
Refinamiento por el Método de Rietveld	49
Densidad	56
Espectroscopia de Impedancias	58
Conductividad	67
Microscopia Electrónica de Transmisión	70
Microscopia de Fuerza Atómica	73
<b>CONCLUSIONES</b>	74
<b>APÉNDICE</b>	77
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	88

## Resumen

El Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  ha sido poco estudiado, motivo por el cual es de gran interés la investigación sobre este Diagrama de Fases Ternario. Son pocos los compuestos sintetizados en este sistema, de entre los más destacables se encuentran dos polimorfos del  $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ , ambos cristalizan en un sistema ortorrómbico con grupos espaciales  $\text{Immm}[1]$  y  $\text{Bb2}_1\text{m}[2]$ , del primero sugieren propiedades conductoras y del segundo propiedades ferroeléctricas. En la primera parte de este estudio se dan los fundamentos básicos, necesarios para comprender el desarrollo del trabajo. Desde el Diagrama de Fases del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  tal como se conoce hasta hoy día, hasta un poco acerca del método de síntesis utilizado y los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización más importantes.

En la sección de Antecedentes, se habla un poco acerca del diagrama de Fases Binario del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  debido a que el óxido  $\text{NaNbO}_3$  se encuentra en este sistema y es de gran importancia en este estudio. Gran parte de esta sección es una extensa investigación del óxido  $\text{NaNbO}_3$ ; la gran cantidad de polimorfos que presenta y la amplia variedad de propiedades físicas que se han estudiado hacen de él un material de gran importancia. También se habla acerca del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ya que es el óxido que se encuentra en el extremo opuesto del  $\text{NaNbO}_3$  en el Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  y con el cual se forma la solución sólida estudiada en este trabajo.

En el apartado de Procedimiento Experimental se muestra la estrategia utilizada para seleccionar la región a estudiar, ya que el tiempo de realización del proyecto es muy corto, solo fue posible analizar una pequeña porción del Diagrama de Fases Ternario. También se describe la metodología de síntesis utilizada, la cual, a simple vista no tiene mayor relevancia, sin embargo en este trabajo fue de gran importancia debido a que con ella se pudieron obtener materiales de tamaño nanométrico sin la necesidad de utilizar un equipo muy sofisticado.

Finalmente, en Resultados y Discusión, en base a la información recopilada del óxido  $\text{NaNbO}_3$ , se hace un breve análisis de los resultados de la síntesis utilizada para la obtención del óxido  $\text{NaNbO}_3$  y la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$  confirmando la cristalización de dichos compuestos en un sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Pbcm}$  por medio de las técnicas utilizadas para su caracterización: Difracción de Rayos-X por el método de polvos, Refinamiento por el Método de Rietveld, Espectroscopia de Impedancias, Técnica de Fotoacústica y Microscopia Electrónica de Transmisión, con la cuál, se confirmó la obtención de partículas de tamaño nanométrico.

De gran importancia en este proyecto, es el estudio de las propiedades eléctricas del nuevo óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , el cuál fue sintetizado en una etapa anterior a esta línea de investigación, y que en este trabajo se alcanza el objetivo previamente establecido: obtener un compuesto nuevo con una conductividad superior a sus análogos.



Objetivos

## Objetivos

---

### Objetivo general:

- Realizar estudios en el diagrama de fase del sistema **Na<sub>2</sub>O-CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**.

### Objetivos específicos:

- Explorar de manera exhaustiva la bibliografía relacionada con este sistema ternario para elaborar un primer diagrama descriptivo.
- Estudiar de manera experimental una porción del diagrama de fases del sistema **Na<sub>2</sub>O-CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, con el propósito de:
  - Investigar la formación de nuevos compuestos y/o de soluciones sólidas.
  - Investigar y estudiar las propiedades de conductividad eléctrica de las fases nuevas que se encuentren.
- Estudiar las propiedades de conductividad eléctrica del nuevo óxido **Na<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub>**, previamente sintetizado por el autor.



### Introducción

Cuando se desea estudiar una fase cristalina en profundidad, es necesario referirla a su diagrama de fases para poder conocer la amplitud de sus regiones de estabilidad por temperatura y composición. Existen diferentes óxidos de niobio que presentan propiedades tecnológicas importantes. En este trabajo se realizan estudios en un sistema no conocido: El Sistema Ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Como se verá a lo largo del estudio, son pocos los óxidos representativos de este sistema tan interesante. Muchos de los compuestos que contienen  $\text{Nb}^{5+}$  exhiben características muy destacadas, en especial el  $\text{NaNbO}_3$  el cual es un dieléctrico reconocido, y éste en solución sólida con  $\text{Li}^+$  multiplica ampliamente sus propiedades, puede ser por ejemplo piezoeléctrico [3]. El  $\text{LiNbO}_3$  tiene un caudal de propiedades muy variadas, entre ellas: piroeléctrico y conductor iónico. Adicionalmente, el  $\text{NaNbO}_3$ , tiene la peculiaridad de poseer una gran cantidad de polimorfos, se reconocen 16 reportados en bases de datos [4 y 5], característica que complica su identificación, en gran medida porque la diferencia es mínima entre uno y otro. También se encuentra el óxido  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , del cual se sabe presenta luminiscencia a temperatura ambiente, es un fósforo azul cuyos centros luminiscentes son los octaedros de  $\text{NbO}_6$ .

El rápido desarrollo de la ciencia y tecnología de nanomateriales ha generado una tremenda excitación y expectación en este campo, y es sujeto de intensos esfuerzos en la síntesis, montaje, fabricación y aplicaciones de estos materiales que son de gran importancia académica y práctica. Sin embargo, las síntesis frecuentemente conllevan procedimientos muy tediosos, condiciones drásticas de reacción o reactivos muy caros, y la pureza y rendimiento de los nanomateriales deseados no son los esperados.

De manera similar, la síntesis de niobatos cobra importancia debido al gran campo de aplicaciones tecnológicas que tiene este tipo de compuestos, se conocen muchos de ellos con diferente tipo de cationes, entre los más conocidos e importantes está el  $\text{NaNbO}_3$ ; no obstante, los métodos de síntesis comúnmente utilizados acarrear muchos problemas: pérdida de alguno de los elementos, la obtención de un compuesto de muy baja densidad en el cuerpo cerámico, etc. En el caso particular de los niobatos de sodio existe el problema de la pérdida del ion  $\text{Na}^+$  a altas temperaturas por los métodos cerámicos convencionales.

Las propiedades de los niobatos policristalinos dependen de factores tales como la microestructura y el tratamiento térmico, los cuales son fuertemente influenciados por el método de preparación. Se han desarrollado y optimizado para la preparación de materiales electrocerámicos una amplia variedad de métodos químicos para la síntesis de polvos que incluyen: el método del complejo amorfo [6], el método de flujo [7], la coprecipitación, procesos sol-gel, métodos de vía húmeda usando la síntesis hidrotermal [8] y el método del precursor polimérico, por citar algunos. Estas técnicas avanzadas de preparación son importantes ya que permiten la preparación de polvos monofásicos estequiométricos de gran área superficial específica. Estas características tienen un alto grado de influencia sobre el perfeccionamiento y la fiabilidad del comportamiento eléctrico y dieléctrico. En este sentido, el grado de densificación del cuerpo cerámico ejerce una influencia significativa en el comportamiento eléctrico al igual que los efectos de la porosidad.

Fundamentos Teóricos

---

## Fundamentos teóricos

### El Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

El diagrama de fases del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como tal no se encontró en las fuentes revisadas. La existencia de compuestos relacionados con este sistema se evidenció mediante una extensa revisión bibliográfica y en las bases de datos FIZ/NIST (Inorganic Crystal Structure Database V 1.3.3) 2005 [4] y ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data) 2003 [5], los resultados de esta búsqueda se condensaron en el siguiente diagrama ternario (Fig1.).

De los 20 óxidos representantes en el sistema, 10 pertenecen al sistema binario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 5 están sobre la línea binaria del  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ ; y los 5 últimos se encuentran dentro del diagrama ternario.

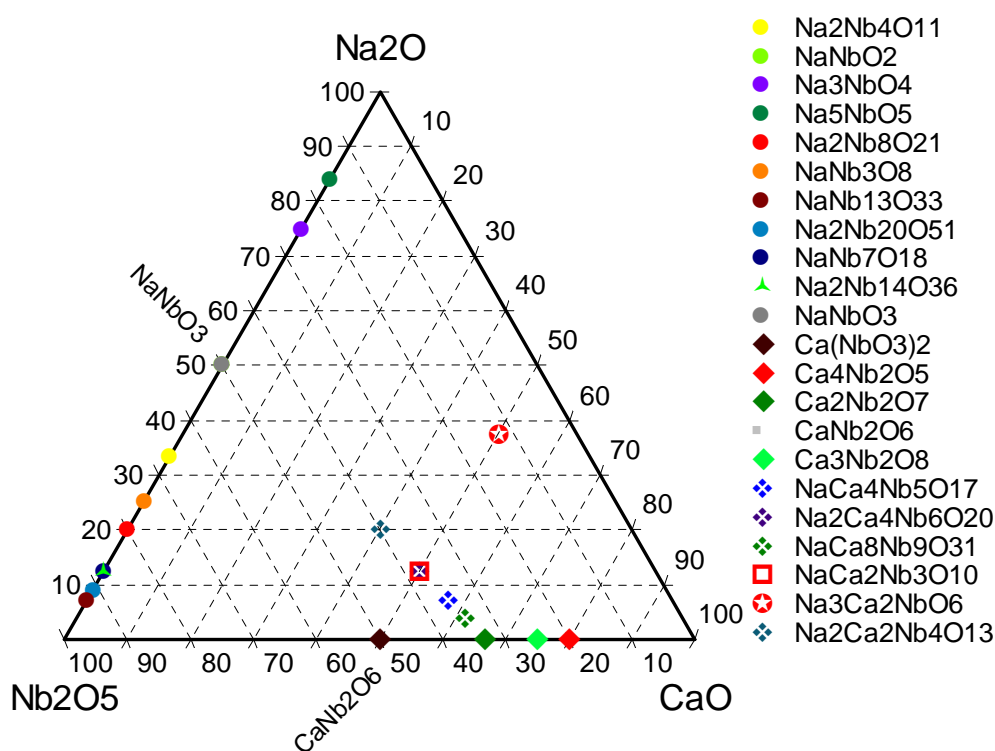


Fig1. Diagrama de Fases Ternario del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Para la elaboración del diagrama de fases, a partir de datos de la literatura, se tomaron en cuenta los óxidos sintetizados a temperaturas de aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ , a excepción del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , cuya temperatura de obtención es de  $1300^\circ\text{C}$ , el cual es representativo en nuestro estudio, debido a que se estudio la región aledaña a la línea  $\text{NaNbO}_3 - \text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Es de resaltar que para el sistema binario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$  no se encontró ningún compuesto en la literatura. Con los datos encontrados en las referencias es posible construir una línea de incompatibilidad que se forma de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  a  $\text{NaNbO}_3$  donde se localizan los óxidos  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ ,  $\text{NaCa}_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$ ,  $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ .

**Síntesis Hidrotermal.** El método explota la solubilidad de casi todas las sustancias inorgánicas en agua a temperaturas y presiones elevadas y la subsecuente cristalización del material disuelto en el fluido. El agua a elevadas temperaturas juega un papel esencial en la transformación del material precursor debido a que la presión de vapor es mucho mayor y la estructura del agua a elevadas temperaturas es diferente que a temperatura ambiente. Las propiedades de los reactivos, incluyendo su solubilidad y reactividad, también cambian a altas temperaturas. Los cambios mencionados anteriormente proporcionan más parámetros para producir diferentes nanopartículas y nanotubos de alta calidad, lo cual no es posible a bajas temperaturas. Durante la síntesis de nanocristales, parámetros tales como la presión de agua, la temperatura, el tiempo de reacción, y el sistema respectivo reactivos-productos puede ser diseñado para mantener una alta velocidad de nucleación simultánea y una buena distribución de tamaño de partícula. El disolvente no está limitado a agua, también se pueden utilizar otros disolventes tanto polares como no polares, como el benceno por ejemplo, y este proceso es mas apropiadamente llamado síntesis solvothermal para diferentes disolventes [9].

**Polimorfismo.** Un elemento o un compuesto es descrito como un polimorfo si forma dos o más fases cristalinas que difieren en su arreglo atómico. El polimorfismo tanto de elementos como de compuestos es la regla más que la excepción, y la química estructural de cualquier elemento o compuesto incluye la estructura de todos sus polimorfos tal como el de una molécula incluye las estructuras de sus isómeros. Las diferencias entre las estructuras de los polimorfos van desde la diferencia menor hasta el cambio que fije la orientación al azar (o rotación completa) de una molécula o ion complejo en la forma cristalina de alta temperatura de una sustancia, o las transiciones de fase  $\alpha$ - $\beta$ , o hasta diferencias especiales que implican una reconstrucción del cristal entero. En un principio, la única variable en estudio de los polimorfos fue la temperatura, y las sustancias eran *enantiotrópicas* si el cambio polimórfico tiene lugar a una temperatura de transición definida o *monotrópicas* si una forma es estable a todas las temperaturas bajo presión atmosférica. Posteriormente se demostró (Bridgman) que muchos elementos y compuestos sufren cambios estructurales cuando son sujetos a presión, los cambios fueron detectados como discontinuidades en las propiedades físicas tales como la resistividad y la compresibilidad. En algunos casos la estructura de alta presión puede ser retenida por enfriamiento en nitrógeno líquido y estudiada bajo presión atmosférica. Muchas fases de alta temperatura no se revierten a las fases de baja temperatura en el enfriamiento durante el cambio de temperaturas. Esta no-reversibilidad de los cambios polimórficos es presumiblemente debida al hecho de que las energías de activación asociadas con el proceso implican un rearrreglo radical -que puede ser muy grande- de los átomos, a pesar de las energías de red de los dos polimorfos involucrados [10].

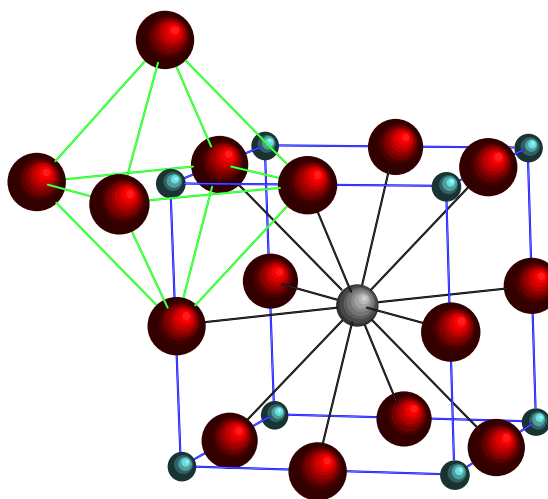


Fig2. Estructura tipo perovskita.

## Fundamentos Teóricos

---

Muchos compuestos  $ABO_3$  son polimórficos con muchas más de cuatro o cinco formas cristalinas, algunas de las cuales presentan únicamente pequeñas distorsiones de la forma más simétrica de la estructura tipo perovskita (Fig2.).

**Estructura tipo perovskita  $ABO_3$ .** Esta estructura es adoptada por unos cuantos haluros complejos y por muchos óxidos complejos. Estos últimos son muy numerosos debido a que, la posibilidad de satisfacer la suma de las cargas en A y B (+6) puede hacerse con las combinaciones de 1+5, 2+4, o 3+3, e incluso de maneras más complejas como en  $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$  donde  $B' = Sc$  o  $Fe$  y  $B'' = Nb$  o  $Ta$ , o  $La(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , donde  $B' = Ni, Mg, etc.$ , y  $B'' = Ru(IV)$  o  $Ir(IV)$ . La estructura tipo perovskita ideal, ilustrada en la Fig2, es cúbica, con A rodeada por 12 O y B por 6 O. Comparativamente, pocos compuestos tienen esta estructura cúbica ideal, muchos tienen ligeras variantes distorsionadas con baja simetría. Estas estructuras son de gran interés, ya que exhiben diversas propiedades dieléctricas y magnéticas. Por ejemplo, muchos compuestos conocidos son ferroeléctricos como el  $BaTiO_3$ , algunos son antiferroeléctricos como el  $PbZrO_3$  y  $NaNbO_3$ ; otros ferromagnéticos como  $LaCo_{0.2}Mn_{0.8}O_3$  y antiferromagnéticos en el caso de los óxidos  $GdFeO_3$  y  $LaFeO_3$ .

El óxido complejo  $BaTiO_3$  se destaca por tener cinco formas polimórficas cristalinas: romboedral, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, y hexagonal, de las cuales tres son ferroeléctricas. El  $KNbO_3$  muestra una estrecha relación con el  $BaTiO_3$ , al tener tres transiciones: tetragonal, ortorrómbica y romboedral. Mientras que el  $NaNbO_3$  muestra un comportamiento dieléctrico completamente diferente, sus transiciones de fase (a 350, 520 y 640°) son de una clase diferente a aquellas en el  $KNbO_3$  y  $BaTiO_3$ .

**Soluciones Sólidas.** Una solución sólida es una fase cristalina que puede tener una composición variable. Las soluciones sólidas simples pueden ser de dos tipos: *sustitucionales*, en donde el átomo o ion que va a ser introducido reemplaza a un átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped; *intersticiales*, las especies introducidas ocupan un sitio que está normalmente vacío en la estructura cristalina y los átomos o iones son desplazados. Comenzando con estos dos tipos básicos, se pueden derivar una variedad considerable de mecanismo de soluciones sólidas más complejas, por ejemplo, al tener tanto la sustitución como la formación de vacantes por la ocupación intersticial ocurriendo simultáneamente y/o introduciendo iones de diferente carga a aquellos en la estructura anfitriona.

Para la formación de una gama simple de soluciones *sólidas sustitucionales* hay ciertas exigencias que deben ser cumplidas. Primero, los iones que sustituyen el uno por el otro deben tener la misma carga, de no ser así, implica otros cambios estructurales, por ejemplo vacancias o intersticios, requeridos para mantener la electroneutralidad. Segundo, los iones que están reemplazando uno al otro deben tener un tamaño bastante similar, a partir de resultados experimentales, para soluciones sólidas en sistemas no metálicos la diferencia limitante en tamaño que es aceptable, parece ser algo mayor que un 15 % en el radio de los iones, aunque es difícil de cuantificar, debido a la dificultad de medir los radios de los iones mismos, y a que la formación de la solución sólida es muy dependiente de la temperatura.



## Fundamentos Teóricos

---

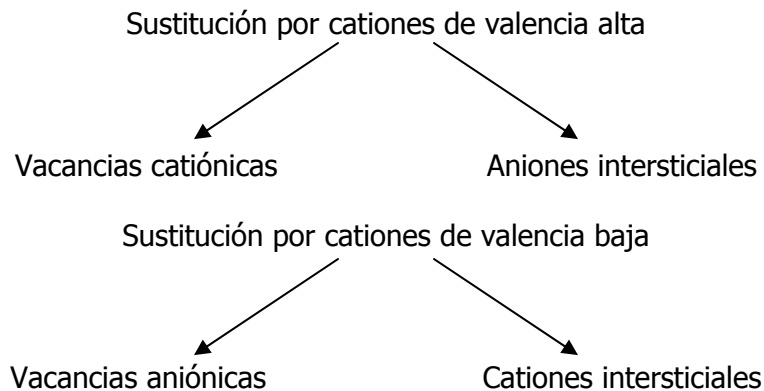
Tales variaciones respecto a la temperatura se explican termodinámicamente. Para que una solución sólida se forme y sea estable debe tener menor energía libre que la correspondiente a la mezcla de fases sin ninguna formación de solución sólida. La energía libre puede ser separada en sus componentes de entalpía y entropía según la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

El término entropía siempre favorece la formación de la solución sólida, al tener dos tipos de cationes distribuidos al azar sobre un conjunto de sitios en la estructura cristalina, su entropía es mayor que la correspondiente a la mezcla estequiométrica de las dos fases. La entalpía puede o no favorecer la formación de la solución sólida. Si la entalpía de formación es negativa, entonces la formación de la solución sólida es favorecida tanto por la entalpía como por la entropía, así se forma la solución sólida y es estable a todas las temperaturas. Si, en cambio, la entalpía de formación es positiva, entonces los efectos de la entalpía y la entropía son opuestos, en tales casos, la entalpía domina la energía libre a bajas temperaturas y no se forman soluciones sólidas extensas, con el incremento de la temperatura, el término  $T\Delta S$  incrementa en magnitud hasta una temperatura que compensa la entalpía positiva. Consecuentemente, las soluciones sólidas son favorecidas a altas temperaturas.

En el caso de la formación de *soluciones sólidas intersticiales*, un átomo pequeño ocupa los sitios intersticiales vacíos de la estructura anfitriona.

**Mecanismos de solución sólida. Cationes de diferente carga.** Existen cuatro posibilidades:



**Vacancias Cationicas.** Si el catión reemplazable de la estructura anfitriona tiene una carga menor que la del catión que lo está reemplazando, se requieren de cambios adicionales para preservar la electroneutralidad. Una forma es la creación de vacancias por el abandono de más cationes de la estructura anfitrión. Por ejemplo, un compuesto  $MX$  es capaz de disolver una pequeña cantidad de  $AX_2$  y el mecanismo de formación de solución sólida involucra el reemplazamiento de dos iones  $M^+$  por uno  $A^{2+}$ ; un sitio  $M^+$  se hace entonces vacante, la fórmula de la solución sólida es:  $M_{1-2x}A_xV_xX$ , en donde  $V$  representa una vacancia catiónica.

**Aniones intersticiales.** El otro mecanismo por el cual un catión de carga alta puede ser sustituido por uno de carga menor es la creación, al mismo tiempo, de aniones intersticiales, este mecanismo no es tan común como el que involucra las vacancias catiónicas, principalmente debido a que la mayoría de las estructuras no tienen sitios intersticiales lo suficientemente grandes para acomodar aniones extra.

**Vacancias aniónicas.** Si el ión reemplazable de la estructura anfitrón tiene una carga mayor que el de catión sustituido, el balance de carga puede ser mantenido ya sea por la creación de vacancias aniónicas o por la creación de cationes intersticiales. En los óxidos, por ejemplo, las vacancias aniónicas ocurren a manera de preservar el balance de carga, generando puestos vacantes de iones óxido.

**Cationes intersticiales.** En este mecanismo se deben crear cationes intersticiales al mismo tiempo que un catión de carga menor sustituye a uno de carga mayor. Mecanismos de este tipo son muy comunes, ocurren cuando la estructura anfitrón proporciona sitios intersticiales de tamaño adecuado para acomodar cationes extra.

**Doble sustitución.** En estos procesos, dos sustituciones tienen lugar simultáneamente. Por ejemplo, un ion  $M^{2+}$  puede ser reemplazado por uno  $A^{2+}$  al mismo tiempo que uno  $N^{4+}$  es reemplazado por un  $B^{4+}$  para dar soluciones sólidas de la forma:  $(M_{2-x}A_x)(N_{1-y}B_y)O_4$ .

**Requerimientos adicionales para la formación de soluciones sólidas.** Los factores que gobiernan si sí o no se forma una solución sólida se conocen sólo cualitativamente. Para un sistema dado, no es posible predecir si la solución sólida podría formarse o, si lo hace, cual es su extensión composicional y su mecanismo de formación, esto se determina experimentalmente. Restringiendo las soluciones sólidas a que existan solo bajo condiciones de equilibrio y representándolas bajo un diagrama de fases apropiado, tendremos sólo las soluciones sólidas que tengan la menor energía libre que cualquier otra fase o la reunión de fases con la misma composición global. Sin embargo, bajo condiciones de no equilibrio, es posible preparar soluciones sólidas que son mucho más extensas que aquellas bajo condiciones de equilibrio.

Existen limitaciones sobre los tamaños relativos de los iones en los mecanismos de solución sólida más complejos; además, las cargas de los iones que participan son a menudo diferentes una de la otra, claramente el balance de carga debe ser preservado, pero dentro de esta limitación a menos que las exigencias de tamaño sean encontradas, hay a menudo amplias posibilidades para introducir iones de diferente carga [11].

### **Propiedades eléctricas.**

Las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos son únicas, ya que es posible tener desde aislantes, semiconductores, dieléctricos, electrólitos sólidos hasta superconductores; a diferencia de los materiales metálicos y poliméricos, que en general son conductores o aislantes respectivamente. Los materiales cerámicos tienen la ventaja de que se pueden modular sus propiedades a través de la formación de soluciones sólidas. La riqueza de fenómenos eléctricos ocurre y encuentra una amplia variedad de usos. Los aspectos químicos de las propiedades eléctricas, están relacionados principalmente con la estructura cristalina.

**Materiales dieléctricos.** Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos, son capaces de soportar altos voltajes sin sufrir degradación mientras presentan conducción eléctrica. Pueden tener bajas pérdidas dieléctricas, en un campo eléctrico alternante, la pérdida de energía eléctrica, la cual aparece como calor, puede ser minimizada. La aplicación de una diferencia de potencial a través de un dieléctrico conduce a una polarización de carga dentro del material aunque no puede extenderse el movimiento de los iones o electrones por mucho tiempo. La polarización desaparece cuando el voltaje es removido. Los materiales ferroeléctricos son un tipo especial de dieléctricos en el cual éstos conservan una polarización residual después de que el campo eléctrico ha sido removido.

Las propiedades dieléctricas pueden ser definidas por el comportamiento del material en un capacitor de placas paralelas. Este es un par de placas conductoras, paralelas una a la otra y separadas una distancia  $d$ . Con vacío entre las placas, la capacitancia  $C_0$  se define como:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la *permitividad* en el vacío,  $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ , y  $A$  es el área de las placas. Ya que  $\epsilon_0$  es constante, la capacitancia depende sólo de las dimensiones del capacitor. Al aplicar una diferencia de potencial,  $V$ , entre las placas, una cantidad de carga,  $Q_0$ , es almacenada en el capacitor:

$$Q_0 = C_0 V \quad (3)$$

Si una sustancia dieléctrica es colocada entre las placas y se aplica la misma diferencia de potencial, la cantidad de carga almacenada se incrementa a  $Q_1$  y la capacitancia se incrementa a  $C_1$ . La constante dieléctrica o permitividad relativa  $\epsilon'$ , del dieléctrico está relacionado a este incremento en la capacitancia por:

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_0} \quad (4)$$

La magnitud de  $\epsilon'$  depende del grado de polarización o desplazamiento de carga que puede ocurrir en el material. Para la mayoría de los sólidos iónicos,  $\epsilon' = 5$  a  $10$ , para los materiales ferroeléctricos como el  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\epsilon' = 10^3$  a  $10^4$ . La polarizabilidad  $a$ , del dieléctrico está definida por:

$$p = aE \quad (5)$$

donde  $p$  es el momento dipolar inducido por el campo eléctrico local,  $E$ .

La polarizabilidad tiene cuatro posibles componentes y están dados por la suma:

$$a = a_e + a_i + a_d + a_s \quad (6)$$

## Fundamentos Teóricos

Los cuatro componentes son los siguientes:

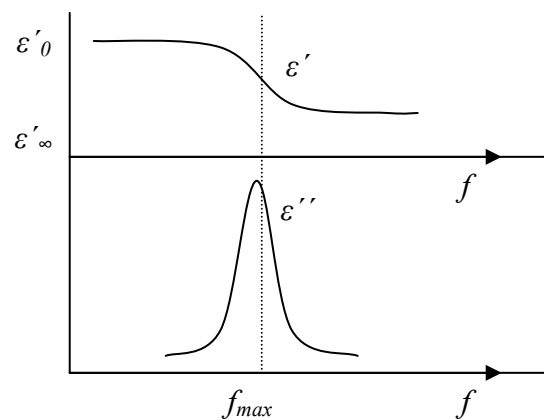
- Polarizabilidad electrónica,  $a_e$ , es causada por un ligero desplazamiento de la nube electrónica cargada negativamente en un átomo en relación con el núcleo cargado positivamente.
- Polarizabilidad iónica,  $a_i$ , proviene de un ligero desplazamiento o separación de aniones y cationes en el sólido.
- Polarizabilidad dipolar,  $a_d$ , surge en materiales que contienen dipolos eléctricos permanentes. Estos dipolos pueden cambiar su orientación y tienden a alinearse a si mismos con un campo eléctrico aplicado. Este efecto es usualmente muy dependiente de la temperatura ya que los dipolos pueden "congelarse" a temperaturas bajas.
- Polarizabilidad de carga espacial,  $a_s$ , ocurre en materiales que no son dieléctricos perfectos pero en los cuales alguna migración de carga grande puede ocurrir. Los cationes migran preferencialmente hacia los electrodos negativos por medio de defectos cristalinos como vacancias catiónicas; consecuentemente, una doble capa eléctrica aumenta en la intercara electrodo-muestra. Cuando tales efectos son apreciables, el material es mejor considerado como un conductor o electrólito sólido que un dieléctrico.

En los buenos materiales dieléctricos los cuales no contienen las contribuciones de  $a_s$  y  $a_d$  la permitividad de frecuencia restrictiva baja,  $\epsilon'_0$ , está compuesta principalmente de las polarizaciones  $a_i$  y  $a_e$ . Esta permitividad  $\epsilon'_0$  puede ser obtenida a partir de mediciones de puentes de capacitancia c.a. en los cuales el valor de la capacitancia es determinado con y sin la sustancia dieléctrica colocada entre los platos del capacitor o la celda.

Para información detallada acerca de los dieléctricos, las mediciones se realizan en un intervalo de frecuencias que cubren la audiodiferencia, radiofrecuencia y la región de microondas. Los resultados son representados como diagramas de permitividad compleja Cole-Cole o como el factor de pérdida dieléctrica  $\tan \delta$ . Consideremos la respuesta de un dieléctrico en un campo eléctrico alterno, si un campo electromagnético de frecuencia sinusoidal baja se aplica a través de un dieléctrico, todas las anteriores polarizaciones pueden ocurrir antes de que el campo sea invertido. Estos procesos de polarización actúan transmitiendo energía a través del dieléctrico y son equivalentes a una corriente alterna. A bajas frecuencias, la corriente c.a. conduce el campo electromagnético a  $90^\circ$  exactamente.

En las frecuencias a las cuales  $\delta$  es significativa, donde  $\epsilon'$  no es constante pero varía entre  $\epsilon'_0$  y  $\epsilon'_\infty$ , es útil representar la permitividad como un número complejo,  $\epsilon^*$  dado por:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (7)$$



**Fig3.** dependencia de la frecuencia de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$

$\epsilon'$  es la parte real de  $\epsilon^*$  y es equivalente a la medición de la constante dieléctrica;  $\epsilon''$  es el factor de pérdida y es medido de la conductancia o pérdida dieléctrica en el material; la  $\tan \delta$  esta dada por la relación  $\epsilon'' / \epsilon'$ . La variación de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  con la frecuencia se muestra en la Fig3.  $\epsilon''$  tiene una dependencia de frecuencia característica, pasando a través de un valor máximo a la frecuencia donde  $\epsilon'$  sufre su relación máxima de cambio con la frecuencia. La forma del pico de  $\epsilon''$  se llama pico de Debye, y es caracterizado por la fórmula:

$$\epsilon'' = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (8)$$

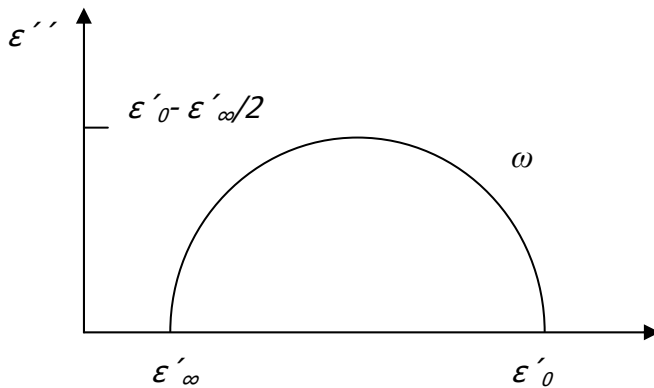


Fig4. Gráfica Cole-Cole para un dieléctrico.

donde  $\omega = 2\pi f$  y  $\tau$  es el tiempo de relajación característico o tiempo de decaimiento de la polarización iónica; el máximo del pico de  $\epsilon''$  ocurre cuando  $\omega\tau = 1$  (es decir  $\omega = \tau^{-1}$ ). Esto esta dado por  $\epsilon''_{max} = 1/2 (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$ .

Los resultados también pueden ser presentados como diagramas de plano complejo, conocidos como gráficas Cole-Cole, en las cuales  $\epsilon''$  se gráfica contra  $\epsilon'$  (Fig4). Note que  $\epsilon'$  esta dada por:

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (9)$$

Los resultados caen en un semicírculo y los valores de  $\epsilon'_0$  y  $\epsilon'_\infty$  se obtienen por la extrapolación de los datos al cortar el eje  $\epsilon'$ .

En la práctica, las gráficas Cole-Cole frecuentemente no son semi-círculos exactos, sino que están distorsionados por varios grados. De manera que, los picos en la pérdida dieléctrica, no son picos Debye simétricos ya que con frecuencia se ensanchan asimétricamente. Las aproximaciones tradicionales para describir tales distorsiones de los picos son consideradas como la superposición de un número apropiado de picos Debye individuales, los cuales ocurren a diferentes frecuencias. Esto introduce entonces el concepto de una distribución de tiempos de relajación [12].

**Ferroelectricidad.** Los materiales ferroeléctricos se distinguen de los dieléctricos ordinarios por sus permitividades extremadamente grandes y por la posibilidad de retener alguna polarización eléctrica residual después de que el voltaje aplicado ha sido quitado. Algunos materiales ferroeléctricos comunes se caracterizan por tener estructuras en las cuales un tipo de catión está presente, como el  $Ti^{4+}$  en el  $BaTiO_3$ , el cual puede sufrir un

## Fundamentos Teóricos

---

desplazamiento significativo (por ejemplo  $0.1 \text{ \AA}$ ) con respecto a sus vecinos aniónicos más cercanos en el octaedro de oxígenos que lo alberga. Este desplazamiento de carga da lugar a dipolos y altas constantes dieléctricas que son características de los ferroeléctricos. Uno de los polimorfos del  $\text{NaNbO}_3$  tiene la misma estructura tipo perovskita como la que presenta el  $\text{BaTiO}_3$ .

Esta estructura cúbica ideal, es estable por encima de los  $120^\circ\text{C}$  en el  $\text{BaTiO}_3$ , no posee momento dipolar neto ya que las cargas están simétricamente posicionadas, el material se comporta entonces como un dieléctrico normal, aunque con una muy alta constante dieléctrica. Por debajo de  $120^\circ\text{C}$  ocurre una distorsión estructural, los octaedros de  $\text{TiO}_6$  no son regulares debido a un desplazamiento del titanio fuera de la posición central y en la dirección de uno de los oxígenos. Esto da lugar a una polarización espontánea, si un desplazamiento paralelo similar ocurre en todos los octaedros de  $\text{TiO}_6$  de la estructura, que resulta en la polarización neta del sólido.

En el  $\text{BaTiO}_3$  ferroeléctrico, los octaedros individuales de  $\text{TiO}_6$  están polarizados todo el tiempo, el efecto de aplicar un campo eléctrico es persuadir a los dipolos individuales a alinearse con el campo. Cuando ocurre el completo alineamiento de todos los dipolos se alcanza la condición de saturación de polarización. Así se forman dominios dentro de la estructura porque los dipolos de  $\text{TiO}_6$  adyacentes tienden a alinearse paralelos uno al otro. Los dominios son de tamaño variable pero usualmente bastante grandes, a través de decenas o cientos de angstroms. Dentro de un mono-dominio, la polarización de los dipolos tiene una dirección cristalográfica común, la polarización neta de una pieza de material ferroeléctrico es el vector resultante de la polarización de los dominios individuales.

La aplicación de un campo eléctrico a través de un ferroeléctrico conduce a un cambio en la polarización neta. Esto puede surgir a partir de diversos procesos:

- a) La dirección de la polarización de los dominios puede cambiar, esto puede suceder si todos los dipolos dentro de un dominio cambian su orientación, es decir, que todos sean paralelos.
- b) La magnitud de  $P$  dentro de cada dominio puede incrementarse, especialmente si alguna aleatoriedad en la orientación dipolar está presente antes de que el campo sea aplicado.
- c) La migración de pared de dominio puede ocurrir de tal modo los dominios favorablemente orientados crecen en tamaño a expensas de los orientados desfavorablemente.

El estado ferroeléctrico es usualmente una condición a bajas temperaturas ya que el efecto de los movimientos térmicos a altas temperaturas es suficiente para estropear el desplazamiento común en octaedros adyacentes y destruir la estructura de los monodominios. La temperatura a la cual esta interrupción ocurre es la temperatura de Curie ferroeléctrica  $T_C$ . Encima de  $T_C$  el material es paraeléctrico (no-ferroeléctrico), aunque altas constantes dieléctricas pueden ocurrir encima de  $T_C$  pero ninguna polarización residual es conservada en la ausencia de un campo aplicado. Arriba de  $T_C$   $\epsilon'$  esta usualmente dada por la Ley de Curie-Weiss,  $\epsilon' = C/(T-\theta)$ , donde  $C$  es la constante de Curie y  $\theta$  es la temperatura de Curie-Weiss, usualmente  $T_C$  y  $\theta$  difieren solo unos pocos

## Fundamentos Teóricos

---

grados. La transición ferroeléctrica-paraeléctrica, a  $T_G$  es un ejemplo de una transición de fase orden-desorden. A altas temperaturas en la fase paraeléctrica, las distorsiones o inclinaciones de los poliedros, si es que ocurren todas son al azar.

Una condición necesaria para que un cristal exhiba polarización instantánea y sea ferroeléctrico es que su grupo espacial sea no-centrosimétrico. A menudo la simetría de la fase paraeléctrica estable encima de la  $T_C$  es centrosimétrica y la transición de ordenamiento que ocurre en el enfriamiento simplemente implica una disminución de simetría, es decir una transición de fase a un grupo espacial no centrosimétrico.

Se conocen cientos de materiales ferroeléctricos, incluyendo un gran número de óxidos que tienen estructuras tipo perovskitas distorsionadas (no cúbicas) estos contienen cationes que están muy cómodos en un ambiente octaédrico distorsionado -Ti, Nb, Ta- los enlaces asimétricos dentro de los octaedros  $MO_6$  dan lugar a la polarización espontánea y a un momento dipolo. No todas las perovskitas son ferroeléctricas, y esto puede correlacionarse con el radio iónico de los iones involucrados. En la estructura de  $BaTiO_3$ , la sustitución de los iones de  $Ba^{2+}$  más grandes que los iones  $Ca^{2+}$ , provocan una expansión de la celda unitaria, esto resulta en enlaces mayores Ti-O y permite a los iones más flexibilidad de movimiento dentro del octaedro  $TiO_6$ . Un tipo relacionado de polarización espontánea ocurre en materiales antiferroeléctricos, en los cuales, nuevamente se tienen dipolos individuales pero que generalmente se arreglan para ser antiparalelos a dipolos adyacentes, dando como resultado una polarización espontánea neta de cero. Arriba de la temperatura de Curie antiferroeléctrica, los materiales se revierten a un comportamiento paraeléctrico normal. Ejemplos de antiferroeléctricos son:  $PbZrO_3$  a  $233^\circ C$ ,  $NaNbO_3$  a  $638^\circ C$  y el  $NH_4H_2PO_4$  a  $-125^\circ C$ . Las características eléctricas de los antiferroeléctricos son muy diferentes a los ferroeléctricos. El estado antiferroeléctrico es no polar y no ocurre un ciclo de histéresis, aunque puede ocurrir un gran incremento en la permitividad cerca de  $T_C$ . Algunas veces, el arreglo antiparalelo de dipolos en el estado antiferroeléctrico es sólo marginalmente más estable que el arreglo paralelo en el estado ferroeléctrico y un pequeño cambio en las condiciones puede conducir a una transición de fase.

**Teoría de Fotoacústica.** En 1880 A.G. Bell descubrió el efecto fotoacústico cuando observó que al incidir luz de manera intermitente sobre un material absorbente, se produce un sonido audible. La fotoacústica puede ser definida como la generación de ondas acústicas en un medio que absorbe radiación en forma modulada.

Algunas técnicas utilizadas para el estudio de la interacción de la luz con la materia, son destructivas, situación que no ocurre con la técnica fotoacústica cuando se trabaja en el régimen termoelástico (esto es, pulsos láser de baja energía, que no producen desprendimiento del material o ablación). Con la técnica de fotoacústica se obtiene gran información acerca de una muestra y dado lo simple de su instrumentación se ha convertido en una herramienta poderosa para el estudio de diferentes procesos.

**Técnica de Fotoacústica.** La técnica fotoacústica puede medir los cambios sufridos por un material al ser sometido a un agente externo que cambia paulatinamente y que comúnmente se aplica a muestras que tienen una absorción óptica baja con pulsos de excitación lo suficiente mente cortos.

## Fundamentos Teóricos

---

Un haz de pulsos láser de infrarrojo (IR) son los pulsos de excitación enfocados de tal manera que al incidir sobre el material se genera un cilindro de diámetro igual al pulso de incidencia sobre el material. En este proceso la conversión rápida de energía absorbida en calor, es el parámetro clave del método.

La intensidad de la señal fotoacústica,  $PA$ , se expresa de la forma:

$$PA = K \frac{\beta}{\rho C_p} (1 - 10^{-A}) E_0 \quad (10)$$

donde  $E_0$  es la energía del pulso láser,  $K$  la constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y  $A$  la absorbancia del medio, todos ellos son parámetros controlados;  $\beta$  es el coeficiente de expansión volumétrica,  $\rho$  la densidad, y  $C_p$  el calor específico a presión constante, éstos son parámetros que presentan cambios y permiten detectar la variación de las señales fotoacústicas [13].

**Generación y detección fotoacústica.** La absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a diversos fenómenos como: fotoluminiscencia, reacciones químicas, fotoelectricidad y transferencia de energía, la técnica fotoacústica permite detectar los procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por la entrega de calor al medio. Existen diversas formas de explicar la generación de señales acústicas para estudiar éstos procesos, pero la más común y adecuada es la producción de una expansión termoelástica del medio, debido a una excitación luminosa pulsada o modulada.

Cuando en un medio incide radiación de determinada energía, éste puede absorber parte de la misma excitando a los átomos o moléculas que lo componen. Estas especies decaen mediante distintos mecanismos. Los procesos de desactivación no radiativos (desexcitación) que no dan lugar a reacciones químicas, generan calor en la región que ha sido excitada por la radiación incidente. Si esta excitación tiene carácter intermitente o periódico el calor produce variaciones de densidad en el medio, originando ondas de presión y por lo tanto, ondas acústicas que se propagan fuera de la fuente y que pueden ser detectadas mediante un transductor adecuado.

Cuando la excitación se realiza con láseres pulsados. La duración del pulso es generalmente menor a  $1 \mu\text{s}$  y la distancia de propagación acústica, durante el tiempo de excitación, es mucho menor que las dimensiones de la muestra. Entonces, en muchos casos, la forma del pulso acústico es independiente de las reflexiones en los contornos y la muestra puede tratarse como de dimensión infinita.

La detección puede ser de dos tipos: directa o indirecta. En la primera, el calor difundido por la muestra es absorbido por un medio gaseoso adyacente a la misma, generándose ondas acústicas en dicho gas, que se propagan hasta el detector, el cual es por lo general en éstos casos, un micrófono convencional. En la segunda, el detector se encuentra en contacto con la muestra, sin ninguna interfase adicional. Por lo general se emplean detectores piezoeléctricos cerámicos o películas de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes.



## Fundamentos Teóricos

---

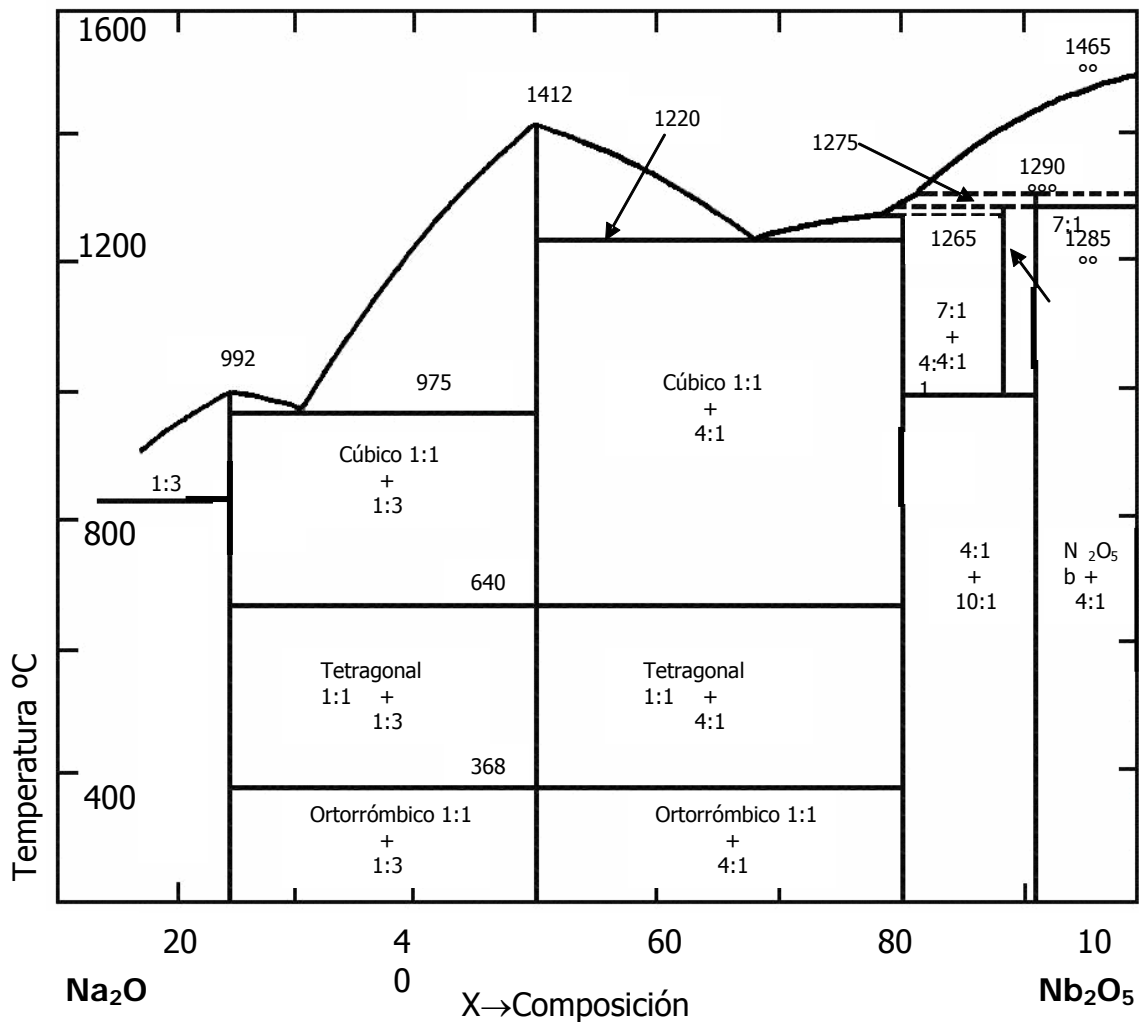
La generación y propagación de ondas acústicas dependen de las propiedades termoelásticas de la muestra. Del registro de la señal fotoacústica, se puede realizar un análisis no destructivo del sistema y obtener información sobre propiedades tales como velocidades acústicas, elasticidad, densidad, espesor, calor específico, coeficientes electrostrictivos, propiedades a altas presiones, discontinuidades del material, cristalinidad, transiciones de fase, etc. Hay cuatro clases generales de aplicaciones de la fotoacústica:

1. Espectroscopia fotoacústica. Se obtienen los espectros fotoacústicos de las muestras, se toma la amplitud máxima de las señales fotoacústicas para un determinado intervalo de longitudes de onda en excitación. El resultado es un espectro de excitación basado en la detección fotoacústica. Para muestras opacas es especialmente importante.
2. Procesos de desexcitación. Se estudia el decaimiento térmico como forma de obtener información de todo el proceso de relajación. Cuando un sistema absorbe energía, puede volver a su estado fundamental a través de tres caminos básicos: fotoluminiscencia, fotoquímica y calor.
3. Estudio de propiedades termoelásticas y otras propiedades de los materiales. La generación de ondas acústicas permite medir parámetros como la velocidad del sonido (con la cual se puede determinar una transición de fase), coeficientes de elasticidad, velocidad de difusión, temperatura, calor específico, etc.
4. Generación de movimientos mecánicos. Hay poco trabajo realizado en ésta área pero hay trabajos realizados en vibraciones estructurales y el movimiento de líquidos.

Antecedentes

**Antecedentes**

El sistema ternario  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ , motivo del presente trabajo, como tal no ha sido estudiado. Cabe hacer notar que en los sistemas binarios de los lados del triángulo, se encontró que el sistema  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  de manera formal es el mayormente estudiado; no así el sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  donde se encontraron cuatro óxidos, sin hacer referencia a ningún sistema binario y finalmente el sistema  $\text{NaO-CaO}$  donde no se localizó ninguna referencia para la existencia de compuestos. Durante la recopilación de información se obtuvo el diagrama de fases para el sistema  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  (Fig5) [15], dentro del cual se encuentra el  $\text{NaNbO}_3$  que se estudió en este proyecto. Cabe hacer notar que al analizar los diversos valores para las temperaturas de transición reportadas tanto en la bibliografía como en bases de datos, difieren un poco en algunos casos.



**Fig5.** Sistema  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ . La relación de compuestos está dada como moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  a moles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [15].

**El óxido  $\text{NaNbO}_3$ .** Las propiedades físicas del niobato de sodio han sido investigadas durante aproximadamente 50 años. En el intervalo de temperatura de 200-

## Antecedentes

1000 K seis transiciones de fase (TF) tienen lugar (a  $\approx$ 170, 635, 755, 795, 845 y 915 K). Estas transiciones están relacionadas con el cambio del ion central y la rotación (inclinación) de los octaedros de oxígeno. Las transiciones están acompañadas de cambios en las propiedades físicas: por ejemplo, de ferroeléctrico (FE) a antiferroeléctrico (AFE) a  $\approx$ 170K [16]. Tres transiciones de fases sucesivas fueron iniciadas por la rotación de solo los octaedros de oxígeno (TF tipo desplome –crumpling-) y otras fueron iniciadas también por el ordenamiento de los desplazamientos de los cationes a partir de los centros de los octaedros (TF, AFE y FE) [17].

Cúbico (Pm3m)

640°C→T2 Tetragonal (P4/mbm)

575°C→T1 Ortorrónico (Cmcm)

520°C→S Ortorrónico (Pnmm)

480°C→R Ortorrónico (Pmnm)

370°C→P Ortorrónico (Pbma)

-103°C→N Trigonal (R3c)

Se investigaron las diferentes fases del  $\text{NaNbO}_3$  reportadas en las bases de datos [4 y 5], encontrándose las siguientes:

**Tabla 1.** Diferentes polimorfos de  $\text{NaNbO}_3$  encontrados en la literatura hasta el mes de abril 2006.

Sistema Cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red						Z	volumen	Densidad
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$			
Monoclínico[18]	P12/m1	3.923	3.923	3.923	90	90.1	90	1	60.39	4.51
Trigonal[19]	R3cR	7.814			89.17			2	477.09	4.56
Ortorrónico[18]	Pmmm	3.931	3.931	3.931	90			1	60.75	4.48
Ortorrónico[20]	PmnmZ	8.771	10.16	3.784	90			2	337.2	4.23
Ortorrónico[21]	P21ma	5.569	7.790	5.518	90			4	239.38	4.55
Ortorrónico[22]	Bmmb	7.859	7.877	7.866	90			8	486.99	4.47
Ortorrónico[23]	Cmcm	5.559	5.559	7.876	90	89.9	90.0	8	486.95	4.47
Ortorrónico[24]	PnmmZ	7.860	7.855	7.860	90			8	485.4	4.48
Ortorrónico[24]	Cmcm	7.864	7.855	7.869	90			8	486.13	4.48
Ortorrónico[25]	Pbcm	5.506	5.566	15.52	90			8	475.63	4.58
Ortorrónico[26]	Pbma	5.567	15.515	5.502	90			8	475.39	4.58
Ortorrónico[27]	Pc21b	5.494	5.551	15.461	90			8	471.52	4.62
Ortorrónico[28]	P2221	5.504	5.568	15.52	90			8	475.63	4.58
Tetragonal[18]	P4mm	3.936		3.941	90			1	61.09	4.45
Tetragonal [23]	P4/mbm	5.563		3.942	90			2	122.06	4.46
Cúbico[29]	Pm-3m	3.906			90			1	59.59	4.57

En este punto es de resaltar que las diferencias a simple vista entre los patrones de difracción del  $\text{NaNbO}_3$ , son mínimas es decir, la distribución de las reflexiones y sus intensidades relativas, a excepción del polimorfo trigonal (R3cR) y el ortorrónico (PmnmZ), que tienen una apariencia completamente diferente, los demás en general prácticamente son idénticos, sólo con algunos detalles perceptibles entre algunos grupos espaciales, por ejemplo, dobletes, pequeños picos o un muy ligero corrimiento de los picos (Apéndice Gráficas B). Tal como se puede observar de la tabla, existe un mayor número de transiciones de fase que las seis estudiadas en el intervalo entre 200-1000 K antes mencionado.

## Antecedentes

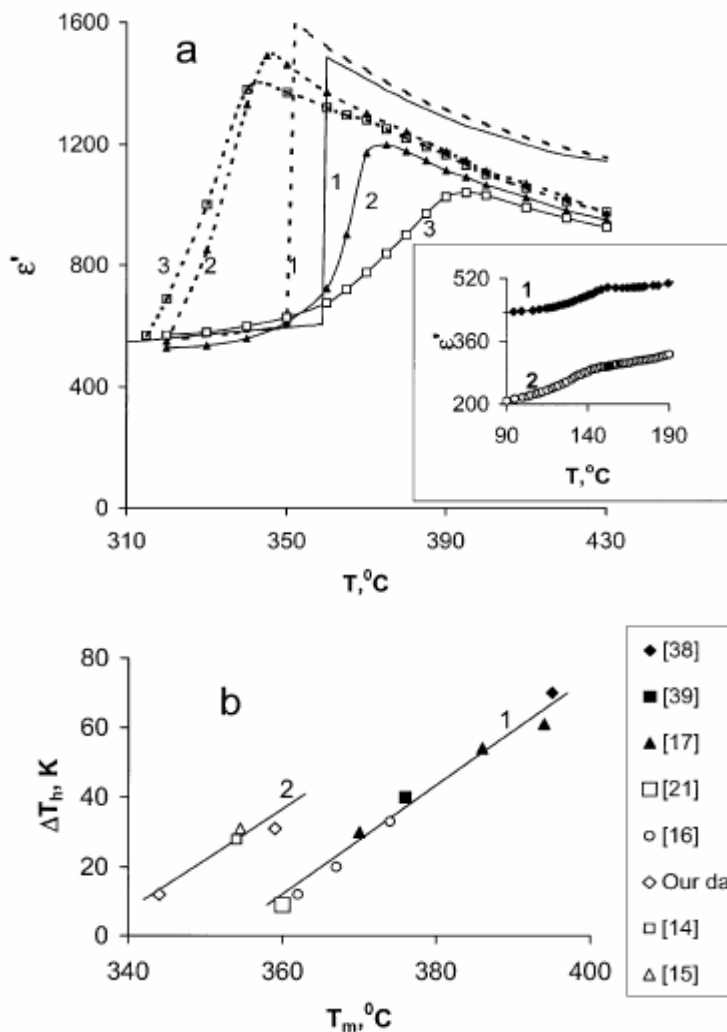
---

El  $\text{NaNbO}_3$  es un material dieléctrico con una estructura tipo perovskita, a temperatura ambiente tiene un sistema cristalino ortorrómbico y su grupo espacial es  $\text{Pbma}$ , muestra un comportamiento antiferroeléctrico con una temperatura de Curie de  $360^\circ\text{C}$ . En soluciones sólidas con  $\text{LiNbO}_3$  puede exhibir un comportamiento piezoeléctrico, ferroeléctrico, piroeléctrico y electro-óptico [30]. La homogeneidad química y microestructural de los niobatos de metales alcalinos afecta críticamente el comportamiento electro-óptico, es por lo que la síntesis de polvos cerámicos con buena estequiometría, homogeneidad y sinterabilidad son necesarios para el desarrollo de cerámicos de  $\text{NaNbO}_3$ . Los métodos de preparación tradicionales en estado sólido conducen a una pobre homogeneidad composicional, especialmente debido a la fácil volatilización del metal alcalino, ya que se requieren de altas temperaturas para la síntesis y el sinterizado. Las síntesis de polvos usando las técnicas en solución permiten un mejor mezclado de los elementos constituyentes y por lo tanto una mejor reactividad de la mezcla para obtener productos de pre-reacción a bajas temperaturas, y se pueden obtener polvos químicamente homogéneos con tamaños finos de partícula y alta reactividad, adecuados para la preparación de cerámicos densos con microestructura homogénea.

Como se puede apreciar, el  $\text{NaNbO}_3$  ha recibido una atención especial, siendo objeto de muchos estudios debido a su gran complejidad, tiene la capacidad de presentar transformaciones sucesivas de fase desde no-polar (NP) a antiferroeléctrica (AFE) y para finalmente alcanzar la fase ferroeléctrica (FE), se reporta que el acoplamiento entre AFE y FE esta asociado con defectos intrínsecos y que éstos son los responsables de las remarcadas características dieléctricas en el  $\text{NaNbO}_3$ . [31] y [32]

El  $\text{NaNbO}_3$  también es un material piezoeléctrico, Reznitchenko realizó un estudio preparando un cerámico con precursores activados mecánicamente. A temperatura ambiente el  $\text{NaNbO}_3$  es AFE, con simetría ortorrómbica de tipo P ( $\text{Pbma}$ ). Por encima y en la vecindad de la temperatura de Curie  $T_c \approx 370^\circ\text{C}$ , en los cristales de  $\text{NaNbO}_3$  y en los cerámicos, se puede observar una dispersión de la permitividad dieléctrica y por debajo de  $T_c$  se pueden observar los bucles dieléctricos de histéresis y un efecto piezoeléctrico (con un factor de acoplamiento electromecánico de grosor  $K \approx 0.28$  en el intervalo de temperatura de  $25-250^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, los estimados cuantitativos de los coeficientes piezoeléctricos y sus dependencias de temperatura no se tienen [17].

Reznitchenko realizó la síntesis de muestras de  $\text{NaNbO}_3$  tanto estequiométricas como no estequiométricas fórmula  $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ), y estudió sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas. Se realizaron dos lotes, en el número 1 se llevo a cabo una granulación de los polvos para darles fluidez, en el lote 2 no se hizo esto. El resultado de la granulación fue un incremento sustancial de la densidad de las muestras cerámicas. Los resultados por Difracción de Rayos-X para ambos lotes, estequiométricos y no estequiométricos, de  $\text{NaNbO}_3$  demuestran la obtención de muestras prácticamente "puras" con una estructura tipo perovskita hasta  $x < 0.1$ . La densidad de las muestras del lote 2 parece ser más alta que las del lote 1.



**Fig6.**

a) Dependencias  $\epsilon'(T)$  de un cristal de  $\text{NaNbO}_3$  por crecimiento de flujo (1), cerámico de  $\text{NaNbO}_3$  nominalmente estequiométrico (2) y cerámico no estequiométrico  $\text{Na}_{0.925}\text{NbO}_{2.625}$  (3) medidos en calentamiento (líneas sólidas) y en enfriamiento (líneas punteadas). El inserto muestra la anomalía  $\epsilon'(T)$  observada en la vecindad de 150 °C en los cristales de  $\text{NaNbO}_3$  (1) y los cerámicos (2). b) Correlación entre los  $\epsilon'(T)$  de temperatura máxima  $T_m$  medidos sobre el calentamiento y la temperatura de histéresis  $\epsilon'(T)$ ,  $\Delta T_h$  los valores para los cerámicos  $\text{NaNbO}_3$  (símbolos llenos) y monocristales (símbolos abiertos), (1) cristales crecidos usando  $\text{NaBO}_2$  y (2) cristales cerámicos crecidos usando  $\text{NaF}$  como fundente.

Las permitividades dieléctricas y los coeficientes de rigidez de los cerámicos de  $\text{NaNbO}_3$  estequiométricos incrementaron considerablemente con el incremento de la densidad, sin embargo, ésta no tuvo mucha influencia sobre las propiedades piezoeléctricas.

Por cerca de 50 años, la tan llamada transición de fase difusa (DPT por sus siglas en inglés Diffuse Phase Transition) permanece en la atención de la física de los ferroeléctricos (FE). Tanto los FE como los AFE se caracterizan por una permitividad difusa máxima dependiente de la frecuencia,  $\epsilon'$ . Debido a la fuerte dependencia de la frecuencia de ambos, el máximo valor  $\epsilon'_m$  y la temperatura  $T_m$  del pico  $\epsilon'(T)$ , los FE con DPT son frecuentemente referidos como relaxores. La difusión de transición de fase está asociada con una inhomogeneidad composicional conduciendo a la distribución de fases local sobre un extenso intervalo de temperatura. En el calentamiento a partir de la temperatura del Helio líquido, el  $\text{NaNbO}_3$  exhibe una serie de seis transiciones de fase a partir de la fase FE de baja temperatura N ( $R3C$ ) a la fase cúbica paraeléctrica (PE) de alta temperatura U ( $Pm3m$ ) a través de las diferentes fases AFE y FE de otras simetrías. Un máximo  $\epsilon'(T)$  es observado a 350-370 °C. Esto fue explicado como originado a partir de la transición de

## Antecedentes

---

fase entre dos fases AFE: P (*Pbma*) y R (*Pmnm*) (usando las notaciones de Megaw [X]). La transición de fase  $P \leftrightarrow R$  es de primer orden y se observa una histéresis térmica  $\Delta T_h$  de la curva  $\varepsilon'(T)$ .

A ambos lados de la curva  $\varepsilon'(T)$  una anomalía comparativamente pequeña  $\varepsilon'(T)$  es frecuentemente observada a temperaturas cerca de 150°C en monocristales y cerámicos de  $\text{NaNbO}_3$  (inserto en la Fig6a.)). Estudios muy precisos de Rayos-X muestran que esta anomalía está comúnmente relacionada a la transición de fase de segundo orden entre dos fases ortorrómbicas AFE [33]. Esta conclusión concuerda con los resultados de estudios de Raman [34].

Aunque se cree que el  $\text{NaNbO}_3$  es un AFE por encima de la temperatura ambiente, la fase FE puede ser muy fácilmente inducida por una cantidad pequeña de dopantes apropiados (por ejemplo Li o K) o por la aplicación de un campo eléctrico moderado. En el caso anterior del estado FE una vez inducido, permanece estable después de interrumpir la corriente a aproximadamente 280°C. Hay algunas evidencias de que tanto los defectos extrínsecos como las vacancias de sodio y oxígeno pueden ser las responsables de regiones de nanotamaño de la fase FE, observadas por TEM en cristales de  $\text{NaNbO}_3$  a temperatura ambiente y por arriba de ella según Raevsky [35].

También Raevsky ha realizado las mediciones dieléctricas en la región de microondas en la fase AFE de los cerámicos de  $\text{NaNbO}_3$ . En éste caso, los polvos de  $\text{NaNbO}_3$  fueron preparados utilizando la descomposición térmica de una sal precursora sintetizada por el método de evaporación de una solución. Las mediciones de alta frecuencia se realizaron en un intervalo de temperaturas de 100 a 450 K a frecuencias de 50 Hz a 2 GHz, y las mediciones de baja frecuencia de 1 KHz a 1 MHz a una temperatura de 15 a 870 K. La notable relajación dieléctrica se encontró dentro de la fase AFE y en la vecindad de la transición de fase FE-AFE. Tales procesos de relajación dieléctrica fueron asociados con relajaciones de nanoregiones polares con una fuerte característica tipo "relaxor". Adicionalmente estas medidas dieléctricas de microondas revelaron también una anomalía inesperada e inusual fuerza de relajación, la cual está relacionada a una interrupción del orden AFE inducida por una posible transición de fase AFE-AFE.

Para investigar la respuesta de permitividad eléctrica de materiales ferroeléctricos, se requieren frecuentemente medidas dieléctricas que cubren una amplia gama de frecuencia (dispersión dieléctrica). Las medidas de dispersión dieléctrica tanto en ferroeléctricos como en relaxores ferroeléctricos revelaron importantes relajaciones dieléctricas en la región de microondas. Se han intentado identificar los mecanismos responsables de tales relajaciones. Sin embargo, su origen exacto aún se debate. Por ejemplo, se propone que el origen principal del proceso de relajación en microondas de los ferroeléctricos normales está relacionado con la relajación de 90° de las paredes de dominio. Por otra parte, para los relaxores, el mecanismo de relajación ha sido atribuido a caídas o fluctuaciones de las fronteras de clústers polares [31].

De gran interés para Raevsky, son los estudios de las propiedades eléctricas de un niobato de sodio con estructura tipo perovskita realizados por espectroscopia de impedancias, en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y a partir de temperatura ambiente hasta los 1073 K, en un ciclo térmico. Tanto la capacitancia como la

## Antecedentes

---

conductividad exhibieron una anomalía alrededor de 600 K como una función de la temperatura y la frecuencia.

El  $\text{NaNbO}_3$  dopado con iones  $\text{Li}^+$  o  $\text{K}^+$  presenta ferroelectricidad a temperatura ambiente. En la literatura existen pocos estudios acerca de la conductividad y su correlación con el fenómeno de transición de fase de este material dieléctrico semiconductor, en forma policristalina. Investigaciones recientes demuestran una estrecha correlación entre las propiedades dieléctricas y las transiciones de fase en soluciones sólidas de niobatos de sodio. Sin embargo, a altas temperaturas, el análisis de las propiedades dieléctricas del niobato de sodio es sólo parcial, posiblemente debido a la alta magnitud de la pérdida dieléctrica. Asimismo existe la duda de si el mecanismo de conducción principal es del tipo de salto de polaron y ésta sea su característica intrínseca.

Hay que resaltar que por el método de obtención del cerámico en el estudio de Raevsky; compactación del polvo, sinterizado y deposición de electrodo, se obtienen cerámicos con una densidad del 95% de la densidad teórica ( $4.55 \text{ g/cm}^3$ ). Las mediciones eléctricas fueron realizadas en un intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con una señal aplicada de 500 mV. Las mediciones de c.a. se hicieron desde temperatura ambiente hasta 1073 K en un ciclo térmico (calentamiento y enfriamiento). Durante el ciclo de enfriamiento, ocurre un incremento de la polarizabilidad. Se encontró un incremento de la capacitancia entre la temperatura ambiente y un máximo a 673 K llamado pico de temperatura máxima ( $T_p$ ). Por arriba de 673 y hasta 1073 K, los valores de  $C$  disminuyen gradualmente con el incremento de temperatura. Durante el enfriamiento de 1073 a 873 K, la dependencia de temperatura de  $C$  con la frecuencia es idéntica a la registrada durante el ciclo de calentamiento. Entre 823 y 523 K, todos los valores de capacitancia son más altos que aquellos derivados durante el ciclo de calentamiento. Además de eso, el valor de  $T_p$  cambia por debajo de los 603 K durante el ciclo de enfriamiento.

Este efecto es perceptible en un extenso intervalo de temperaturas conduciendo al desarrollo de una histéresis termal. Tomando en consideración los ciclos de calentamiento y enfriamiento. El máximo en la curva de capacitancia es a la misma  $T_p$  a diferentes frecuencias y puede ser asignada a una transición de fase de primer orden a partir de un AFE de baja temperatura a una fase paraeléctrica. Ambos ciclos exhiben una dispersión de los valores de capacitancia a temperaturas por encima de los 823 K para frecuencias por debajo de  $10^4$  Hz y pueden ser asociadas con pérdidas dieléctricas, las cuáles pueden estar correlacionadas a la conducción.

A frecuencias por debajo de 50 kHz, la conductividad es ligeramente dependiente de la frecuencia y ninguna anomalía es detectada entre 1 y 10 kHz. Sin embargo, a altas frecuencias, un pico asimétrico se desarrolla como una función de la temperatura a  $f \geq 50$  kHz. Durante el ciclo de enfriamiento, los valores de conductividad c.a. se mejoran. Así, por arriba de 273 K, sólo la conducción localizada es detectada, la cual es compatible con la presencia de la estructura de baja simetría. A alta temperatura ( $>723$  K) y a dominios de baja frecuencia, se puede observar una meseta. Éste comportamiento es otra evidencia de que la conductividad c.d. es independiente de la frecuencia. Estos datos confirman un alto grado de pérdida por conducción a alta temperatura, la cual tiene una fuerte influencia sobre la permitividad dieléctrica. Esta característica es compatible con el desarrollo de un mecanismo de conducción deslocalizado o de localización bajo.

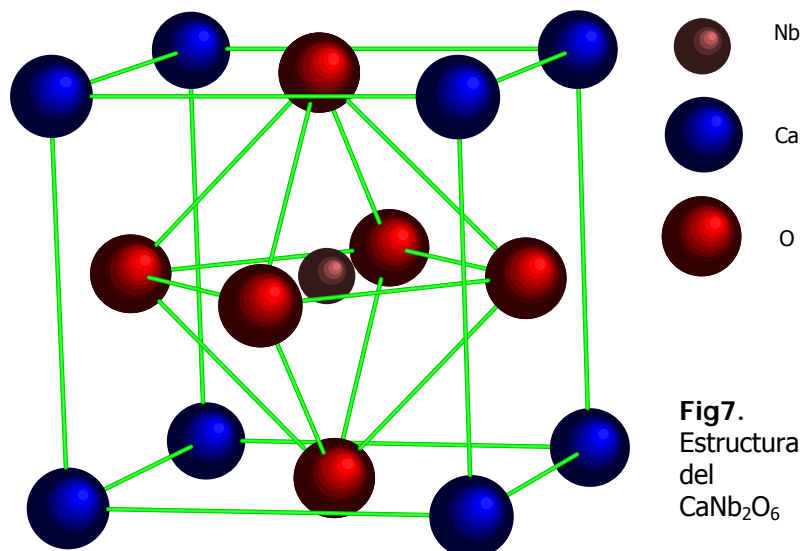


**Fase  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .** En el otro extremo de nuestro diagrama de fases en estudio, se encuentra el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , en la base de datos se encuentra que presenta una sola fase como  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  que pertenece a un sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Pbcn}$ , del cual se sabe que es un material luminiscente a temperatura ambiente [36]. Algunos otros metaniobatos tales como aquellos de Cd, Zn y Mg son también conocidos como luminiscentes a temperatura ambiente. El  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  es un fósforo azul autoactivado en el cual puede incorporarse  $\text{Eu}^{3+}$  en la red anfitriona produciendo un fósforo rojo. La banda de emisión del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  autoactivado se encontró a 464.5 nm y la banda de excitación mostró absorción a longitudes tan pequeñas como 147 nm, pero con una fuerte absorción que ocurre en el intervalo de 200 a 260 nm. Basados en esas características, se dice que la cromaticidad del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  esta dada por: los centros luminiscentes en este material que son los octaedros de  $\text{NbO}_6^{2-}$  rodeados por un cuboide irregular de iones Ca.

La estructura cristalina del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  consiste de átomos de calcio y niobio rodeados por átomos de oxígeno en un arreglo poliédrico tal como se muestra en la Fig7. Cada octaedro de niobio comparte dos aristas con el octaedro de niobio adyacente a lo largo del sólido. Un material luminiscente o fósforo es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética y radiación térmica. Sin embargo, la radiación electromagnética emitida por un fósforo que está en el intervalo del visible, también puede estar en otras regiones espectrales tales como el UV o el IR.

La luminiscencia puede clasificarse de acuerdo a los diferentes tipos de energía utilizada para excitar el fósforo:

- 1) Fotoluminiscencia: involucra la excitación por una radiación electromagnética que es usualmente radiación UV.
- 2) Catodoluminiscencia: es la excitación por un haz energético de electrones.
- 3) Electroluminiscencia: ocurre cuando la fuente de excitación es un voltaje eléctrico.
- 4) Triboluminiscencia: es producida por una energía mecánica tal como la molienda.
- 5) Luminiscencia de Rayos-X: cuando la excitación es por Rayos-X.
- 6) Quimiluminiscencia: cuando el material es excitado por la energía de una reacción química.



Reactivos, Material y Equipo

## Reactivos, Material y Equipo

Los reactivos, material y equipo utilizados en este trabajo se muestran a continuación en la siguiente tabla:

**Tabla 2.** Material utilizado

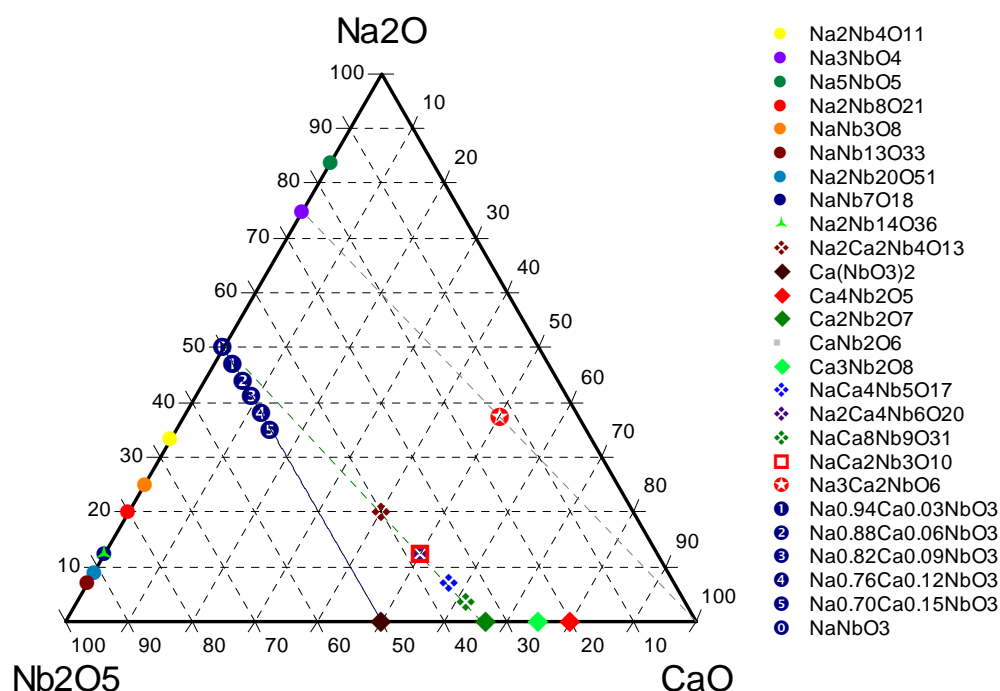
<b>Reactivos</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Aldrich, 99.9% pureza
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anhidro. Baker, 99.9% pureza
CaCO <sub>3</sub> . Merck, 99.9% pureza
NaOH
<b>Material</b>
Crisol de alúmina
Mortero de Ágata con pistilo
Espátula
Pinzas para crisol
Guantes de asbesto
Piseta
Lámina de oro
Pastilladora
Desecador
Vaso de precipitados de teflón
Centrifuga
Parrilla de agitación y calentamiento
Prensa OSYMA
Balanza analítica digital OERTLING NA164
Mufla LINDBERG
Horno LINDBERG
<b>Equipo</b>
Difracción de Rayos X: SIEMENS D5000
Microscopio de Transmisión: JEOL, JEM-1200EX
Microscopio de Fuerza Atómica
Analizador de Impedancias Hewlett Packard 4192
Láser Nd:YAG Modelo Surelite 1 de Continuum; Medidor de Energía Energy Ratiometer RJ-7620 of Laser Precision Corp.; Osciloscopio Tektronix TDS 540; sensor Piezoeléctrico PZT.

Procedimiento Experimental

## Procedimiento Experimental

Parte fundamental de este proyecto es la síntesis y caracterización de nuevos materiales dentro del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Un nuevo compuesto ya sintetizado pero del cual no se habían presentado estudios de sus propiedades físicas es el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , cuya obtención y caracterización estructural se reporta extensamente en [37] por lo cual no se discutirá aquí su síntesis, sino que únicamente se estudiarán sus propiedades eléctricas.

Primero se comprobó la formación del  $\text{NaNbO}_3$  sintetizándolo por el método tradicional cerámico por medio de la reacción química en estado sólido. Se encontró la formación de una nueva solución sólida. Sin embargo, debido a las dificultades en la preparación tanto del  $\text{NaNbO}_3$  como de la solución sólida, se buscó una ruta alternativa de síntesis que permitiera obtener productos de mayor homogeneidad y para poder realizar mediciones de las propiedades físicas con mayor precisión. El  $\text{NaNbO}_3$  es un óxido bastante conocido, no obstante, el método de preparación utilizado en esta ocasión es novedoso, razón por la que se describirá brevemente a continuación, así como de la nueva solución sólida que forma al adicionarse el ión  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Fig8.** Diagrama de Fases Ternario del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  con el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  y el  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida debidamente ubicados.

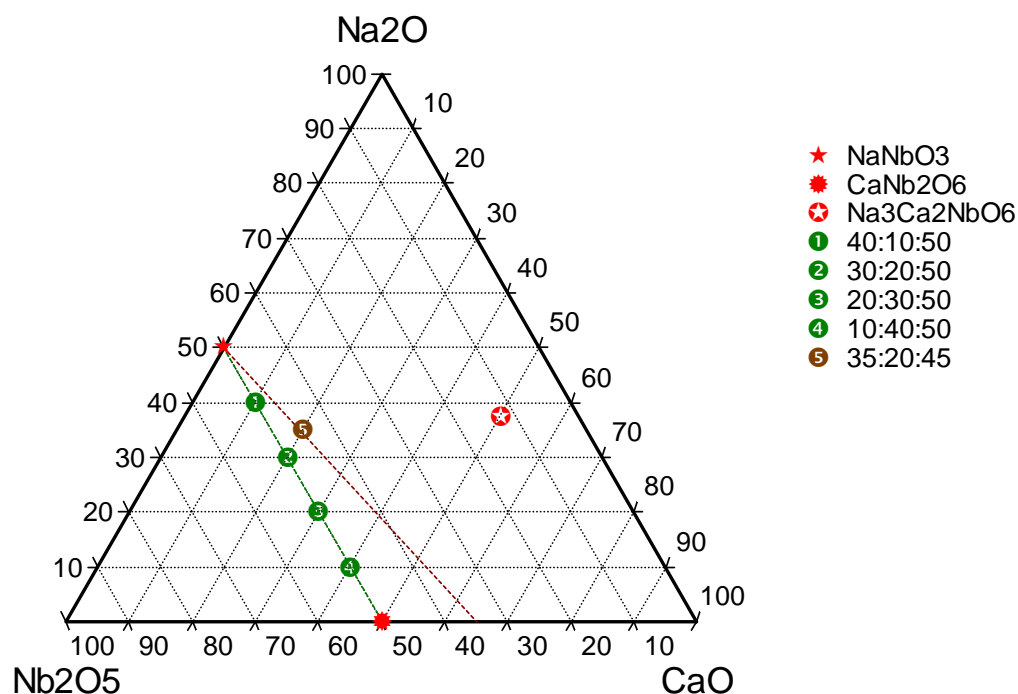
Tanto el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , como el  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.03 \leq x \leq 0.15$  son representados en el diagrama de fases ternario (Fig8.) construido con la información obtenida de los compuestos ya conocidos junto con los

## Procedimiento Experimental

nuevos compuestos debidamente ubicados. Cabe mencionar en este punto que si se buscan óxidos en la literatura que contengan Na, Ca y Nb en cualquier proporción, se encontrarán algunos más de los que aquí se presentan (Apéndice referencias); no se muestran todos debido a que se seleccionaron aquellos que cumplieran los requisitos para pertenecer a este sistema, los cuales son la temperatura de síntesis de aproximadamente 800°C y que el estado de oxidación del Nb sea de 5+. Aparentemente existe una línea de incompatibilidad que va del  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  al  $\text{NaNbO}_3$ . En la Fig8. se integran los datos de los óxidos recopilados de la literatura para una temperatura de ~800-1100°C y los datos de las composiciones elaboradas en este trabajo, correspondientes a la región de la nueva solución sólida.

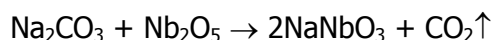
### Síntesis del $\text{NaNbO}_3$

**Reacción Química en Estado Sólido.** Se sintetizaron las composiciones pertenecientes al sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se indican en el diagrama de la Fig9.:



**Fig9.** Diagrama de Fases Ternario del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  representando los 5 puntos estratégicos sintetizados junto con el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ .

La obtención del  $\text{NaNbO}_3$  por el método tradicional cerámico se da de acuerdo a la siguiente reacción:



Del mismo modo se realizó la síntesis de 5 puntos estratégicos (Tabla 3) para explorar una pequeña región del diagrama, en especial una probable línea de compatibilidad que va del  $\text{NaNbO}_3$  al  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y un punto extra en la aparente línea de compatibilidad que va del  $\text{NaNbO}_3$  al  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

## Procedimiento Experimental

**Tabla 3.** Composición % en mol de Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO de los 5 puntos estratégicos.

Composición % en mol Na <sub>2</sub> O- CaO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Temperatura de síntesis (°C)
40:10:50	550
30:20:50	550
20:30:50	550
10:40:50	550
35:20:45	550

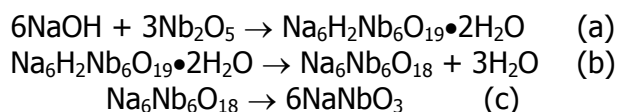
La síntesis del Na<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> ya descrita en [37] se reproduce a continuación:



Todos los puntos mencionados anteriormente se identifican claramente en la Fig9., tanto el NaNbO<sub>3</sub> como el Na<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> señalados con una estrella y una estrella dentro de un círculo respectivamente, y las diversas composiciones sobre la línea de incompatibilidad y el punto sobre la línea de compatibilidad se numeran del 1 al 5 respectivamente.

En todos los casos, se mezclaron en un mortero de ágata el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el CaCO<sub>3</sub> en proporciones estequiométricas según el caso utilizando acetona como vehículo. La mezcla se comprimió con una pastilladora para formar una pastilla, en todos los casos se sometieron las muestras a un tratamiento térmico a un intervalo de temperatura de 730-760°C durante un día, posteriormente, se muelen y comprimen de nuevo las pastillas y se llevan a una temperatura de 800°C durante dos días.

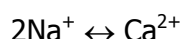
**Modificación de la Síntesis Hidrotermal.** La síntesis del NaNbO<sub>3</sub> y de sus soluciones sólidas se llevó a cabo mediante una modificación de una síntesis hidrotermal [38], la cual consistió en hacer reaccionar una solución de 100 mL de NaOH 10 M con 10 g de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante 48 horas en un vaso de precipitados de teflón con la ayuda de un agitador magnético a 93°C (a). Una vez transcurrido el tiempo de agitación, el producto obtenido se lava en reiteradas ocasiones con 2 L de agua destilada con la ayuda de un equipo de centrifugación a 2500 rpm; el sólido obtenido se comprime en forma de pastilla y dentro de un crisol de alúmina se lleva a una temperatura de 110°C durante 24 horas (b) y posteriormente a 550°C durante otras 24 horas para obtener finalmente el NaNbO<sub>3</sub> (c) de acuerdo a las siguientes reacciones:



El producto obtenido en esta etapa fue analizado mediante Difracción de Rayos-X para verificar su obtención, paso importante para el posterior proceso de dopado.

### Síntesis de la solución sólida Na<sub>1-x</sub>Ca<sub>1/2x</sub>NbO<sub>3</sub>

El óxido NaNbO<sub>3</sub> es dopado con Ca<sup>2+</sup> de acuerdo al siguiente mecanismo de sustitución:



## Procedimiento Experimental

---

el cuál crea una vacancia catiónica. La fórmula de la solución sólida es:  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$ .

Para formar la solución sólida de  $\text{NaNbO}_3$ , al sólido anteriormente obtenido se le agregan las cantidades adecuadas de  $\text{CaCO}_3$  para obtener una serie de composiciones de  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  entre  $0 \leq x \leq 0.15$ . Se investigaron las condiciones óptimas para ésta síntesis, las cuales fueron: un tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  durante 8 horas.

**Tabla 4.** Cantidades de  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  para preparar la solución sólida.

Compuesto	x	$\text{NaNbO}_3$ (g)	$\text{CaCO}_3$ (g)
$\text{NaNbO}_3$	0.0	2.0000	0.0000
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	0.03	1.9644	0.0356
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	0.06	1.9279	0.0721
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	0.09	1.8905	0.1095
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	0.12	1.8521	0.1479
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	0.15	1.8121	0.1873

Una vez preparadas las mezclas, se procedió a moler en un mortero de Ágata para posteriormente comprimir las en una pastilladora con una presión de aproximadamente 7 toneladas. A continuación se realizó una reacción química en estado sólido para obtener la solución sólida de  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$ , las pastillas elaboradas se introdujeron en un horno a  $500^\circ\text{C}$  durante 8 horas dentro de un crisol de alúmina.

Finalizado el tratamiento térmico, se realizó un análisis de Difracción de Rayos-x a cada una de las composiciones obtenidas.

### Difracción de Rayos-X

La Difracción de Rayos-X por el método de polvos se realizó en un equipo SIEMENS D5000, con monocromador de grafito, las condiciones experimentales del generador de Rayos-X fueron de 20 mA y 40 kV, con radiación de cobre  $k\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$ . El intervalo  $2\theta$  de medición registrado fue de 2 a  $110^\circ$  en modo de barrido por etapas de  $0.02^\circ$  por segundo.

### Espectroscopia de Impedancias

Para determinar las propiedades conductoras de la serie de composiciones de la solución sólida, se utilizaron las pastillas obtenidas después del tratamiento térmico final, éstas fueron cubiertas en ambas caras con una pasta de oro en la que se fijó una pequeña lámina también de oro sobre las cuales se suspendieron las pastillas en electrodos de platino. Las mediciones se realizaron desde temperatura ambiente hasta  $800^\circ\text{C}$ , variando la temperatura de 10 en  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente cada 45 minutos con el fin de que alcanzara el equilibrio. El equipo utilizado fue un Analizador de Impedancias HP4192 en el intervalo de frecuencias de 5-13MHz.

### Microscopia Electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión se realizó únicamente al  $\text{NaNbO}_3$  puro. El equipo utilizado en este caso es de marca JEOL modelo JEM-1200 EX. Las condiciones de trabajo fueron: voltaje 10 kV, corriente 70-80 mA.



## Procedimiento Experimental

---

### Fotoacústica

Las características del equipo de fotoacústica utilizado son las siguientes: Láser Nd:YAG Modelo Surelite 1 de Continnum, Medidor de Energía Energy Ratiometer RJ-7620 of Laser Precision Corp., osciloscopio Tektronix TDS 540 y un sensor Piezoeléctrico PZT a una frecuencia de resonancia de 250 kHz.

### Densidad

La densidad del  $\text{NaNbO}_3$  experimentalmente se determinó con un picnómetro de 10 ml. Se pesó el picnómetro vacío perfectamente limpio y seco. Después se pesó el picnómetro con  $\text{CCl}_4$  (Merck 212480N) en éste caso se lleno el picnómetro hasta el comienzo del esmerilado y colocando el tapón hasta que el  $\text{CCl}_4$  cubra el canal del capilar del tapón cuidando que no se sobrepase. Posteriormente la muestra perfectamente molida se pesa junto con el picnómetro, para finalmente, introducir el picnómetro junto con la muestra y el  $\text{CCl}_4$  en un desecador al vacío durante 1 hora para extraer las burbujas de aire que pudiese contener para poder pesarlo por última vez. Cada uno de estos pasos se realizó 5 veces para obtener un promedio y minimizar el error experimental. Con los datos obtenidos se determinó la densidad experimental con la ayuda de las siguientes relaciones:

Peso del picnómetro vacío=  $X_v$

Peso del picnómetro más muestra=  $X_{pm}$

Peso del picnómetro más  $\text{CCl}_4$ =  $X_{\text{CCl}_4}$

Peso del picnómetro más muestra más  $\text{CCl}_4$ =  $X_{\text{pmCCl}_4}$

Masa de la muestra  $M = X_{pm} - X_v$

$V_1 = X_{\text{pCCl}_4} / \rho_{\text{CCl}_4}$

$V_2 = X_{\text{pmCCl}_4} - M / \rho_{\text{CCl}_4}$

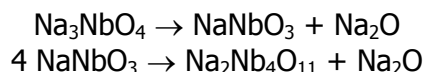
$\rho_{\text{exp}} = M / V_1 - V_2 = \text{masa muestra} / \text{volumen muestra}$

## Resultados y Discusión

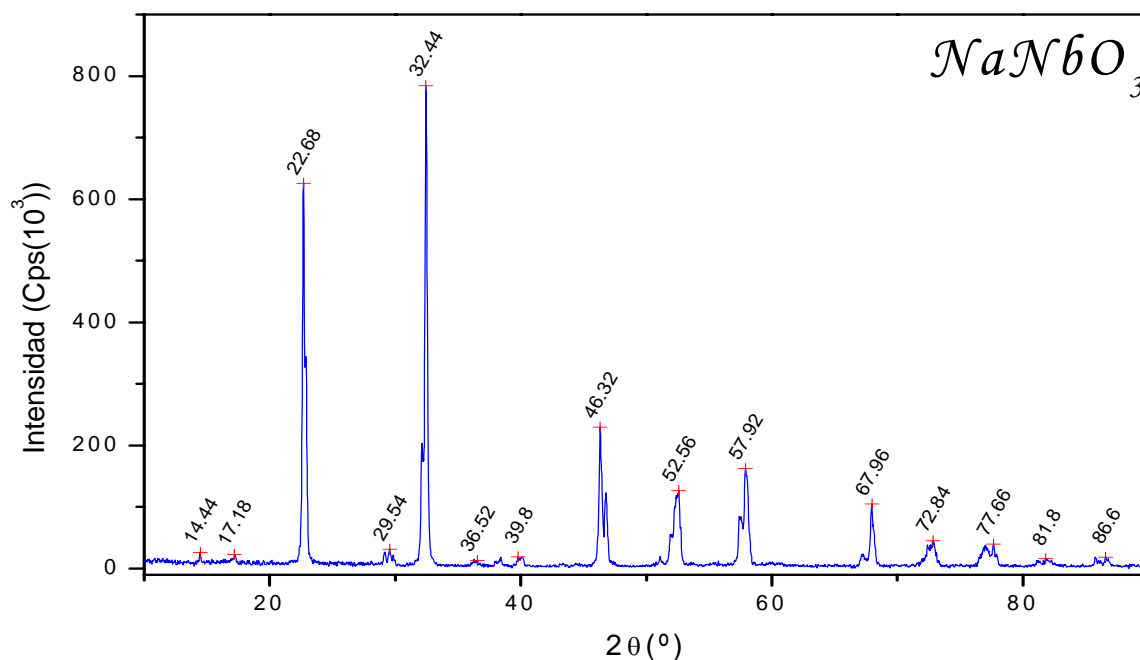
## Resultados y Discusión

### Síntesis del $\text{NaNbO}_3$

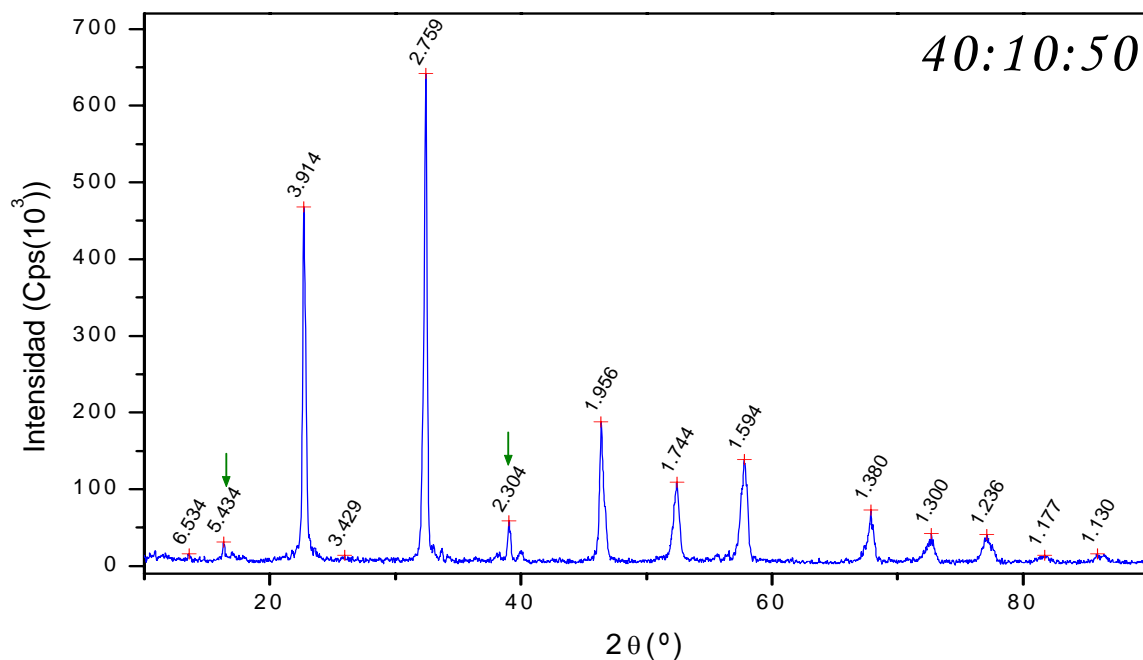
**Reacción Química en Estado Sólido.** Los análisis de Difracción de Rayos-X muestran la exitosa obtención de una fase pura de  $\text{NaNbO}_3$  Lueshite low PDF # 77-783, identificado con la ayuda de la base de datos Powder Diffraction File (PDF) 2003 [5]. Los compuestos sintetizados de la línea de incompatibilidad del  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y el perteneciente a la línea de  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  numerados del 1 al 5, se identificaron también como  $\text{NaNbO}_3$ , sin embargo en estos se presentan picos adicionales identificados como pertenecientes al  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  PDF # 70-2005 y al  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  PDF # 72-1694. Como era de esperarse, durante la síntesis por Reacción Química en Estado Sólido se puede perder el ión  $\text{Na}^+$  a las temperaturas utilizadas, la presencia tanto del  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  (indicado con flechas verdes) como del  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (no se muestra) es un indicativo claro de la pérdida del  $\text{Na}_2\text{O}$  según las siguientes reacciones:



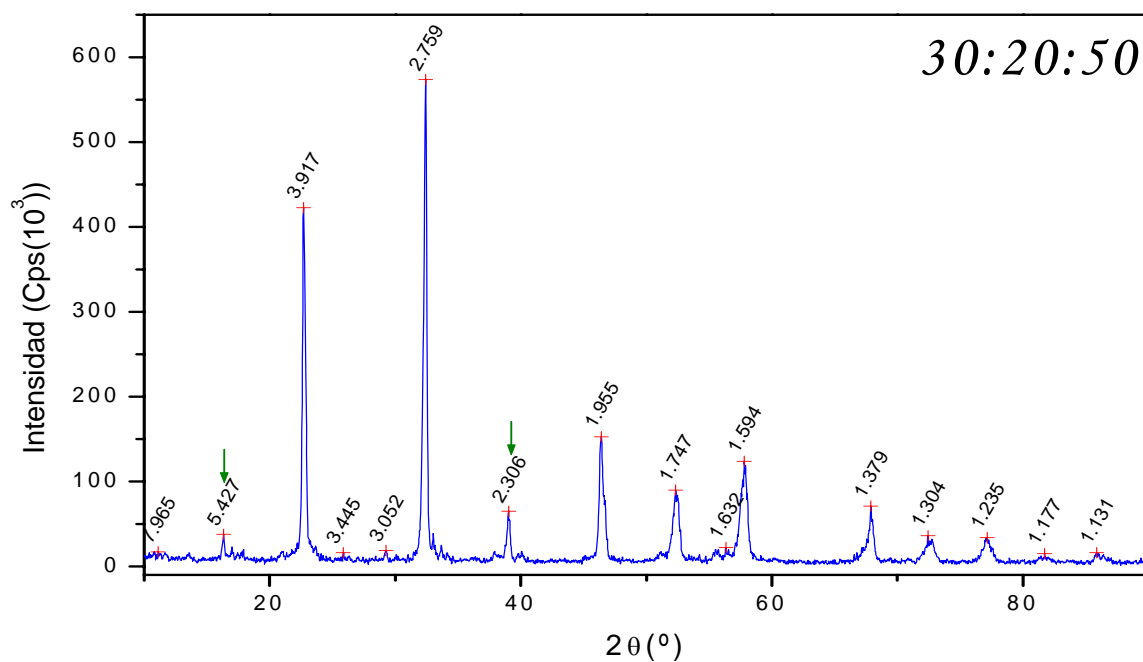
Al parecer existe un domo de inmiscibilidad de la fase  $\text{NaNbO}_3$  cuya extensión no se pudo establecer, se estudio una pequeña región del sistema en puntos cercanos a la línea de incompatibilidad que va del  $\text{NaNbO}_3$  al  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , en donde siempre se encontró la presencia del  $\text{NaNbO}_3$ , con una pequeña impureza de  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$ , para el cual se identificaron las principales reflexiones: 2.302, 5.419, 2.655, 8.162, y 6.494 que corresponden a la tarjeta PDF # 70-2005 [Apéndice Tabla B.] tal como se puede apreciar en los siguientes difractogramas (Fig10-15.).



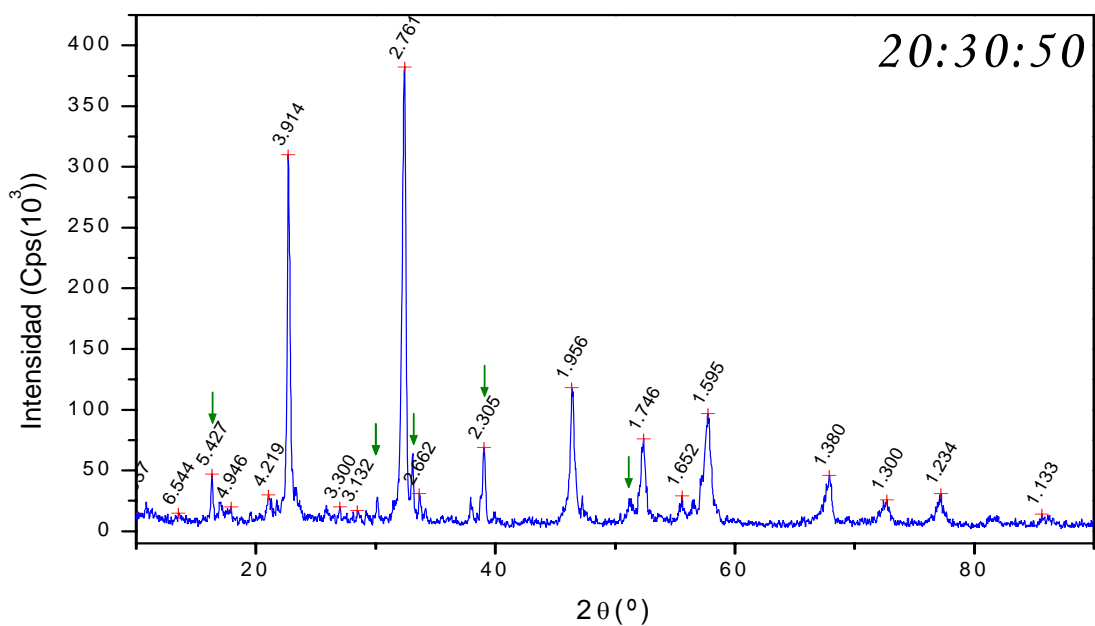
**Fig10.** Patrón de difracción del  $\text{NaNbO}_3$  obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



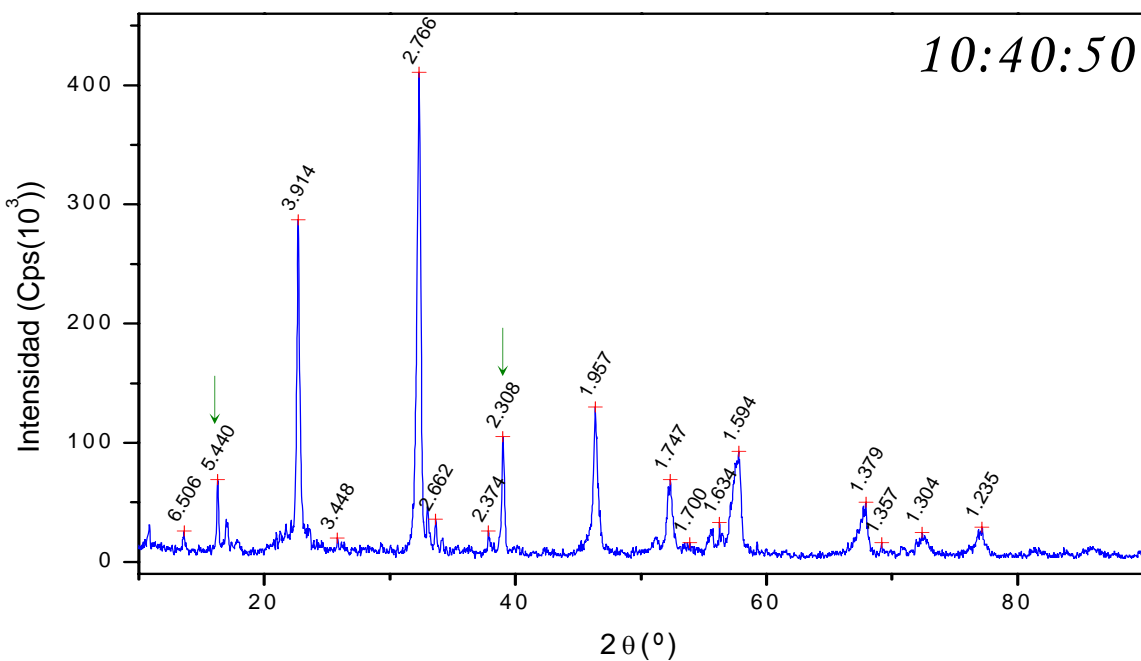
**Fig11.** Patrón de difracción de la composición 40:10:50 obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



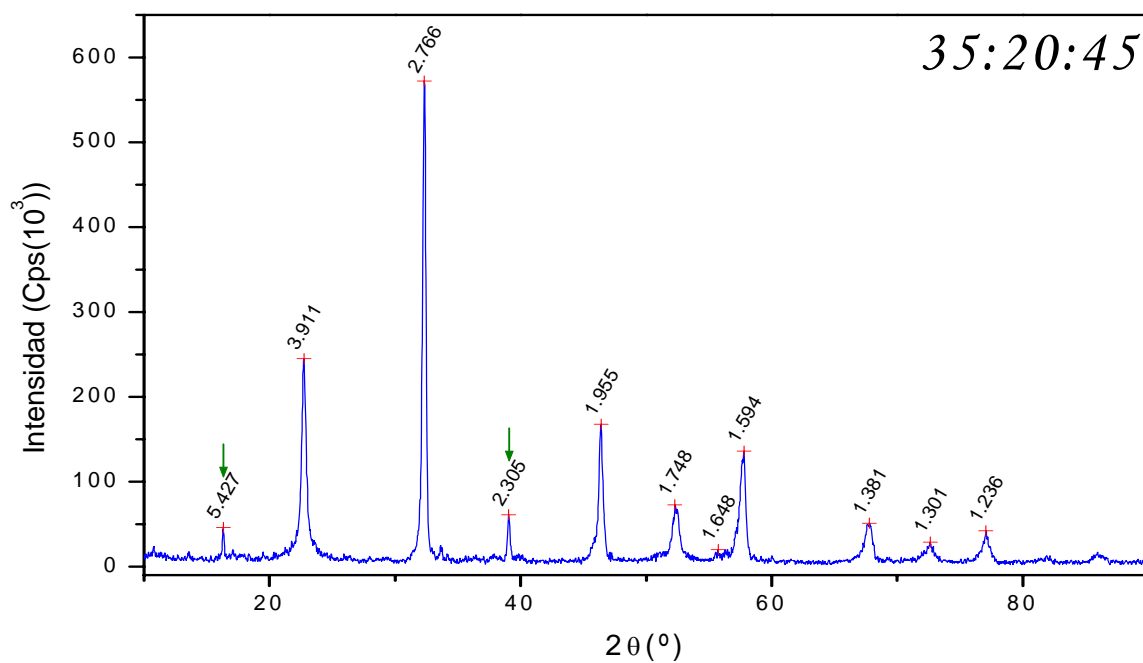
**Fig12.** Patrón de difracción de la composición 30:20:50 obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



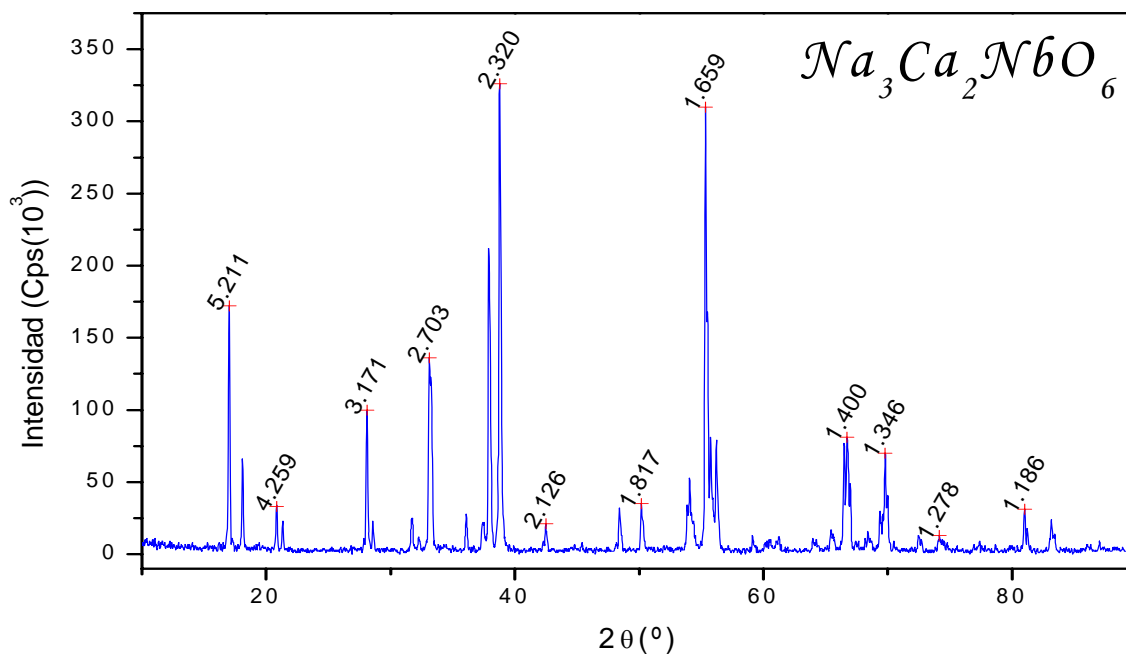
**Fig13.** Patrón de difracción de la composición 20:30:50 obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



**Fig14.** Patrón de difracción de la composición 10:40:50 obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



**Fig15.** Patrón de difracción de la composición 35:20:45 obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.



**Fig16.** Patrón de difracción del  $Na_3Ca_2NbO_6$  obtenido por Reacción Química en Estado Sólido.

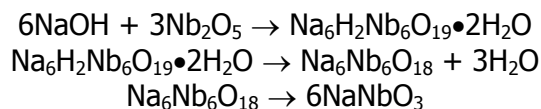
## Resultados y Discusión

---

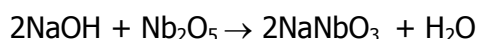
Con respecto al  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  se puede apreciar del patrón de difracción, que la síntesis se efectuó satisfactoriamente de acuerdo a lo reportado en [37], se obtuvo una fase pura tal como se esperaba.

### Modificación de la Síntesis Hidrotermal

La reacción de obtención del  $\text{NaNbO}_3$  se puede escribir de la siguiente forma:



la cual se puede resumir de la siguiente forma:



la anterior forma condensada contiene toda la información de la reacción completa, ya que el  $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Na}_6\text{Nb}_6\text{O}_{18}$  son intermediarios durante la reacción de obtención del  $\text{NaNbO}_3$  de tal manera que podemos prescindir de ellos para hacer los cálculos de rendimiento utilizando la reacción resumida. Al hacer reaccionar 10 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (265.8070 g/mol) con 100 mL de  $\text{NaOH}$  (39.9970 g/mol) 10M, se obtienen 12.8579 g de  $\text{NaNbO}_3$  (170.8930 g/mol). Es de resaltar que la cantidad de sosa no es muy importante para los cálculos ya que ésta se encuentra en exceso comparada con el óxido de niobio (reactivo limitante). Se obtuvieron 12.0674 g de  $\text{NaNbO}_3$  puro al finalizar la reacción, que corresponde a un 93.85 % de rendimiento. La apariencia del sólido es un abundante polvo fino de color blanco.

Durante la reacción se aprecia la existencia de un sólido blanco insoluble además de una pequeña cantidad de otro sólido color negro igualmente insoluble, éste último formado al entrar en contacto el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con la  $\text{NaOH}$ , y que desaparece después del tratamiento térmico a 550°C. No se encontró ninguna evidencia de impurezas por medio de los análisis realizados al producto, debido probablemente a una reacción completa entre el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y la  $\text{NaOH}$  a través de la formación de un ácido nióbico tal como lo menciona Santos [39] al final de su estudio.

El método de síntesis utilizado surgió de la necesidad de obtener un niobato de sodio de manera sencilla y que evite la pérdida del sodio durante el proceso, la síntesis hidrotermal posee estas ventajas, tal como se demuestra en el estudio realizado por Santos et. Al. [39], estudio en el que se basó Lin et. Al. [38] para la síntesis del  $\text{NaNbO}_3$ , este último fue en el que se basó el presente proyecto de síntesis del niobato de sodio. La diferencia sustancial entre el procedimiento empleado en este proyecto frente al de Santos y Lin es la utilización del autoclave; ellos realizan su síntesis a una temperatura de entre 150 y 200°C, lo cual implica aumentar la presión en el sistema. La síntesis aquí realizada se efectuó en un sistema abierto, lo cual implica que no se aumentó la presión y por lo tanto la temperatura, es decir en condiciones ambientales. Lin [38] reporta que casi todo el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es transformado en  $\text{NaNbO}_3$ , lo cual coincide con el estudio hecho por Santos [39].

## Resultados y Discusión

---

Una considerable cantidad de investigación ha sido dedicada a la síntesis de una gran variedad de óxidos de niobio, usando tantos los métodos convencionales cerámicos como otros procedimientos químicos. El óxido de niobio (V) es siempre el reactivo más usado a altas temperaturas. Es el más común y barato, comercialmente también se conocen otros como los alcóxidos y los haluros de niobio (V), sin embargo son más caros y necesitan ser manipulados en condiciones especialmente controladas. El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es especialmente reactivo, las soluciones acuosas de Nb(V) de alto pH son frecuentemente obtenidas por fusión de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con carbonatos o hidróxidos de un metal alcalino (usualmente potasio) seguidos por la disolución del fundido, formando en el proceso polioxoniobatos solubles. La adición de ácido a estas soluciones produce óxidos hidratados,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , también llamados ácidos nióbicos. Agentes complejantes como el oxalato, citrato o tartrato, impiden la precipitación de ácidos nióbicos, debido a la formación de especies de Nb(V) solubles en soluciones acuosas ácidas o neutras.

Los óxidos de niobio hidratados se obtienen usualmente como precipitados blancos con un contenido indeterminado de agua y son más reactivos que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  anhidro, se disuelven en soluciones acuosas de NaOH, ácido oxálico, ácido tartárico y otros, pero tienen la desventaja de ser inestables, perder reactividad con el paso del tiempo y de tener un contenido de niobio variable.

Los experimentos de Santos [39] consisten en reacciones hidrotermales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con soluciones acuosas de hidróxidos metálicos alcalinos a  $200^\circ\text{C}$  a diferentes tiempos de reacción y diferentes relaciones molares NaOH:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que fueron sistemáticamente variados. Obtienen un material sólido blanco cuya composición varía con las condiciones de reacción, en la mayoría de los casos, la masa del sólido obtenido sugiere que una pequeña disolución ha ocurrido.

Según el análisis por Difracción de Rayos-X, obtienen  $\text{NaNbO}_3$  después de 6 horas de reacción, sin embargo para la relación molar NaOH: $\text{Nb}_2\text{O}_5=9$  el  $\text{NaNbO}_3$  está contaminado con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , logrando la fase pura de  $\text{NaNbO}_3$  en una alta relación molar o después de 24 horas de reacción, tiempos de reacción posteriores no dan ninguna mejoría. De la relación NaOH: $\text{Nb}_2\text{O}_5 =67$  a diferentes tiempos de reacción se obtienen pequeños cristales en forma de paralelepípedos de diferentes tamaños de hasta un tamaño mínimo de  $1.5 \mu\text{m}$ .

Los resultados de Santos no concuerdan con el trabajo de Vousden [40] quien reporta que obtuvo cristales de  $\text{NaNbO}_3$  por medio de una suspensión de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en NaOH en ebullición por alrededor de 20 min, Santos asegura que se requieren de largos periodos de tiempo y de altas temperaturas para que la síntesis se lleve a cabo. Además Santos encuentra un residuo insoluble en el óxido de niobio comercial que probablemente no reaccionó con NaOH sin embargo no pudo identificar ninguna impureza en el  $\text{NaNbO}_3$  por ninguna de las técnicas utilizadas, sin embargo no puede asegurar su presencia o ausencia, propone que quizás la impureza se eliminó durante la preparación de los óxidos hidratados por lo que al iniciar la síntesis con ácidos nióbicos se llega a la obtención de productos puros.



En éste trabajo, como ya se mencionó, no se utilizó el autoclave, sin embargo si se consiguió obtener el  $\text{NaNbO}_3$  puro, cuya síntesis Santos predice no es posible como se mencionó anteriormente, sin embargo tampoco se puede corroborar la síntesis de Vousden en lo que respecta al uso de una concentración baja de NaOH para una exitosa síntesis del  $\text{NaNbO}_3$  [40] debido a que tanto la concentración de NaOH como el tiempo de reacción fueron muy elevados, aunque es de aclararse que la intención de este trabajo es desarrollar un método más accesible para sintetizar metaniobatos de sodio y obtener a la vez, de ser posible, nanopartículas y no el corroborar métodos de síntesis reportados previamente. Además, en éste trabajo, se obtuvieron nanobarras tal como lo describe Lin [40]. Lo cual prueba que este método de síntesis es efectivo para obtener  $\text{NaNbO}_3$  puro y de tamaño nanométrico sin la necesidad de recurrir a temperaturas y presiones mayores a las condiciones ambientales, por lo tanto es posible prescindir del autoclave, no así del recipiente de teflón, ya que la NaOH ataca el vidrio.

### **Síntesis de la solución sólida $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$**

Una vez que se comprobó la obtención del  $\text{NaNbO}_3$ , al sólido obtenido por la modificación de la síntesis hidrotermal se le agregaron cantidades estequiométricas de  $\text{CaCO}_3$  para formar la solución sólida de  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  entre  $0 \leq x \leq 0.15$  para obtener pastillas de aproximadamente 2 g de peso. Se obtuvieron como resultado unas pastillas de color blanco bastante duras las cuales junto con el  $\text{NaNbO}_3$  puro fueron analizadas por Difracción de Rayos-X para verificar tanto la formación del niobato como la de la solución sólida. Una observación importante en este momento de síntesis se debe al hecho de que al adicionar el calcio al  $\text{NaNbO}_3$  se aprecia un cambio de color en la pastilla cuando se encuentra a temperaturas elevadas, esta toma un color amarillo claro el cual va perdiendo conforme se enfría el producto, evidencia probable de una propiedad termoluminiscente del metaniobato de sodio dopado con calcio. Con la ayuda de la Difracción de Rayos-X y del Refinamiento por el Método de Rietveld se comprobó la síntesis de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$ .

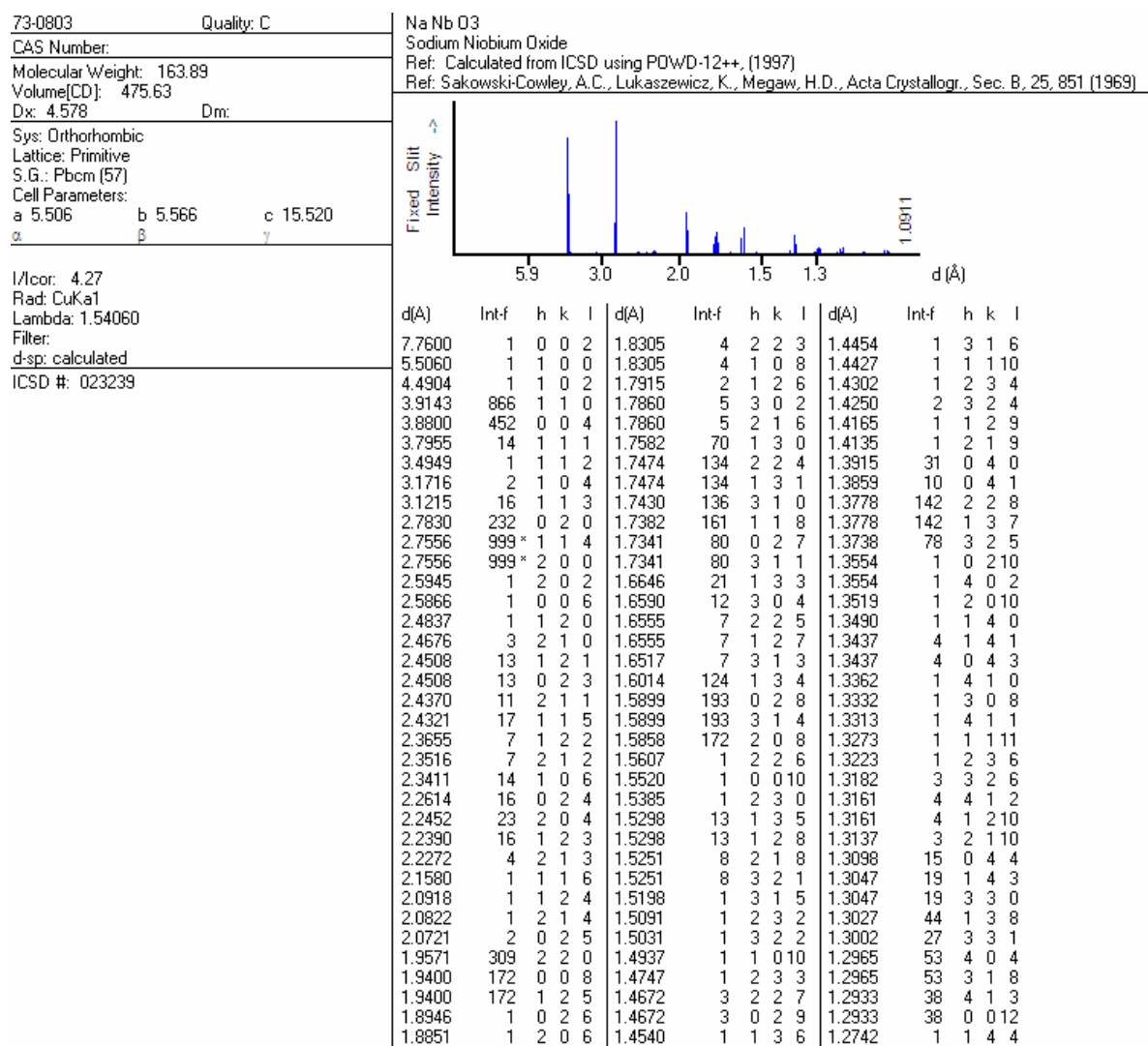
### **Difracción de Rayos-X**

De acuerdo al análisis por Difracción de Rayos-X, el producto obtenido por la modificación de la síntesis hidrotermal corresponde a  $\text{NaNbO}_3$  puro (Fig18.), sin embargo, únicamente con el patrón de difracción no se puede establecer a cual polimorfo corresponde, solo se pudieron descartar el trigonal R3cR y el ortorrómbico PmnmZ de los 16 patrones de difracción encontrados en las bases de datos.

La correcta asignación de fase para el  $\text{NaNbO}_3$  obtenido se complicó bastante debido a la gran cantidad de polimorfos existentes para el producto tal como se observa en la **Tabla 1** presentada en los antecedentes. El problema principal se debe a la pequeña diferencia entre un polimorfo y otro, a excepción del trigonal con grupo espacial R3cR y un ortorrómbico con grupo espacial PmnmZ, cuyos patrones de difracción son completamente diferentes a simple vista, los demás, el patrón de difracción es tan parecido, que incluso con los programas de indexación es difícil diferenciar uno de otro. Del patrón de difracción de rayos-x obtenido de la síntesis de este proyecto, se indexó con el programa WIN-INDEX Ver. 1.4 usando el método de indexación ITO, y con el programa Match! (Phase Identification from Powder Diffraction V.1.2) para tener una aproximación de la posible fase de  $\text{NaNbO}_3$  sintetizada, obteniendo que el sistema cristalino que mejor ajustaba es el

## Resultados y Discusión

ortorrómbico, y el grupo espacial es Pbcm (57), que corresponde a la tarjeta que se muestra en la Fig17.



**Fig17.** Tarjeta de identificación del NaNbO<sub>3</sub> obtenida de la base de datos ICDD.

Lin dice que su producto es representado por un sistema cristalino triclinico con los siguientes parámetros de red:  $a=0.8636$ ,  $b=1.2634$ ,  $c=1.1537$  nm y  $\alpha=46.386^\circ$ ,  $\beta=72.334^\circ$  y  $\gamma=55.313^\circ$ . Resultados que contrastan con los de este trabajo, porque de acuerdo con los análisis de difracción de Rayos-X se obtuvo un sólido en un sistema cristalino ortorrómbico, sin embargo estos resultados concuerdan con los de Santos quien reporta celda unitaria ortorrómbica con parámetros de red  $a=5.510$ ,  $b=5.569$  y  $c=15.533$ , aunque no especifica el grupo espacial, al hacer la comparación con los encontrados en las bases de datos se tiene que puede ser el Pbcm, Pc21b ó el Pbma, aunque por la temperatura de síntesis se esperaría una fase tetragonal. Los patrones de difracción de la serie de solución sólida de Na<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> muestran poca variación con respecto al patrón

## Resultados y Discusión

---

de difracción puro, siendo un antecedente de la formación de la solución sólida  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$  tal como se puede ver en las Fig19-24.

**Tabla 5.** Distancias interplanares del  $\text{NaNbO}_3$  puro y de la solución sólida  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$  asociados a sus Índices de Miller

IM	110	200	220	224	028	228
$\text{NaNbO}_3$	3.922	2.760	1.959	1.749	1.592	1.378
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	3.910	2.756	1.956	1.747	1.591	1.378
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	3.912	2.758	1.956	1.747	1.591	1.378
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	3.915	2.760	1.957	1.747	1.592	1.379
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	3.914	2.761	1.957	1.747	1.593	1.379
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	3.926	2.766	1.960	1.749	1.594	1.380

El valor de las distancias interplanares mostradas en la Tabla 5 tomando como referencia el  $\text{NaNbO}_3$  puro, disminuye al iniciar el dopaje con  $\text{Ca}^{2+}$  y aumenta conforme aumenta la concentración del ión  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución sólida hasta alcanzar un valor muy cercano al del niobato de sodio puro. Esto es de esperarse al observar el valor de los radios; para una coordinación de 6 son los siguientes: catión  $\text{Ca}^{2+} = 114$  pm; ión  $\text{Na}^+ = 116$  pm; ión  $\text{Nb}^{5+} = 78$  pm; finalmente, el radio del anión  $\text{O}^{2-} = 126$  pm; para un número de coordinación de 12 se tienen los siguientes radios:  $\text{Ca}^{2+} = 148$  pm; y el ión  $\text{Na}^+ = 153$  pm, el niobio no presenta poliedros de coordinación de 12. Como se puede notar, el valor del radio del catión sodio y del catión calcio son sumamente parecidos, es un poco menor el del calcio, lo que implica, que al realizarse el dopaje con el  $\text{CaCO}_3$  es el ión sodio el que cede su lugar al ión calcio dentro de la red debido a la similitud de sus radios, lo cual no podría suceder con el catión niobio debido a que es más pequeño.

Por otro lado, debido a la similitud de los radios de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se espera una diferencia muy pequeña de los parámetros de red entre el  $\text{NaNbO}_3$  puro y su solución sólida, junto con una distorsión de la red producto de la deficiencia de carga resultante de la diferencia entre los estados de oxidación entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , cuya diferencia tenderá a equilibrarse con la generación de defectos de tipo Schottky.

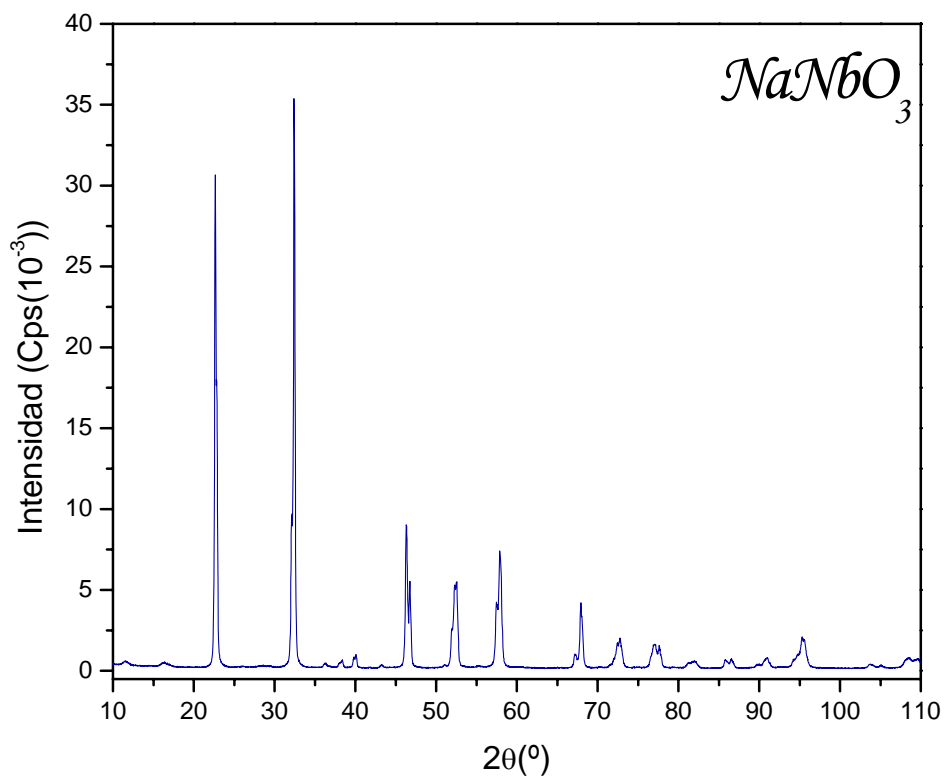


Fig 18. Patrón de Difracción del  $\text{NaNbO}_3$  puro.

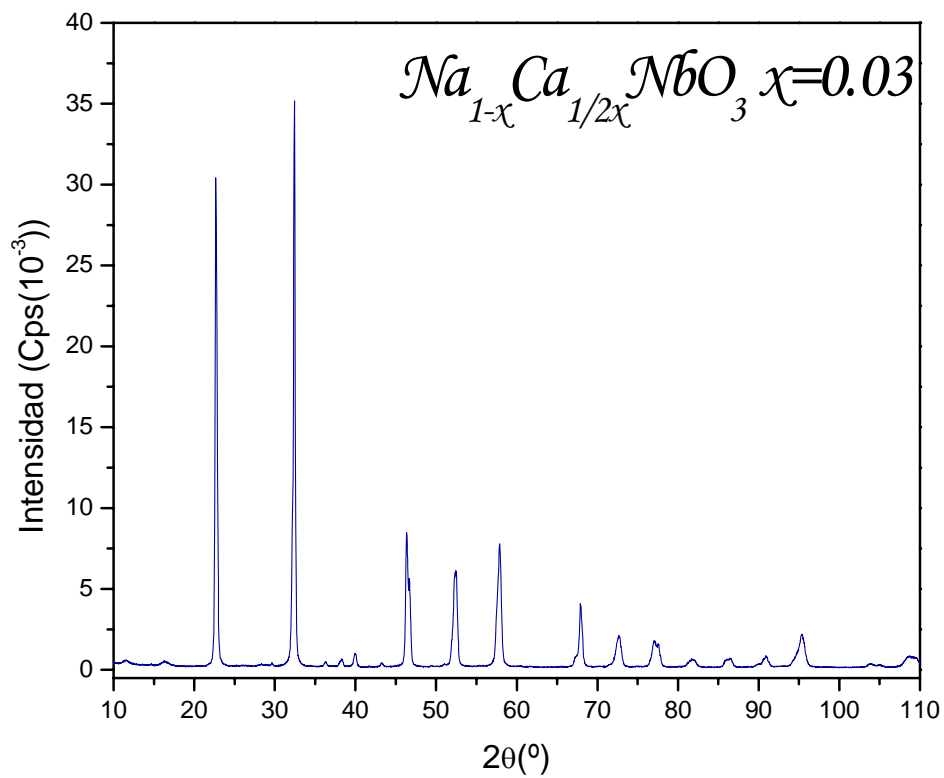


Fig 19. Patrón de Difracción del  $\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$ .

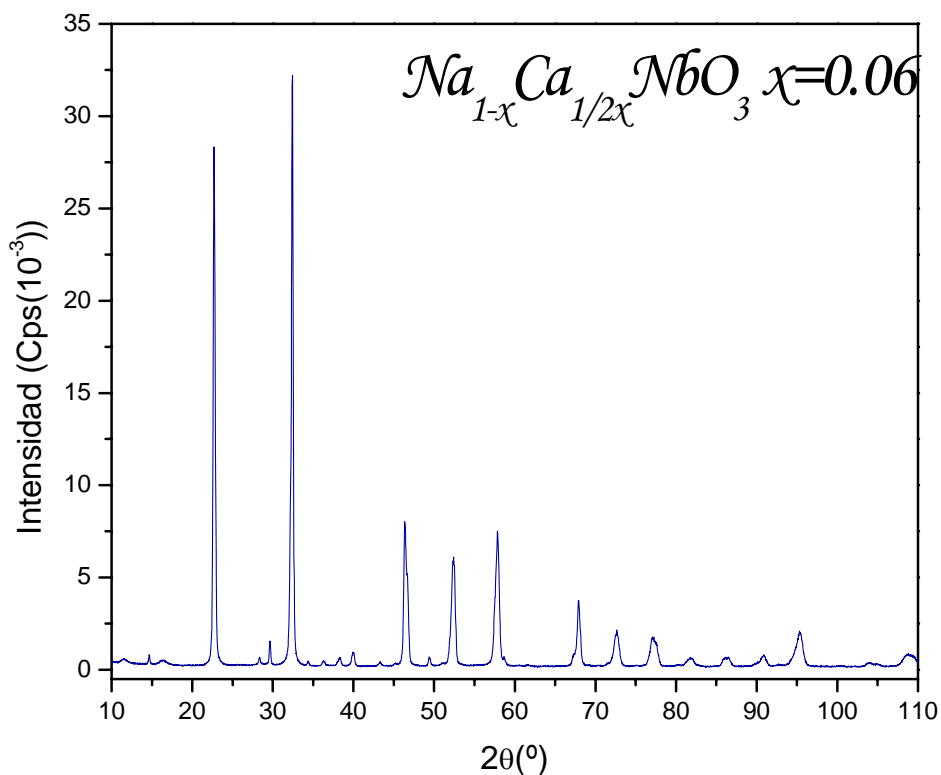


Fig 20. Patrón de Difracción del  $\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$ .

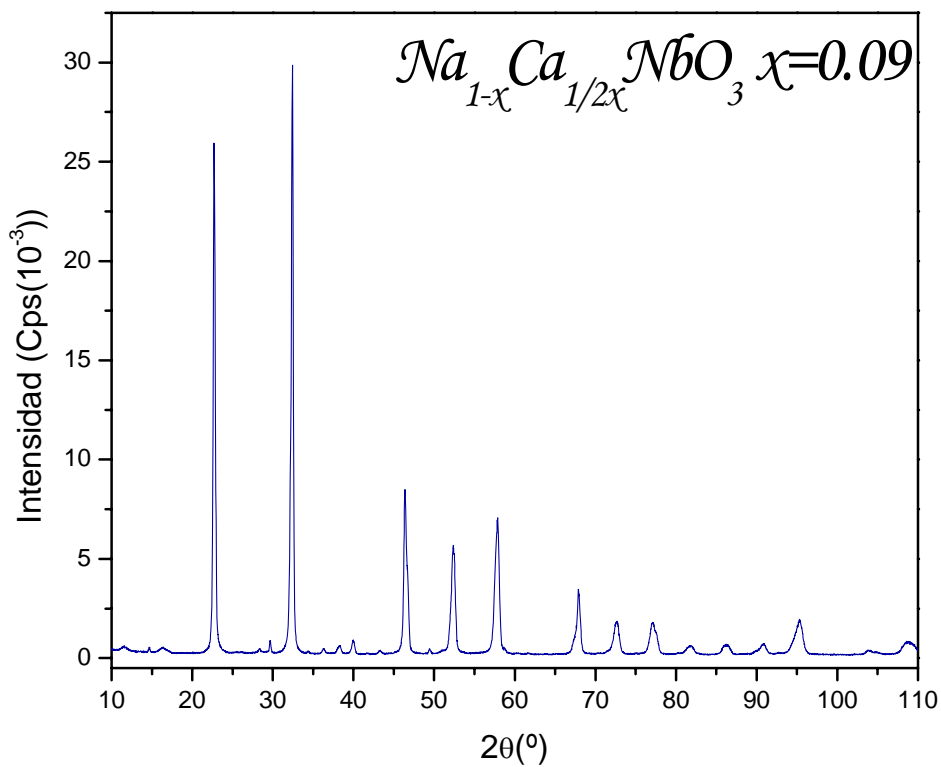


Fig 21. Patrón de Difracción del  $\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$ .

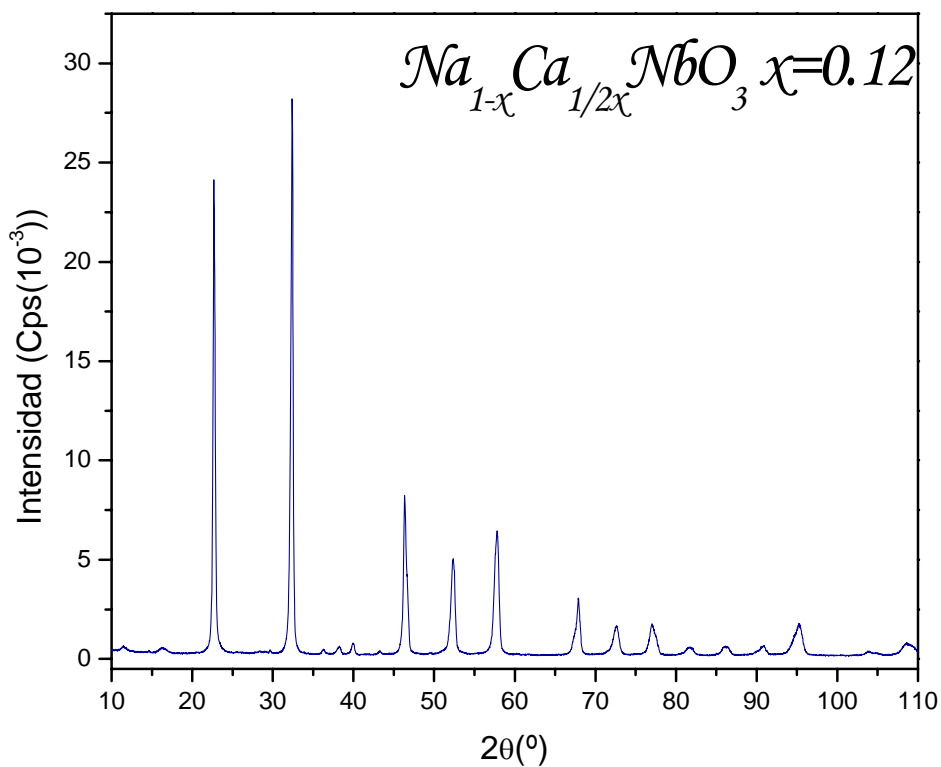


Fig 22. Patrón de Difracción del  $\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$ .

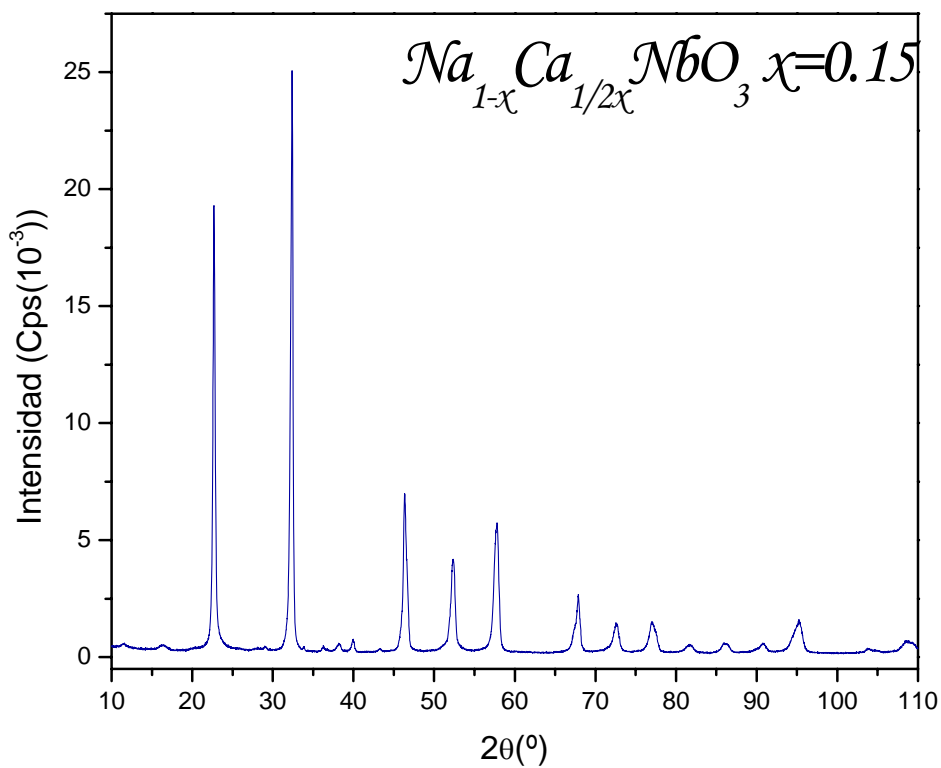


Fig 23. Patrón de Difracción del  $\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$ .

## Resultados y Discusión

### Refinamiento por el Método de Rietveld

El grupo espacial del polimorfo del  $\text{NaNbO}_3$  obtenido en este proyecto se identificó con la ayuda del refinamiento de la estructura cristalina por el Método de Rietveld, el programa utilizado fue FullProf (versión Febrero 2005). De todos los grupos espaciales posibles de cada uno de los polimorfos encontrados en la base de datos, el que tuvo un mejor ajuste pertenece a un sistema cristalino ortorrómbico, el grupo espacial es Pbcm (57). Los datos cristalográficos son:

Parámetros de red

$a=5.506$ ,  $b=5.566$ ,  $c=15.52$   $\alpha=90$ ,  $\beta=90$  y  $\gamma=90$

Vol=475.63

Z=8

**Tabla 6.** Posiciones atómicas del  $\text{NaNbO}_3$  obtenidas de la base de datos para el grupo espacial Pbcm obtenidos de Inorganic Crystal Structure Database V.1.3.3 [4].

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.243(2)	0.75	0
Na2	4d	0.239(2)	0.782(3)	0.25
Nb	8e	0.2566(1)	0.2722(2)	0.1262(2)
O1	4c	0.304(3)	0.25	0
O2	4d	0.191(3)	0.233(3)	0.25
O3	8e	0.536(1)	0.032(2)	0.140(1)
O4	8e	0.966(1)	0.467(2)	0.110(1)

Con estos datos obtenidos de la base de datos Inorganic Crystal Structure Database V.1.3.3 [4] se procedió a realizar el refinamiento del  $\text{NaNbO}_3$  puro y de cada una de las soluciones sólidas. Del refinamiento se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 7.** Posiciones atómicas del  $\text{NaNbO}_3$  puro obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	X	y	z
Na1	4c	0.251(8)	0.75	0
Na2	4d	0.251(8)	0.772(9)	0.25
Nb	8e	0.2402(1)	0.2516(3)	0.1251(8)
O1	4c	0.302(5)	0.25	0
O2	4d	0.172(4)	0.234(3)	0.25
O3	8e	0.532(2)	0.032(7)	0.147(6)
O4	8e	1.013(3)	0.535(1)	0.111(1)

**Tabla 8.** Posiciones atómicas de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.03$  obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.263(0)	0.75	0
Na2	4d	0.252(1)	0.721(7)	0.25
Ca1	4c	0.263(0)	0.75	0

## Resultados y Discusión

Ca2	4d	0.252(7)	0.721(2)	0.25
Nb	8e	0.2572(6)	0.2526(7)	0.1252(6)
O1	4c	0.342(1)	0.25	0
O2	4d	0.212(7)	0.282(1)	0.25
O3	8e	0.493(6)	0.052(2)	0.1478(3)
O4	8e	0.972(7)	0.493(1)	0.1139(1)

**Tabla 9.** Posiciones atómicas de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.06$  obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.273(8)	0.75	0
Na2	4d	0.273(1)	0.722(2)	0.25
Ca1	4c	0.273(8)	0.75	0
Ca2	4d	0.273(1)	0.722(2)	0.25
Nb	8e	0.2554(8)	0.2496(7)	0.1253(2)
O1	4c	0.354(8)	0.25	0
O2	4d	0.223(4)	0.294(2)	0.25
O3	8e	0.474(3)	-0.053(4)	0.1409(3)
O4	8e	0.973(3)	0.473(8)	0.1087(5)

**Tabla 10.** Posiciones atómicas de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.09$  obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.272(3)	0.75	0
Na2	4d	0.222(3)	0.762(3)	0.25
Ca1	4c	0.272(3)	0.75	0
Ca2	4d	0.222(3)	0.762(3)	0.25
Nb	8e	0.2603(0)	0.2538(0)	0.1232(9)
O1	4c	0.316(2)	0.25	0
O2	4d	0.208(0)	0.248(4)	0.25
O3	8e	0.533(1)	0.042(9)	0.131(3)
O4	8e	1.033(0)	0.544(9)	0.101(2)

**Tabla 11.** Posiciones atómicas de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.12$  obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.283(7)	0.75	0
Na2	4d	0.283(9)	0.723(6)	0.25
Ca1	4c	0.283(7)	0.75	0
Ca2	4d	0.283(9)	0.723(6)	0.25
Nb	8e	0.2494(1)	0.2448(5)	0.1253(5)
O1	4c	0.366(1)	0.25	0
O2	4d	0.204(3)	0.225(5)	0.25
O3	8e	0.473(1)	-0.032(6)	0.141(4)
O4	8e	0.972(8)	0.463(8)	0.101(6)



## Resultados y Discusión

**Tabla 12.** Posiciones atómicas de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.15$  obtenidas del refinamiento para el grupo espacial Pbcm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Na1	4c	0.263(1)	0.75	0
Na2	4d	0.202(8)	0.743(4)	0.25
Ca1	4c	0.263(1)	0.75	0
Ca2	4d	0.202(8)	0.743(4)	0.25
Nb	8e	0.2585(2)	0.2399(5)	0.1263(7)
O1	4c	0.2585(2)	0.25	0
O2	4d	0.235(3)	0.225(1)	0.25
O3	8e	0.475(7)	-0.053(6)	0.151(6)
O4	8e	0.984(3)	0.465(9)	0.111(8)

**Tabla 13.** Resultados de los valores de desajuste de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $0 < x < 0.15$ .

Composición	Rp	Rwp	Vol.
$\text{NaNbO}_3$	8.04	10.6	476.308
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	8.11	10.7	476.249
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	8.38	12.2	476.383
$\text{Na}_{0.82}\text{Ca}_{0.09}\text{NbO}_3$	8.20	10.9	476.823
$\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.12}\text{NbO}_3$	10.6	12.6	477.700
$\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{NbO}_3$	12.4	13.8	477.875

**Tabla 14.** Valores de los parámetros de red de las diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $0 < x < 0.15$ .

Composición	a	b	c
$\text{NaNbO}_3$	5.5124(7)	5.56608(7)	15.5272(2)
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	5.51405(9)	5.5572(1)	15.5405(2)
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	5.5146(1)	5.5555(1)	15.5494(3)
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	5.5155(1)	5.5571(1)	15.5566(3)
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	5.517(2)	5.5614(2)	15.5698(4)
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	5.5198(2)	5.5568(3)	15.5800(7)

El valor de los factores R obtenidos del refinamiento son los indicadores de validez global; para todas las muestras tanto del niobato de sodio puro como para la solución sólida, los factores de desajuste se encuentran dentro del intervalo de un buen refinamiento, por lo tanto son aceptables. Como se puede observar en las Fig24-29., la diferencia entre el patrón de difracción experimental y el calculado representada por las líneas inferiores es mínima, reflejo de la acertada elección del grupo espacial y por lo tanto de un buen refinamiento. Se puede observar una tendencia en general de un aumento del residuo en todos los casos al ir del  $\text{NaNbO}_3$  puro hasta la composición  $\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$ , en todos los casos se siguió la misma estrategia de refinamiento para poder tener un resultado comparable, aunque también se probó cambiar la secuencia en la estrategia de refinamiento en todos los casos sin observar una mejoría notable, el valor del residuo siempre era muy parecido.

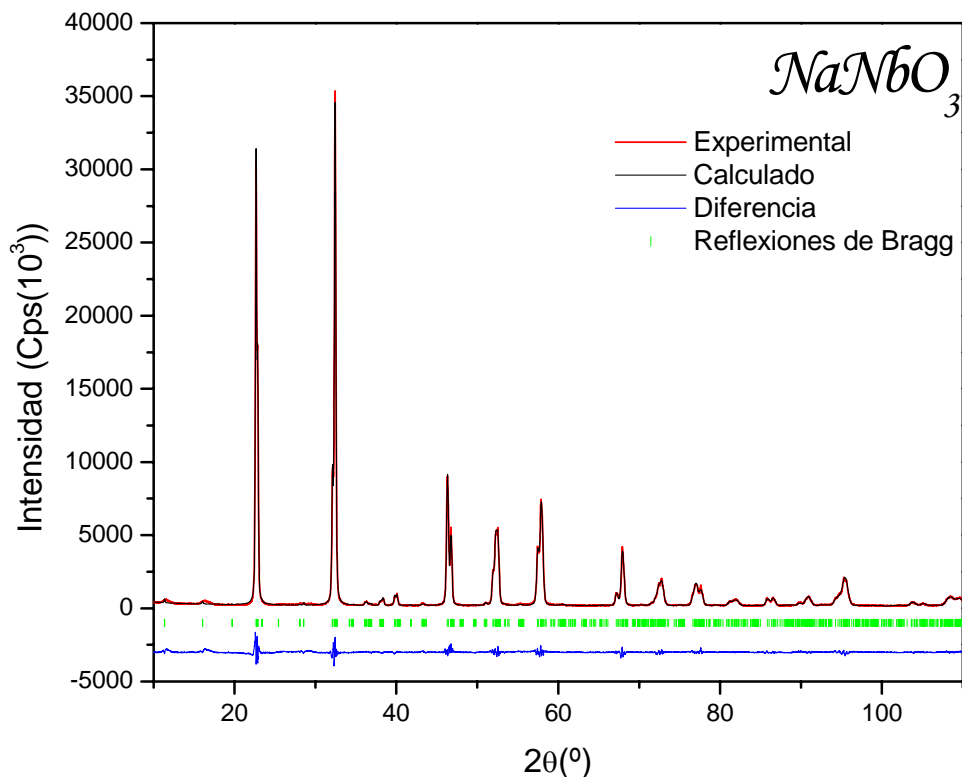


Fig 24. Refinamiento del  $\text{NaNbO}_3$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg.

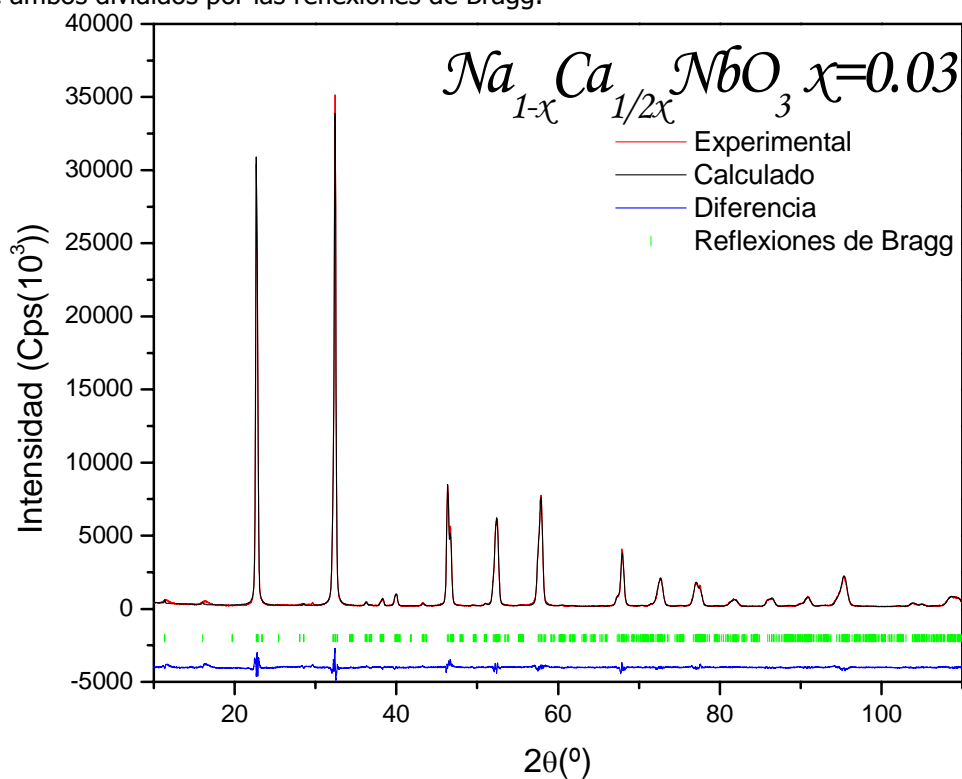


Fig 25. Refinamiento de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.03$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg.

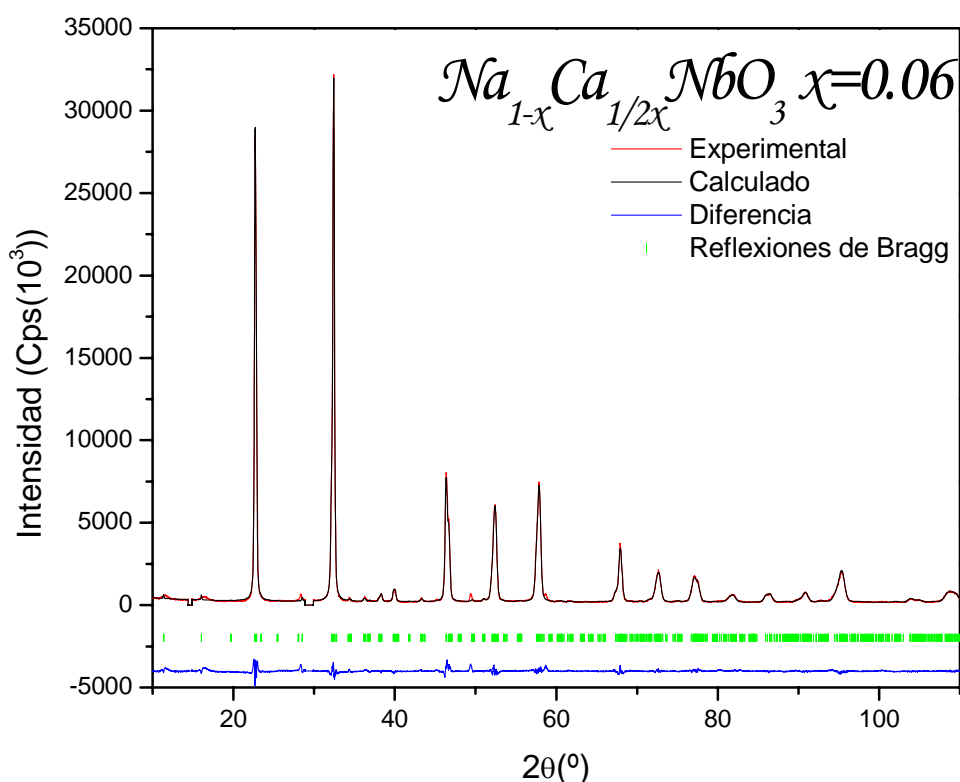


Fig 26. Refinamiento de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.06$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg.

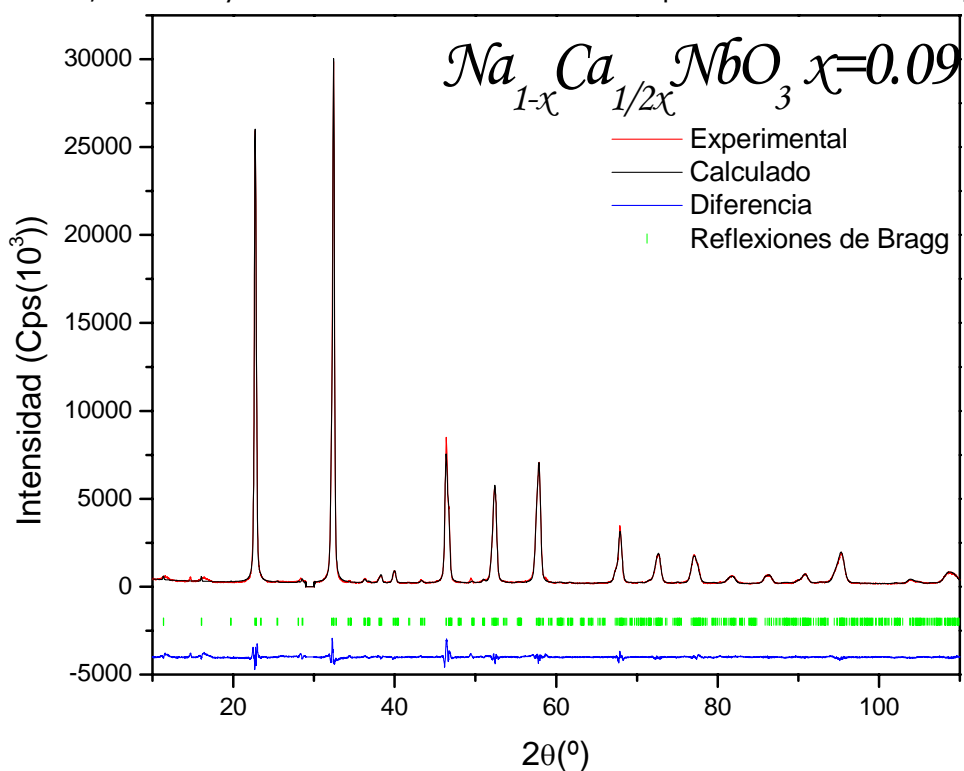


Fig 27. Refinamiento de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.09$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg..

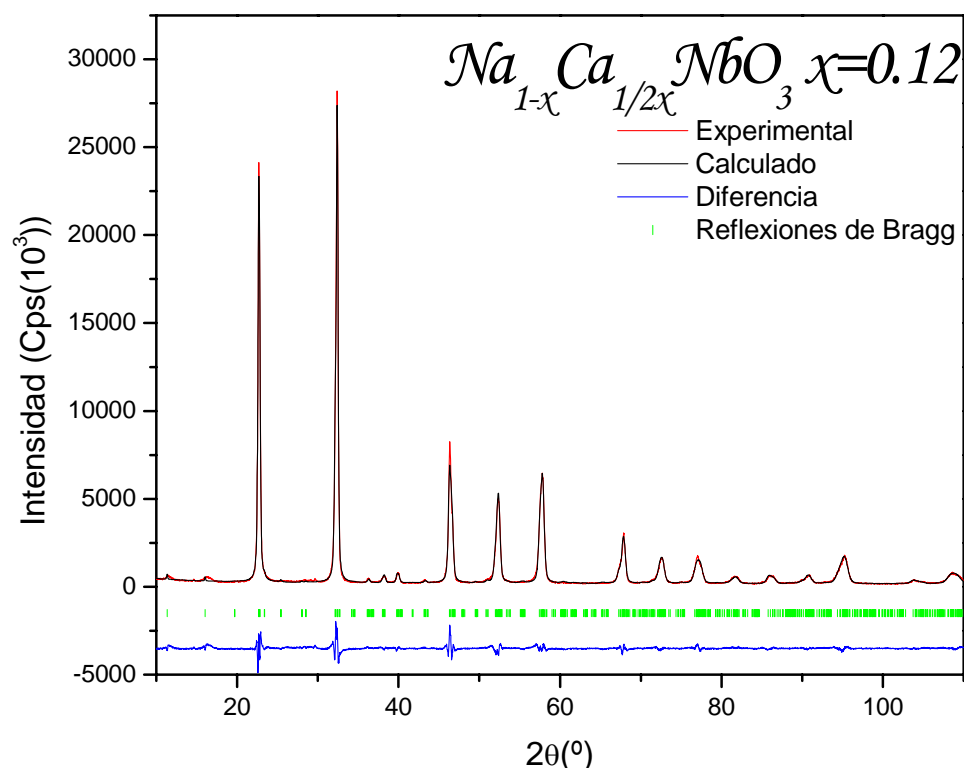


Fig 28. Refinamiento de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.12$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg.

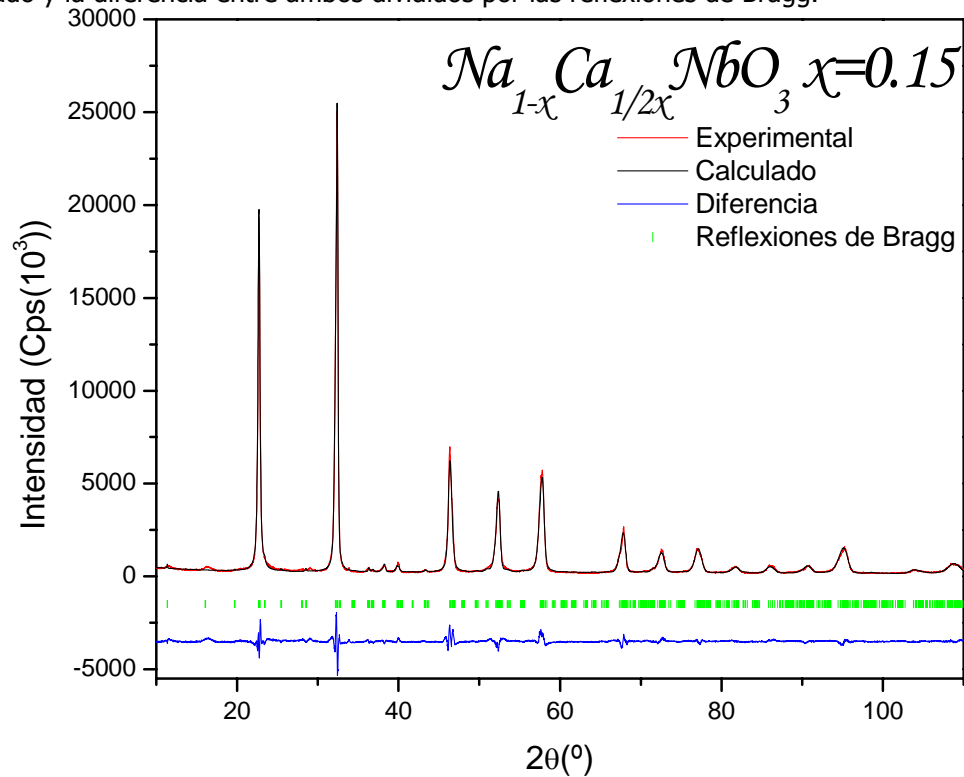


Fig 29. Refinamiento de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.15$ . Patrón de difracción experimental, calculado y la diferencia entre ambos divididos por las reflexiones de Bragg.

## Resultados y Discusión

Con los valores de los parámetros de red mostrados en la Tabla 14, se construyeron las gráficas representativas de la ley de Vegard. Los parámetros de red de una serie de soluciones sólidas frecuentemente muestran una pequeña pero detectable variación con la composición (Fig30.). Esto proporciona una útil medida de caracterización de las soluciones sólidas y, en principio, los parámetros de red pueden ser utilizados como un indicador de la composición. Si la dependencia de la composición es lineal entonces se obedece la ley de Vegard. Las desviaciones a partir de la ley de Vegard ocurren en soluciones sólidas metálicas; las razones para las desviaciones no son bien comprendidas. En soluciones sólidas no metálicas, las desviaciones de la ley de Vegard son menos comunes, y cuando ocurren pueden ser atribuidas a una característica estructural en las soluciones sólidas. En la práctica, la ley de Vegard es obedecida con frecuencia sólo aproximadamente y las mediciones exactas revelan discontinuidades de la linealidad.

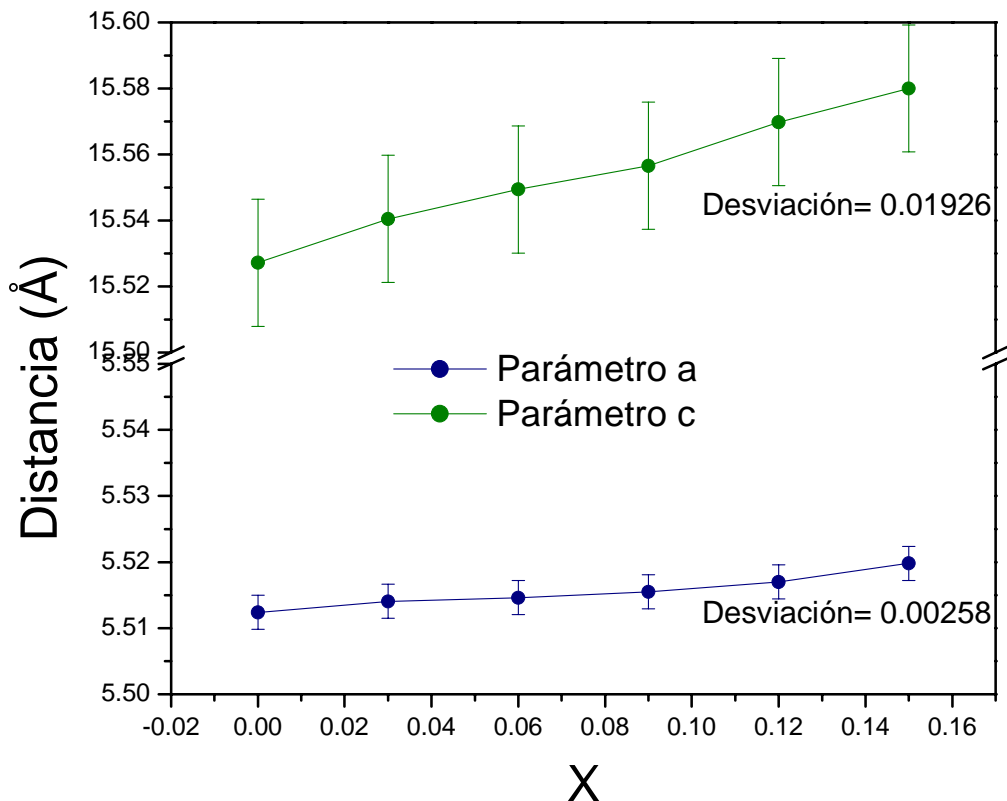
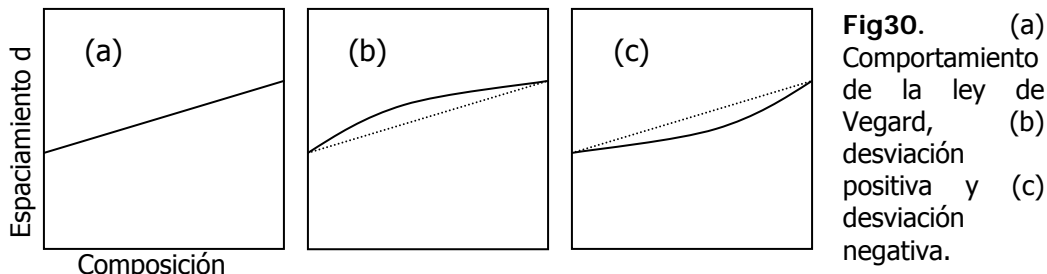


Fig31. Variación de los parámetros de red de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $0 < x < 0.15$  en función del contenido de Calcio.

## Resultados y Discusión

Tal como se puede apreciar en la gráfica de la Fig31. de acuerdo a los valores de los parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos, se observa una ligera desviación negativa del la ley de Vegard. En el caso del parámetro de red  $c$ , la tendencia es casi lineal, mientras que en el caso del parámetro de red  $a$ , se observa una mayor desviación de la linealidad, sin embargo tiene el comportamiento predicho para el caso de una solución sólida no metálica.

### Densidad

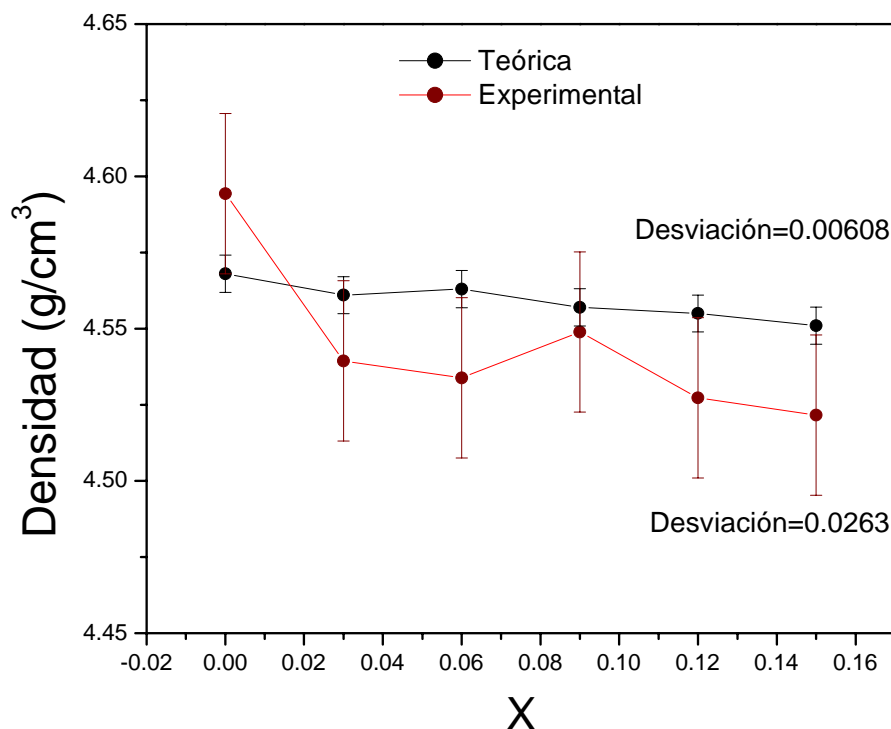
La densidad reportada en la base de datos para el polimorfo del  $\text{NaNbO}_3$  con grupo espacial Pbcm es de 4.58, la densidad varía un poco según el polimorfo del que se trate, desde 4.44 del Cúbico (Pm3-m) hasta 4.62 del Ortorrómico (Pc21b). Los valores de la densidad tanto teórica como experimental de las diferentes composiciones del  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  se muestran en la Tabla 19 y en la gráfica de la Fig32. La densidad el  $\text{NaNbO}_3$  puro es un poco mayor comparada que la del  $\text{NaNbO}_3$  reportada en la base de datos, para el polimorfo con grupo espacial Pbcm, lo cual es de esperarse debido al método de síntesis utilizado y al tamaño de las partículas obtenidas, ya que éstas al ser del orden de nanómetros dejan un espacio menor entre partícula y partícula, lo cual hace aumentar la densidad al haber una mayor compactación.

Al ir del  $\text{NaNbO}_3$  a la composición de 0.15 % en Calcio se nota primero una disminución y después un aumento en la densidad, la cual se puede explicar debido al hecho de que se mezcla el  $\text{NaNbO}_3$  puro, en tamaño nanométrico, con el  $\text{CaCO}_3$  en forma de polvo con un tamaño de partícula mayor, lo cual hace que quede mas espacio entre las partículas sumado al desprendimiento de  $\text{CO}_2$  durante la reacción por el método convencional cerámico. En la mayoría de las composiciones, los valores de densidad se encuentran dentro del intervalo de las densidades encontradas en la base de datos de los diferentes polimorfos.

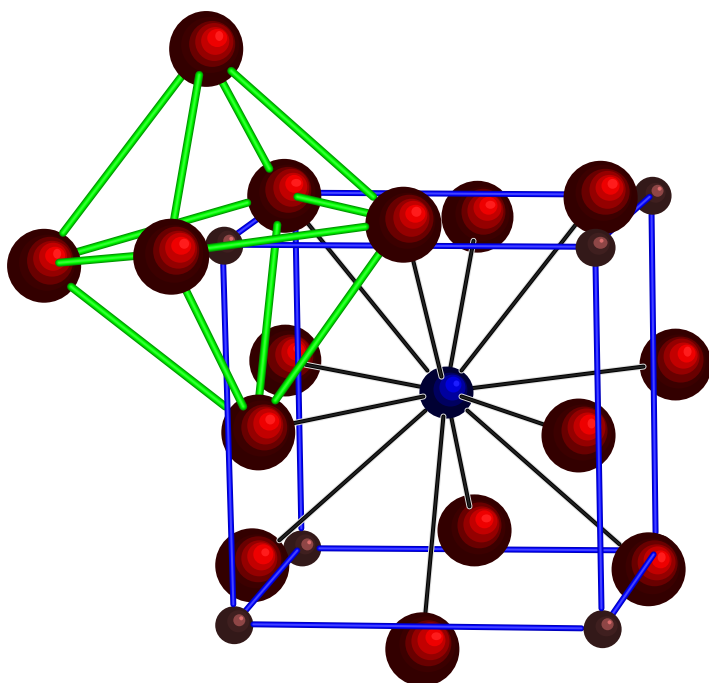
**Tabla 19.** Variación de la densidad de las diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $0.0 < x < 0.15$

Composición	% $\text{Ca}^{2+}$	Densidad Experimental ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidad Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{NaNbO}_3$	0.0	4.568	4.594
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	0.03	4.561	4.539
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	0.06	4.563	4.533
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	0.09	4.557	4.548
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	0.12	4.555	4.527
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	0.15	4.551	4.521

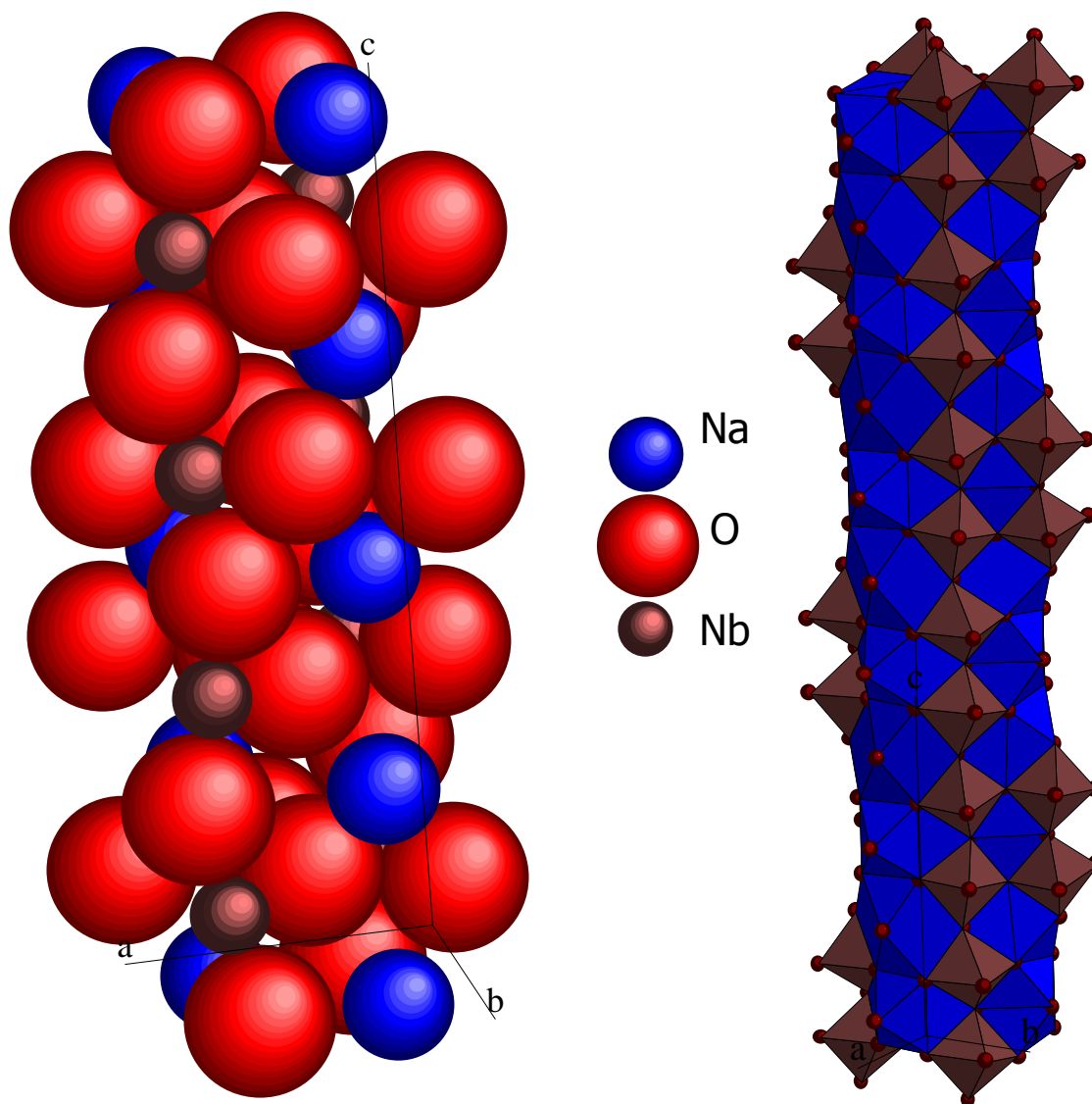
Con los datos obtenidos del refinamiento se creó la estructura del  $\text{NaNbO}_3$  puro de la misma manera que la estructura tipo perovskita (Fig33.), sólo que en este caso está bastante distorsionada. El  $\text{Nb}^{5+}$  se encuentra en el centro de un octaedro, unido a su vez a otros octaedros por los vértices, ocho de estos octaedros rodean a un catión  $\text{Na}^+$ , formando una especie de dodecaedro distorsionado. También se construyó el modelo de esferas y barras y de poliedros de coordinación (Fig34.).



**Fig32.** Densidad experimental y teórica del  $\text{NaNbO}_3$  y la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $0 < x < 0.15$



**Fig33.** Estructura del  $\text{NaNbO}_3$  en modelo de esferas y barras generada a partir de los datos del refinamiento. El arreglo es tipo perovskita como el de la Fig2. que corresponde a un  $\text{CaTiO}_3$  ideal. En esta representación se puede apreciar la distorsión de la estructura debido al desplazamiento de los iones. En el caso de la solución sólida los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  estarían compartiendo las mismas posiciones.



**Fig34.** a) Representación de una celda unitaria de  $\text{NaNbO}_3$  en el modelo de esferas, y b) 2 celdas en el eje a y b y tres en c en el modelo de poliedros de coordinación.

### **Espectroscopia de Impedancias**

Una técnica muy utilizada actualmente en la determinación del comportamiento dieléctrico de muchos materiales es la espectroscopia de impedancias. Las propiedades eléctricas del óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  y el  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida, se estudiaron por esta técnica, de la cuál se describe brevemente los fundamentos físicos. Los experimentos se realizaron en un Analizador de Impedancias Hewlett Packard 4192, en un intervalo de frecuencias de 5Hz a 13 MHz, medidos desde una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  aumentando  $10^\circ\text{C}$  cada hora hasta aproximadamente  $750^\circ\text{C}$ . Las mediciones se hicieron para el óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , y para el  $\text{NaNbO}_3$  puro y su solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0 < x < 0.15$ . En las caras planas de las muestras se colocaron electrodos de oro, utilizando pasta de ese material, de manera que el arreglo final fue, en todos los casos electrodo/muestra/electrodo.



## Resultados y Discusión

---

Una de las características más importantes de la técnica de espectroscopia de impedancias es que se puede separar la respuesta eléctrica de las partes que componen el sistema físico que se estudia. Esto quiere decir que si el material es policristalino, se puede conocer de manera independiente la respuesta de granos, fronteras de grano, fases secundarias presentes y del comportamiento en la región de los electrodos. Esta información puede ser analizada utilizando el formalismo de impedancias, aunque otros formalismos también pueden rendir buenos resultados.

Generalmente, la información contenida en la región de altas frecuencias, en una curva de impedancias, puede ser atribuida al comportamiento eléctrico o dieléctrico de los granos de un material policristalino. El comportamiento dieléctrico de un material frente a un campo periódico puede basarse en dos parámetros que describen el almacenamiento de energía eléctrica y magnética: la permitividad ( $\epsilon^*$ ) y la permeabilidad magnética ( $\mu^*$ ). Las partes real ( $\epsilon', \mu'$ ) e imaginaria ( $\epsilon'', \mu''$ ) de estos parámetros no son independientes, si se conoce una ( $\epsilon'$  por ejemplo) se puede conocer la otra ( $\epsilon''$ ).

Al medir la impedancia, el resultado se representa en un plano complejo (esquema Cole-Cole), en coordenadas ortogonales,  $Z^*(\omega) = Z' - jZ''$ , en donde la parte real ( $Z'$ ) describe la resistencia (R) y la parte imaginaria ( $Z''$ ) se conoce como reactancia (X),  $j = \sqrt{-1}$ . En la literatura especializada, a la información proveniente de los granos del material se le menciona como propiedad del bulto, aquí será utilizado este lenguaje para describir las propiedades eléctricas de los materiales que se estudian en este trabajo. Para la obtención de información a partir de las gráficas de impedancia así como de su análisis se necesitan ciertos conceptos básicos descritos en la literatura [41]. Aquí solamente describiremos brevemente algunos de los elementos básicos que se requieren para la comprensión del análisis.

Para modelar el comportamiento físico de un material sujeto a un campo eléctrico dependiente del tiempo  $\epsilon(\omega)$  se recurre a modelos construido con elementos discretos R, L, C. en donde R representa una trayectoria para el movimiento de portadores de carga, L y C pueden ser asociados con procesos de polarización. En el modelado de sistemas cristalinos, la trayectoria que recorren los portadores de carga en el interior de cada grano vendría descrita por  $R_g$  y la polarización del grano por  $C_g$  los cuales deben ir conectados en paralelo (ambos describen las propiedades de bulto). La región de la frontera de grano estará entonces descrita por  $R_{fg}$  y  $C_{fg}$ , que se deben conectar en serie con  $R_g C_g$ , ya que son independientes. Así, la expresión matemática que describe la impedancia de todo el sistema se reduce a  $Z^* = [(1/R_g) + j\omega C_g]^{-1} + [(1/R_{fg}) + j\omega C_{fg}]^{-1}$ . Cada paréntesis rectangular describe una curva semicircular, al separar las componentes real e imaginaria y eliminando  $\omega$ ,  $C_g$  y  $C_{fg}$ . Finalmente, se tiene para los granos,  $Z'_g = R_g [1 + (\omega R_g C_g)^2]^{-1}$  y  $Z''_g = \omega C_g R_g^2 [1 + (\omega R_g C_g)^2]^{-1}$ , de donde  $|Z''_g|_2 + [|Z'_g| - (R_g/2)]^2 = (R_g/2)^2$ , esta última ecuación define al semicírculo pegado al origen el cual tiene centro en  $R_g/2$ , sobre el eje  $Z'$ . Para la frontera de grano se tiene una expresión semejante, con la diferencia de que esa parte de la ecuación la define el arco alejado del origen. En el caso de tener una respuesta eléctrica de la muestra que esté formada por dos semicírculos traslapados, lo cual es muy frecuente en un sistema policristalino real, en el máximo de cada arco de círculo se cumple la relación  $\omega_{max} = RC = 1$ , por lo que sólo se tiene que encontrar el valor de la intersección entre el eje real ( $Z'$ ) y una extrapolación adecuada de cada uno de los

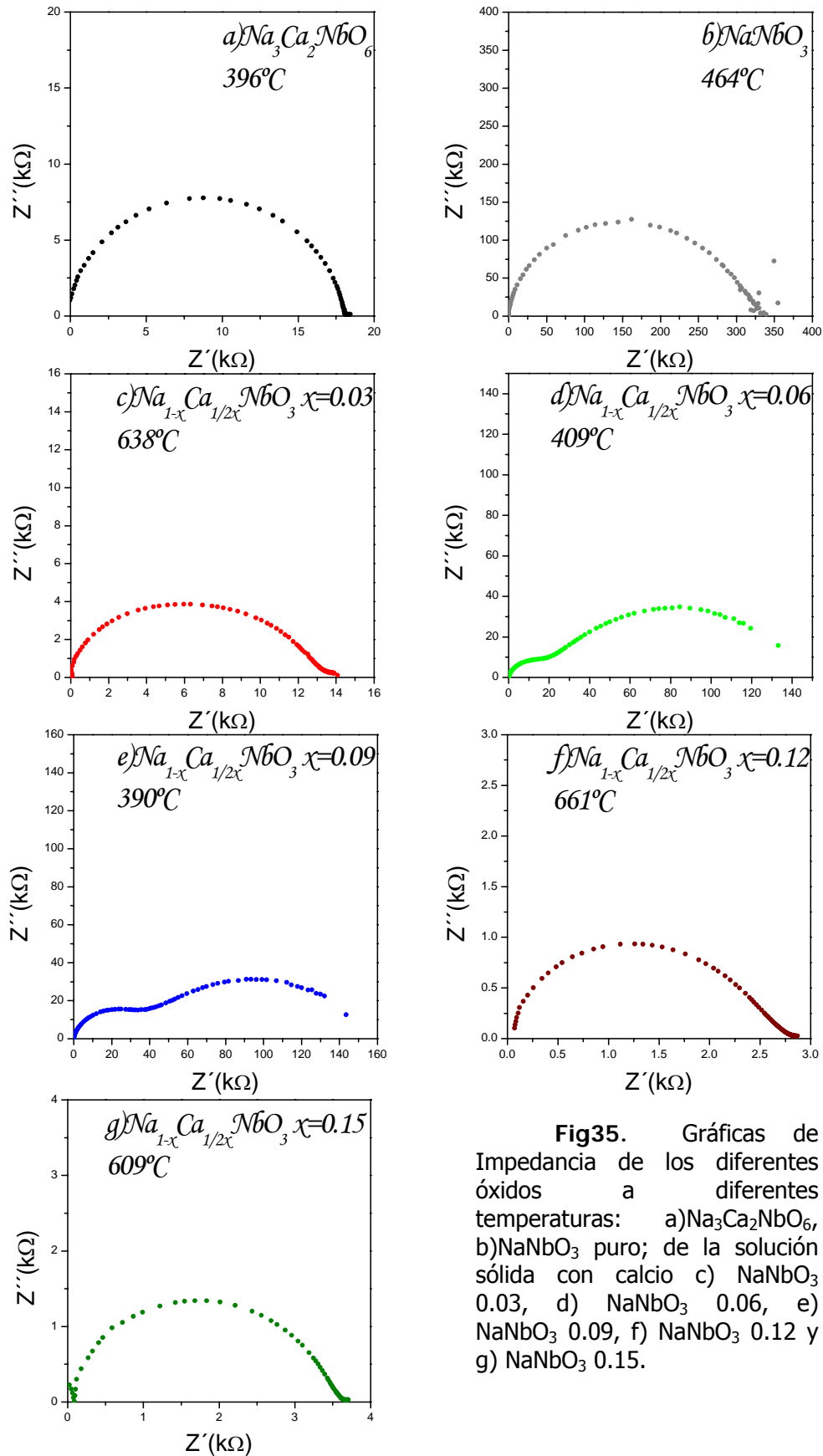
## Resultados y Discusión

---

temperatura dada. Enseguida se calculan las capacitancias asociadas, utilizando el hecho de que en el máximo de la curva de impedancias se cumple la relación  $C=1/(2\pi f_{\max}R)$ , donde R es la resistencia calculada de los semicírculos y  $f_{\max}$  está en máximo de la curva. Además  $\omega_{\max}=2\pi f_{\max}$ .

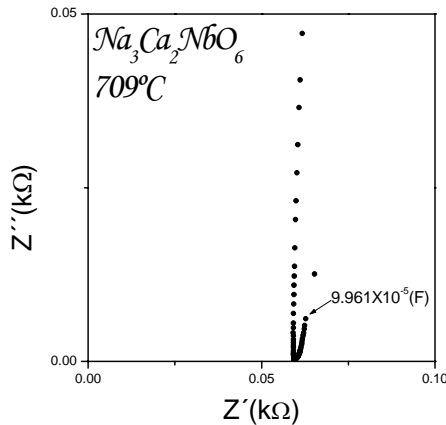
Una vez que se han obtenido los valores de resistividad y capacitancia, asociados a las gráficas de impedancias, es posible analizar el comportamiento de la conductividad y de la permitividad, en función de la temperatura. En la Fig35. se muestra un conjunto de gráficas de impedancias correspondientes a los compuestos estudiados. Las curvas que se observan en las gráficas son representativas de la gran cantidad de experimentos realizados. Como se puede observar, en el caso del óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  el semicírculo formado a  $396^\circ\text{C}$  es casi perfecto, aunque tiene su centro de giro debajo del eje Z'. Esto sucede prácticamente a lo largo de todo el intervalo de temperaturas estudiado, lo cual es un indicio de que el origen de la respuesta eléctrica es debido a un único componente; los granos cristalinos. El  $\text{NaNbO}_3$  puro también presenta un solo semicírculo aunque el centro de giro del arco de círculo también está ubicado debajo del eje real Z'. Para la solución sólida, en todos los casos se observa, a temperaturas bajas e intermedias, dos semicírculos traslapados. Estos semicírculos están asociados a la respuesta eléctrica de granos y fronteras de grano. En la Fig35. puede observarse la curva de impedancias para el  $\text{NaNbO}_3$  con 0.03% de calcio, el cual presenta una combinación de semicírculos debido a la respuesta eléctrica del grano y la frontera del grano. La respuesta eléctrica de los demás compuestos también se enmarca en este esquema. Es decir las composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.06 < x < 0.15$ , exhiben respuesta del grano y de las fronteras de grano.

La forma de asignar, en las curvas de impedancias, el origen de la respuesta eléctrica del sistema físico que se está estudiando, es la siguiente: Como se indicó antes, en el máximo de la curva se cumple que  $C=1/(2\pi f_{\max}R)$ , luego se calculó C, para todos los casos, encontrando que el arco de altas frecuencias produce valores de C del orden de pF, en tanto que el segundo arco produce valores del orden de nF. Estos valores son típicos [42] del comportamiento de granos y fronteras de grano, respectivamente. Una observación importante es que, en el plano de impedancias, la región a bajas frecuencias de la curva que representa la respuesta eléctrica de una muestra puede dar información del tipo de portador de carga que se este moviendo en la muestra. Como se ha mencionado, los dos arcos de círculo traslapados representan la respuesta de granos y fronteras de grano, pero en los compuestos de la solución sólida, a temperaturas relativamente elevadas, se observa la formación incipiente de un tercer semicírculo. Una gráfica donde se aprecia este efecto puede verse en la Fig36. En realidad el tercer semicírculo no llega a definirse, pero un cálculo aproximado ( $C \cong 1/2\pi fZ''$ ) a frecuencias bajas pone de manifiesto que la capacitancia asociada es del orden de  $9.961 \times 10^{-5}$  F. Este hecho indica dos cosas: primero, que el tercer semicírculo no está formado por una combinación RC en paralelo, o que si lo está entonces R debe ser muy pequeño. Segundo, que el valor de C es muy grande y que en la región de los electrodos debe haber acumulación de carga. Esta acumulación solamente se puede dar si los portadores de carga no pueden pasar a través de los electrodos. Esto solamente puede ocurrir para portadores grandes; iones.



**Fig35.** Gráficas de Impedancia de los diferentes óxidos a diferentes temperaturas: a)  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , b)  $\text{NaNbO}_3$  puro; de la solución sólida con calcio c)  $\text{NaNbO}_3$  0.03, d)  $\text{NaNbO}_3$  0.06, e)  $\text{NaNbO}_3$  0.09, f)  $\text{NaNbO}_3$  0.12 y g)  $\text{NaNbO}_3$  0.15.

## Resultados y Discusión



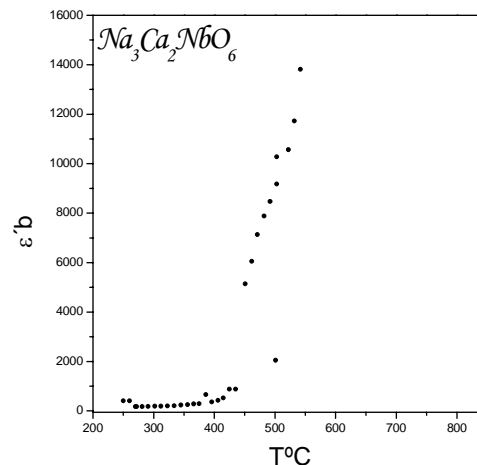
**Fig36.** Gráfica de impedancia del cálculo de capacitancia para identificar el origen de la respuesta eléctrica.

Los valores de capacitancia para todas las muestras de  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida obtenidos a partir del cálculo de  $C$  en el máximo de las curvas de impedancias oscilan entre  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  (F) cuyo origen es debido a la respuesta del grano. La permitividad, o constante dieléctrica  $\epsilon'_b$ , del grano del sistema cristalino, o del bulto como se maneja en la literatura especializada, puede calcularse mediante  $\epsilon'_b = fgC/\epsilon_0$ , donde  $fg$  es un factor geométrico que depende de la muestra,  $C$  es la capacitancia calculada de los semicírculos y  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm es la constante dieléctrica del vacío. En la Tabla 15 se muestra un conjunto de valores para  $C$  y su posible origen [42].

**Tabla 15.** Valores posibles de Capacitancia (F) dependiendo el origen de la respuesta eléctrica.

Capacitancia (F)	Origen de la respuesta
$10^{-12}$	Grano (bulto)
$10^{-11}$	Segunda fase minoritaria
$10^{-11}$ - $10^{-8}$	Frontera de grano
$10^{-10}$ - $10^{-9}$	Ferroeléctrico
$10^{-9}$ - $10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7}$ - $10^{-5}$	Interfase muestra/electrodo
$10^{-4}$	Reacción electroquímica

La permitividad del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  muestra algunas regiones donde parece haber picos, como arriba de  $400^\circ\text{C}$  y alrededor de  $480^\circ\text{C}$ , no perfectamente definidos, que podrían estar asociados con inestabilidades en el sistema cristalino, Fig37. Puesto que este compuesto está íntimamente relacionado con el  $\text{NaNbO}_3$  y este último tiene una serie de transiciones de tipo ferroeléctrico y antiferroeléctrico, como ya se había mencionado antes, en un intervalo amplio de temperaturas. Entonces se puede pensar en la posibilidad de que las inestabilidades que exhibe la curva de permitividad correspondan a transiciones ferro-paraeléctricas. Consideraremos en este trabajo que el comportamiento que muestran las curvas de permitividad o constante dieléctrica corresponde a un



**Fig37.** Gráfica de permitividad del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  independiente de la frecuencia.

## Resultados y Discusión

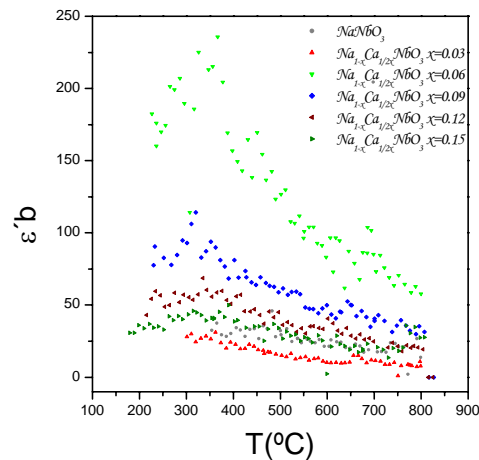
comportamiento de tipo ferroeléctrico del material. Los máximos en la curva localizarían la temperatura de transición ferro-paraeléctrica del compuesto.

En la caracterización dieléctrica, la técnica de espectroscopia de impedancias generalmente produce resultados confiables, debido a que los picos que representan temperaturas características están bien definidos. Sin embargo, a pesar del extremo cuidado que se tuvo en la realización de estos experimentos, este no es el caso con los compuestos estudiados. Para el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ , no se define ningún pico en la curva de permitividad Fig37., como tampoco ocurre con el  $\text{NaNbO}_3$ , Fig38.

Las permitividades correspondientes a los demás compuestos tampoco poseen picos definidos, como puede observarse en la Fig39. En estos últimos compuestos se puede ver un pico bastante claro alrededor de  $320^\circ\text{C}$ , común a todos ellos. Otros picos, por ejemplo, cerca de  $500^\circ\text{C}$ , para la composición de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$   $x=0.06$ , pueden ser observados. En la Fig38. se graficaron todas las permitividades. De esta última figura lo único claro es el pico a aproximadamente  $320^\circ\text{C}$ .

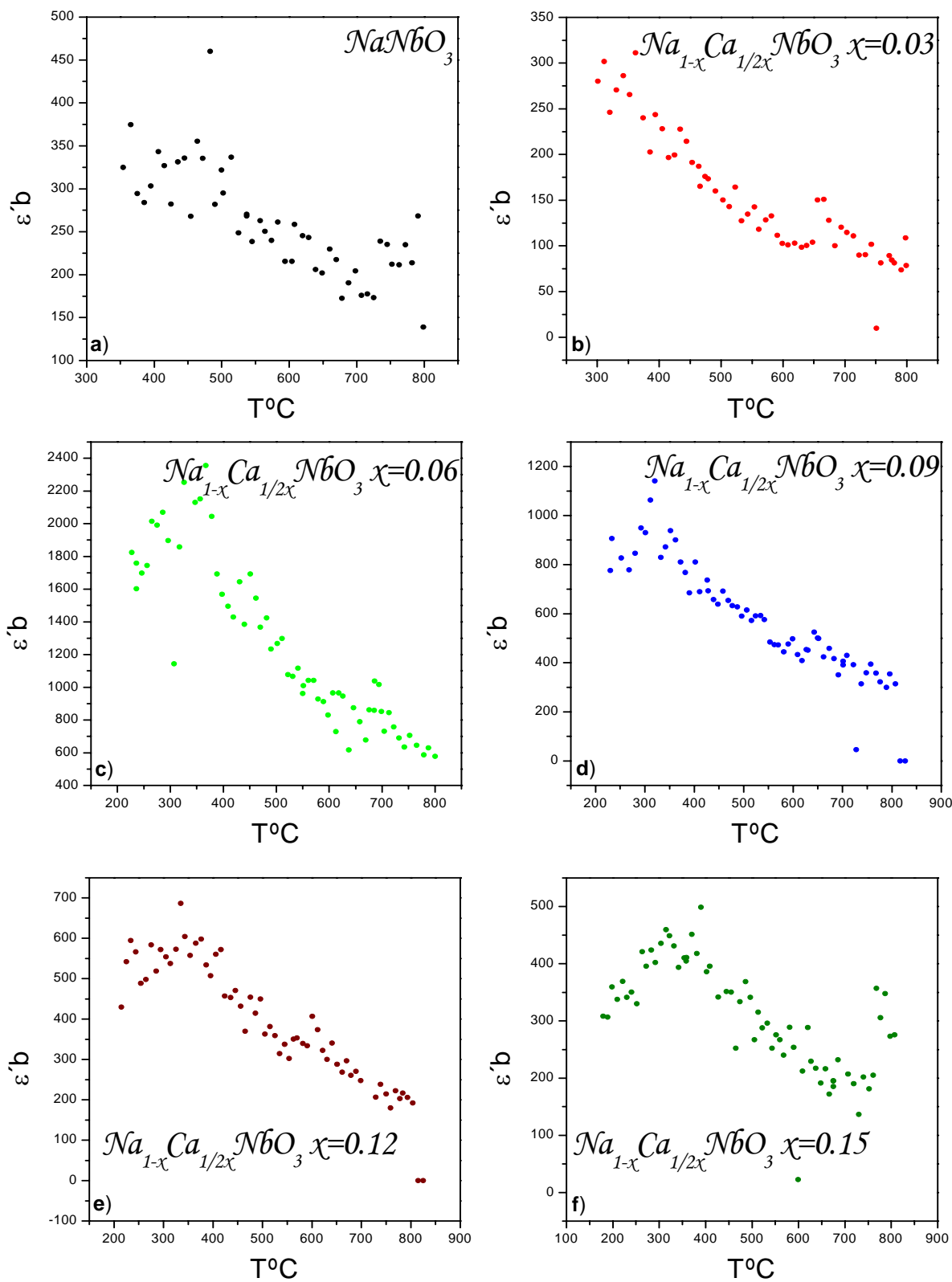
Esta circunstancia obliga a realizar otro tipo de experimento mediante el cual sea posible determinar con mayor confiabilidad las temperaturas características que no pueden ser conocidas de las gráficas de constante dieléctrica o permitividad. Para salvar este problema se hicieron experimentos de fotoacústica.

Esta técnica ha demostrado [43] ser muy efectiva en la localización de temperaturas de transición de fase. Brevemente se describirá aquí en que consiste esta técnica, los detalles técnicos pueden encontrarse en la literatura [44]. Lo que entenderemos por fotoacústica es la generación de una onda de sonido, proveniente de un material, provocada por la incidencia y absorción de un haz de luz de alta energía o un rayo láser.



**Fig38.** Permitividades del  $\text{NaNbO}_3$  y la solución sólida en conjunto.

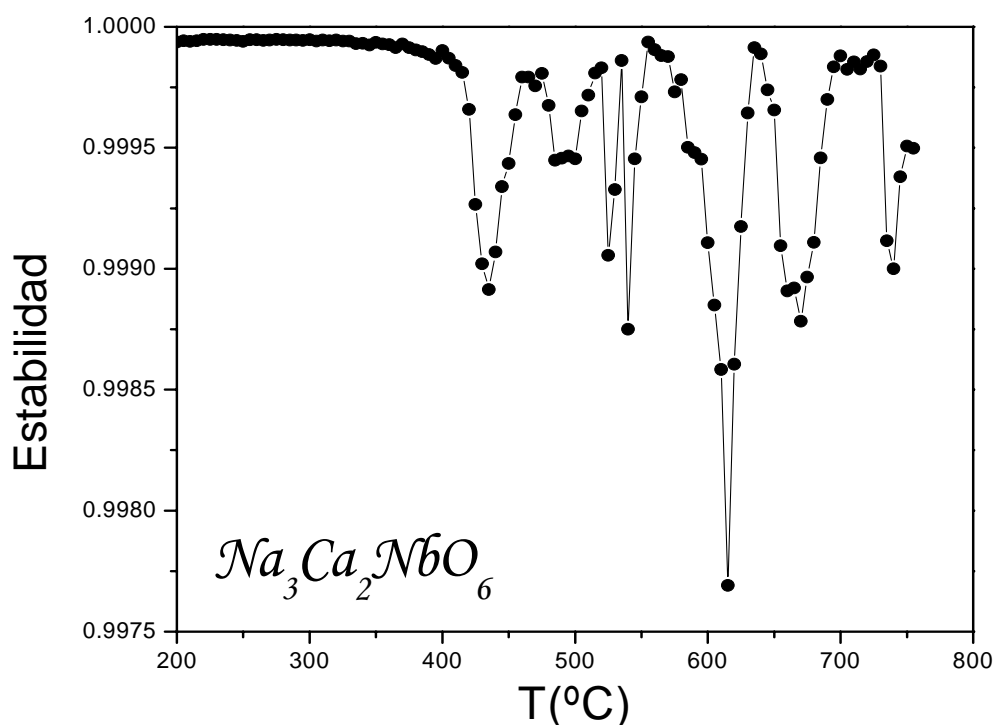
## Resultados y Discusión



**Fig39.** Gráficas de las permitividades del a)  $\text{NaNbO}_3$  y la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.06$ , d)  $x=0.09$ , e)  $x=0.12$  y f)  $x=0.15$ .

## Resultados y Discusión

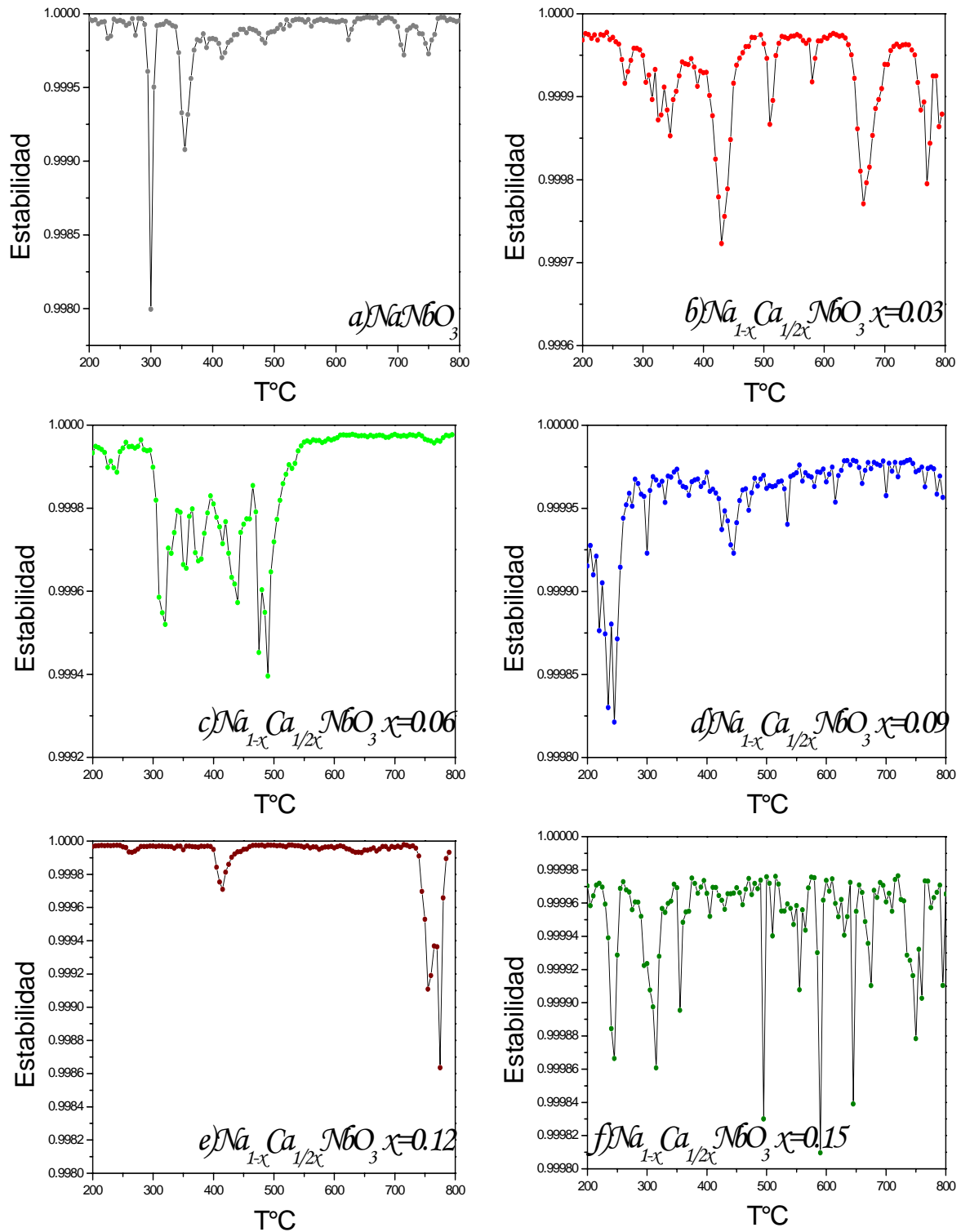
De manera que en los experimentos de fotoacústica lo que debe traer información de carácter físico es la señal acústica inducida por el rayo láser, por ejemplo. La señal de salida puede ser detectada por un transductor piezoeléctrico, pero lo importante es que el perfil de la onda acústica de salida debe traer información única y propia de la estabilidad termodinámica, es decir de las características microscópicas, del interior de la materia donde fue originada. Si las características microestructurales de la materia sufren algún cambio cuando el haz de luz está interactuando con la materia, es decir provocando el fenómeno fotoacústico, entonces el perfil de la onda de salida debe ser afectado por ese, o esos, cambios.



**Fig40.** Gráfica de Estabilidad del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  obtenida por la técnica de Fotoacústica

Esto significa que, si estamos haciendo un experimento con material cristalino, cualquier cambio en la red debe reflejarse en la señal fotoacústica emergente. Si los experimentos de fotoacústica se realizan en función de la temperatura, entonces será posible detectar por esta técnica todo cambio en el sistema físico que se esté estudiando. Por esta razón esta clase de experimentos ha resultado de gran utilidad en la localización de temperaturas de transición de fase.

## Resultados y Discusión



**Fig41.** Gráficas de estabilidad obtenidas por la técnica fotoacústica para el a)  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  : b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.06$ , d)  $x=0.09$ , e)  $x=0.12$  y f)  $x=0.15$



## Resultados y Discusión

---

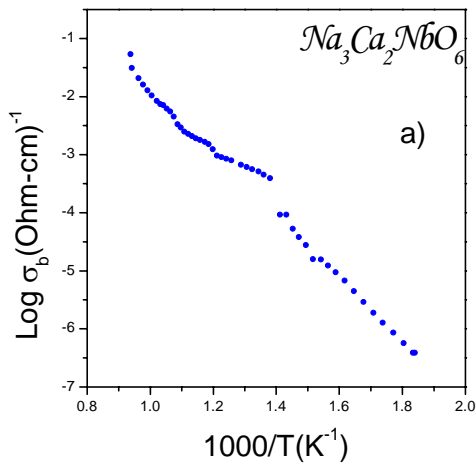
En los experimentos de fotoacústica realizados en los materiales preparados para este trabajo se utilizó una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto, mientras que la detección de la onda acústica fue, digamos, continua. Las características del equipo de fotoacústica utilizado son las siguientes: Láser Nd:YAG ( $\lambda=532$  nm,  $\Delta t=7$  ns,  $I=5$  mJ) Modelo Surelite 1 de Continuum, Medidor de Energía Energy Ratiometer RJ-7620 of Laser Precision Corp., osciloscopio Tektronix TDS 540 y un sensor Piezoeléctrico PZT a una frecuencia de resonancia de 250 kHz. Para el análisis de la señal de salida se construyó una función que compara señales que fueron originadas a temperaturas muy cercanas, de modo que si ocurre algún cambio en el material, conforme la temperatura cambia, entonces la comparación de las dos señales debe revelar ese cambio. A las curvas que se obtienen mediante este mecanismo, es decir, comparando respuestas a temperaturas muy cercanas entre sí, se ha dado en llamar curvas de estabilidad, puesto que realmente son un indicio de cómo se comporta la estabilidad del sistema físico en función de la temperatura.

La gráfica de estabilidad del óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  (Fig40.) presenta una región muy estable de 200°C hasta cerca de 400°C. Después de 400°C muestra varios picos, localizados aproximadamente en 425, 480, 515, 530, 605, 657 y 729°C. Comparando estos resultados con los de la Fig37., podemos identificar una coincidencia en las temperaturas dos primeras temperaturas. Por lo que se cree que, a 425°C y 480°C debe haber una transición de carácter ferroeléctrico. Las características y orígenes de las otras señales podrían ser de diferente naturaleza física.

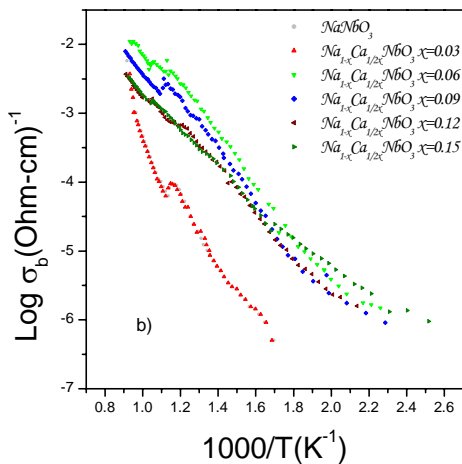
Las gráficas de estabilidad para el  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida se presentan en la Fig41. En todos los casos se pueden apreciar picos alrededor de 320, 430 y 480°C. Lo cual nos lleva a concluir que a estas temperaturas debe ocurrir una transición de tipo ferroeléctrico en estos compuestos. Los experimentos de fotoacústica se aprecian muchos picos adicionales que no se observan en permitividad, los cuales probablemente podrían deberse a cambios de tipo estructural que no están relacionados con las señales ferroeléctricas que se ven en permitividad.

### Conductividad

Una vez que se han obtenido los valores de resistividad, asociados a las gráficas de impedancias, es posible analizar el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura. La conductividad está dada por  $\sigma=fg/R$ , donde  $fg$  es una constante que depende de la geometría de la muestra que se estudia y  $R$  es la resistividad calculada de las gráficas de impedancias. Así, para cada temperatura, obtenemos los correspondientes valores de  $\sigma$  y los graficamos en función de la temperatura. El resultado se muestra en la Fig42a)., para el caso del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ . Es evidente que el comportamiento de la conductividad no se distribuye sobre una línea recta. Sin embargo sí es posible hacer una separación, del comportamiento de la conductividad, en ciertos intervalos de temperatura donde el comportamiento pueda ser aproximado a un comportamiento lineal. Esto último con la finalidad de poder calcular la energía de activación para conducción asociada con el proceso que permite el movimiento de portadores de carga.



**Fig42.** Gráficas de Arrhenius del óxido independiente de la frecuencia a)  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  y b)  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida .



tienden a mejorar su conductividad, respecto al compuesto madre ( $\text{NaNbO}_3$ ), los tres últimos invierten la tendencia anterior para exhibir un decrecimiento en la conductividad conforme el contenido de Ca crece. Tampoco se observa un comportamiento de tipo lineal en el esquema de Arrhenius.

De los resultados observados en las gráficas de  $\epsilon''$  vs T, estabilidad contra T y del comportamiento de la conductividad en función de la temperatura se puede concluir que: a) Las curvas de permitividad, en función de la temperatura, no producen suficiente información para determinar temperaturas características, como las que corresponden a temperaturas de transición ferroeléctrica. b) Las curvas de estabilidad termodinámica exhiben un comportamiento sumamente inestable de los compuestos, en el intervalo de temperatura estudiado. c) Comparando las gráficas de permitividad y fotoacústica fue posible determinar la temperatura y la naturaleza de la inestabilidad asociada con los picos de las curvas. Por ejemplo, en el caso del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  los picos cercanos a  $430^\circ\text{C}$  y  $480^\circ\text{C}$

En la curva de conductividad que se muestran en la Fig42a). puede apreciarse una región donde se presenta un cambio de curvatura, esta alteración de la curva de conductividad se utilizó para dividir en dos regiones el intervalo de conductividad investigado. Así, se mencionará como región de bajas temperaturas a la región debajo del máximo relativo de conductividad y como región de altas temperaturas a la región arriba del máximo de conductividad.

Para los otros compuestos, incluido el  $\text{NaNbO}_3$ , la conductividad en función de la temperatura se muestra en la Fig42b). Las energías de activación calculadas se pueden ver en la Tabla 16 y 17. La energía de activación, en la región de bajas temperaturas, está debajo de 1eV. En todos los casos, excepto para el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ . En la región de bajas temperaturas el valor absoluto de la energía de activación para el  $\text{NaNbO}_3$  es mayor que 1eV., pero para los demás compuestos el valor calculado de E2 no alcanza 1eV. En la Tabla 18 se muestran las temperaturas a las que ocurre el punto de inflexión en la correspondiente curva de Arrhenius.

Respecto al comportamiento en conductividad, de cada uno de los compuestos estudiados, podemos decir que no siguen una secuencia ordenada, pues mientras los primeros (Ca= 0.02, 0.06)

## Resultados y Discusión

deben estar asociados con transiciones de tipo ferroeléctrico. Mientras que para el  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida los picos a 320, 430 y 480°C deben corresponder a transiciones ferroeléctricas. d) Los otros picos en las curvas de estabilidad parecen estar asociados con otro tipo de inestabilidad en los compuestos estudiados. En el presente estudio no han sido aclarados estos puntos a pesar del extremo cuidado con que fueron realizados los experimentos. e) De la forma y el valor de capacitancia sacado de las gráficas de impedancias, en la región de bajas frecuencias, se deduce que los compuestos tienen un componente iónico en la conductividad, aun cuando éste puede ser pequeño comparado con el componente electrónico que está involucrado en la conductividad total. f) En las gráficas de Arrhenius también se hace evidente la inestabilidad que presentan los compuestos estudiados. Las curvas de Arrhenius no son lineales y la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura no sigue una secuencia u orden conforme cambia la concentración de Ca.

**Tabla 16.** Energías de activación del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ .

$1000/T_{pi} (K^{-1})$	T°C	$E_{a1}$	$E_{a2}$
1.3802	451°C	1.1041	0.8215

**Tabla 17.** Energías de Activación del  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$ .

Composición	$T_{pi}$	$E_{a1}$	$E_{a2}$
$\text{NaNbO}_3$	1.1675	0.90195	1.58008
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	1.0975	0.79231	0.94712
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	1.0614	0.69878	0.8154
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	1.1072	0.75803	0.64395
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	1.0502	0.6076	0.78937
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	1.0546	0.48943	0.68243

**Tabla 18.** Puntos de cambio de pendiente en las gráficas de Arrhenius para el  $\text{NaNbO}_3$  puro y la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$ .

Composición	$1000/T_{pi} (K)$	T(°C)
$\text{NaNbO}_3$	1.1542	593.25
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015}\text{NbO}_3$	1.1542	593.25
$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.03}\text{NbO}_3$	1.0550	674.71
$\text{Na}_{0.91}\text{Ca}_{0.045}\text{NbO}_3$	1.1015	634.70
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.06}\text{NbO}_3$	1.0425	686.08
$\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.075}\text{NbO}_3$	1.0550	674.71

En comparación con el óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$  [45], el comportamiento del óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  es muy similar, a diferencia del  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$  quien no es conductor[46], por lo cual, se cumplió el objetivo de síntesis del nuevo óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  que era además de obtener un nuevo compuesto, este debía presentar conductividad, aunque en este caso no se mejoró.

### Microscopia Electrónica

La microscopia electrónica fue utilizada para observar que efectivamente se obtuvieron "nanobarras" de  $\text{NaNbO}_3$  por el procedimiento de síntesis implementado, sin embargo en este estudio, no se aporta información con más profundidad con ésta técnica. En las imágenes de las Fig43., se aprecian una especie de haces formados a su vez de muchas "nanobarras", las cuáles al parecer se encuentran perfectamente alineadas en una misma dirección. El diámetro de los haces de nanobarras es de aproximadamente 100 nm, mientras que el largo no se pudo establecer debido a que la imagen de mayor aumento no permite calcularlo con seguridad pero probablemente sea de micras, esto debido a que son demasiado largos y salen de la imagen.

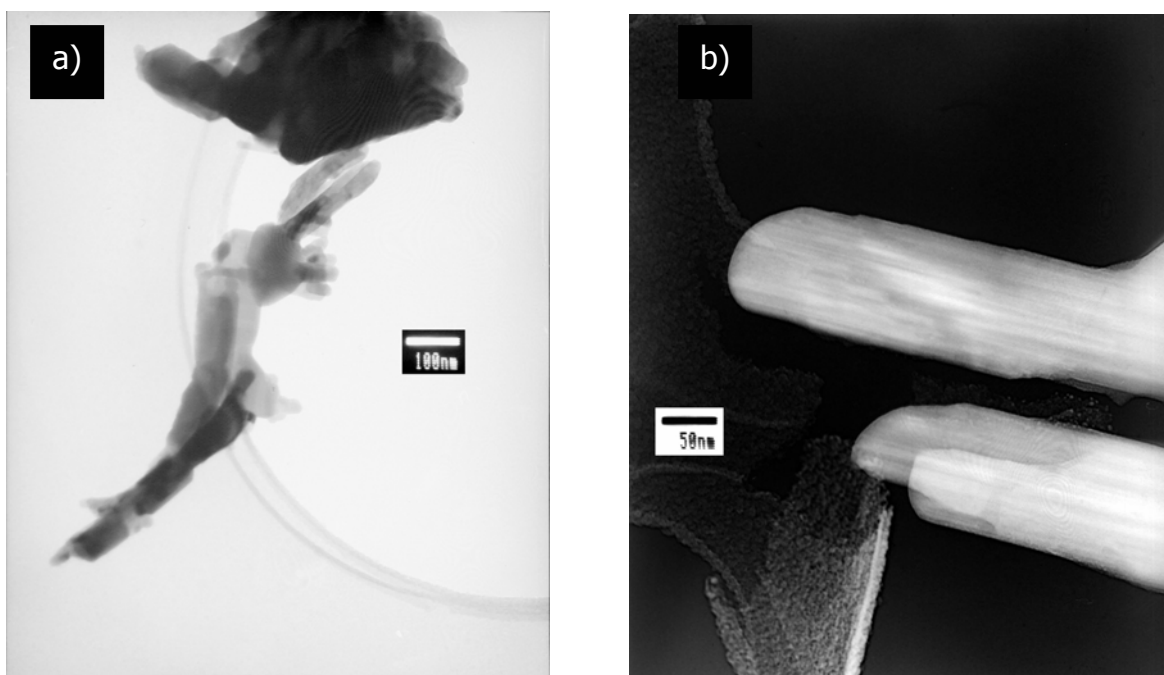
Lin [38] reporta que su producto es en forma de "barra" tal como muestran sus imágenes de microscopia electrónica de barrido, comprobando que esa sustancia es ciertamente un sólido no poroso en lugar de un tubo hueco. Las barras son completamente uniformes, pero su superficie externa cilíndrica no lo es. La mayoría de esas barras tienen una distribución de diámetro de 200-400 nm y una distribución de longitud de 40-60  $\mu\text{m}$ . También resaltan que pudieron encontrar algunas barras con un diámetro menor de 100 nm, asumiendo una longitud promedio de 50  $\mu\text{m}$  y un diámetro de 300 nm.

La formación de las nanobarras aun no queda bien establecida, ha tratado de seguirse por microscopia electrónica de barrido durante las diferentes etapas de la reacción. El proceso descrito de acuerdo a lo observado es inicialmente la formación de láminas u hojuelas apiladas creadas después de que el sólido entre en contacto con la solución acuosa durante la reacción, estas láminas tienen un ambiente distinto en cada cara (las que están en contacto entre si, y las que están en contacto con la solución acuosa), en la cara de las láminas más externas que están en contacto con la solución concentrada de NaOH tendrá en su superficie iones  $-\text{OH}^-$ , mientras que en el bulto del cristal se tendrán tanto iones  $\text{Na}^+$  como  $\text{O}^{2-}$ , creando una tensión momentánea provocando que la lámina se curve y sea exfoliada al mismo tiempo. El enrollamiento de esta lámina se puede dar en los dos bordes equidistantes, formando dos nanobarras de la misma lámina, con lo cual se podría explicar que en la imagen se observe el apilamiento de diferentes nanobarras en la misma dirección.

La Fig44a). es la Imagen de Difracción de Microscopia de Transmisión de un aglomerado de la Fig43a)., formada por círculos concéntricos, comportamiento característico de un material policristalino. Las Fig44b). y c). corresponden a las nanobarras de los haces de la Fig43b). En la Fig44b). se observan "líneas" entre los puntos de difracción las cuales son un reflejo de las fallas o dislocaciones en el material las cuales se alcanzan a apreciar en los haces de la Fig43b). cuyas barras que lo conforman crecen en una misma dirección pero con algunas fracturas y desviaciones.

## Resultados y Discusión

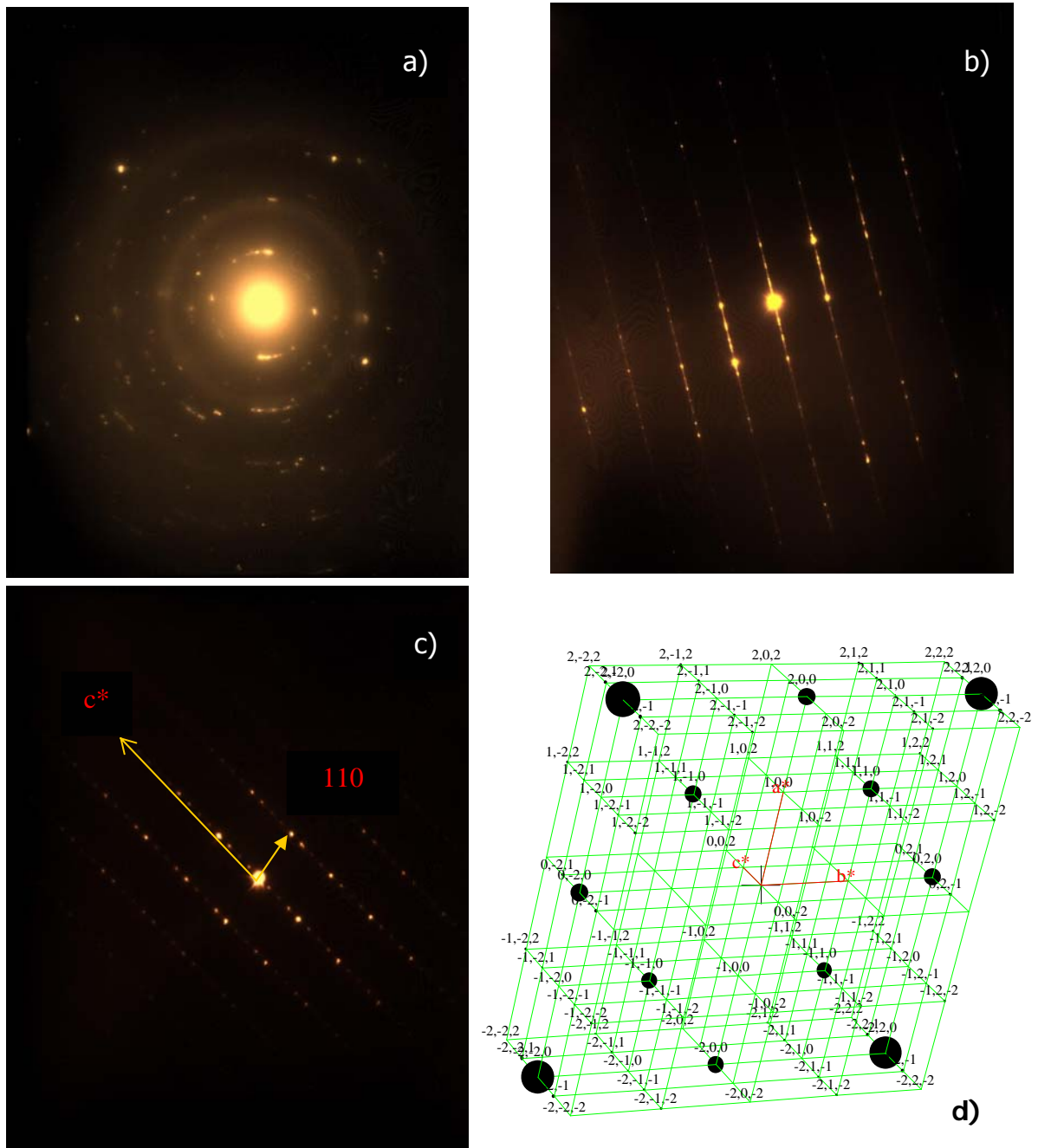
En la Fig44c). se indica la dirección del eje  $c^*{}^1$  y la dirección  $[110]^*$ . Los cálculos realizados sobre esta imagen se aproximan a lo encontrado por Difracción de Rayos-X, el valor de  $c=15.454$  y  $b=5.695$  Å, los cuales se cotejaron con la información de la tarjeta PDF # 73-803 de la Fig18. confirmando la correcta asignación del polimorfo del  $\text{NaNbO}_3$  que corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Pbcm}$  (57).



**Fig43.** Microscopia Electrónica de Transmisión. a) Al centro de la imagen, unidas en diferentes direcciones un conjunto de varillas a 75 000 aumentos. b) Dos nanobarras de aproximadamente 100nm formadas de al parecer muchas nanobarras de aproximadamente 5 nm a 150 000 aumentos.

La Fig44d). es la representación de la Red Recíproca del  $\text{NaNbO}_3$  generada con los datos obtenidos del Refinamiento por el Método de Rietveld en el programa CaRIne 3.1v., la orientación de esta imagen, en la cual se observan las diferentes direcciones, es una aproximación a la de la Fig44c). en la cual coinciden la orientación de los ejes y las direcciones.

<sup>1</sup> El \* se refiere al eje recíproco

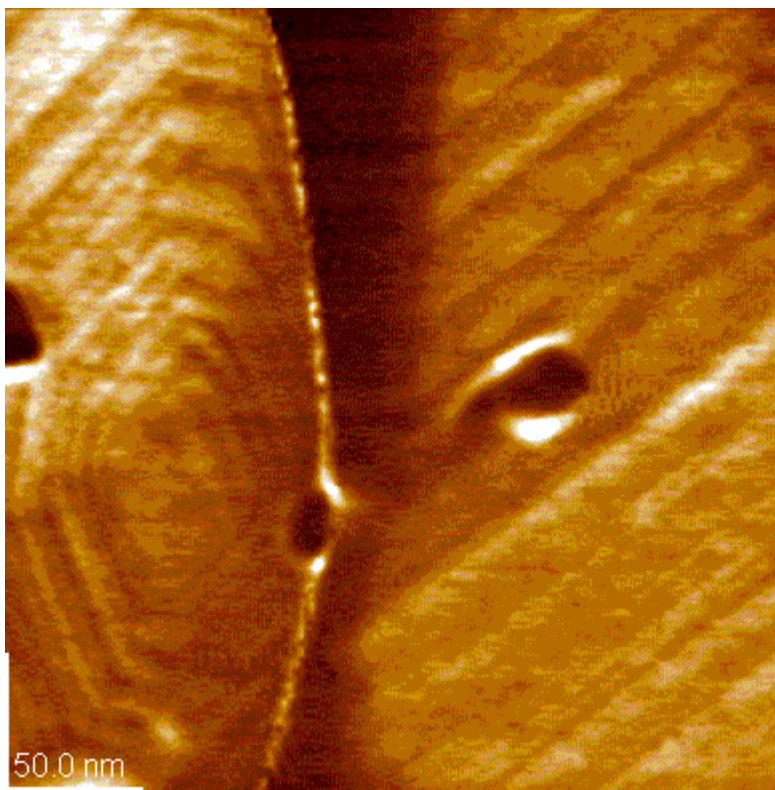


**Fig44.** Microscopia Electrónica de Transmisión. Difracción a) del bulto de la muestra, b) y c) de las nanobarras. d) Representación de la Red Recíproca del  $\text{NaNbO}_3$  modelado a partir de los datos del Refinamiento en la dirección  $[110]$ .

### Microscopia de Fuerza Atómica

Adicionalmente, se realizó un análisis por Microscopia de Fuerza Atómica de la muestra de  $\text{NaNbO}_3$  puro, en cuya imagen se puede apreciar lo descrito anteriormente con la Microscopia de Transmisión, se puede ver un crecimiento concéntrico de lo que podría ser uno de los haces cuyo centro es de aproximadamente 50 nm de diámetro a la cual están cubriendo varias capas enrolladas sobre sí mismas dando el aspecto del corte de una "cebolla". También se observan lo que podrían ser la alineación de una serie de haces orientados en una misma dirección, confirmando la propuesta ya mencionada de la formación de las nanobarras de enrollarse por bordes equidistantes para formar dos nanobarras de una misma lámina, y quedar así alineadas en una misma dirección. De la misma manera que en la Microscopia Electrónica de Transmisión, no se alcanza a apreciar el largo de las nanobarras con el aumento utilizado porque sale de la escala de la imagen.

**Fig45.** Imagen de Microscopia de Fuerza atómica del  $\text{NaNbO}_3$ . A la izquierda se observa un crecimiento concéntrico de uno de los haces cuyo centro es de aproximadamente unos 50 nm. A la derecha, lo que podría ser una vista longitudinal de los haces, donde de nuevo al parecer se encuentran alineados en una sola dirección.



Conclusiones



## Conclusiones

- Se construyó una porción del Diagrama de Fases Ternario del Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir de los datos obtenidos de la literatura y con la adición de los compuestos sintetizados en este trabajo.
- En la línea de incompatibilidad entre el  $\text{NaNbO}_3$  y el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  se encontró una nueva solución sólida de fórmula  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$ .
- La metodología de síntesis alternativa para obtener óxidos de  $\text{NaNbO}_3$  por una técnica similar a la síntesis hidrotermal mostró ser efectiva evitando el uso de un autoclave.
- El óxido de  $\text{NaNbO}_3$  que se obtuvo, por la síntesis hidrotermal modificada, es puro y de tamaño nanométrico.
- Se encontró que el óxido  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$ , cristalizan en el sistema cristalino ortorrómbico, con un grupo espacial Pbcm (57).
- Se midieron las densidades del  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones sintetizadas comprobándose la formación de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$ , la cuál presenta una desviación negativa de la ley de Vegard.
- El  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$ , se refinaron por el método de Rietveld, los valores obtenidos de los criterios representativos del refinamiento significan que se obtuvo un buen ajuste.
- De los análisis por Espectroscopia de Impedancias del nuevo óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  se observa que: en las gráficas de impedancia  $Z''$  vs  $Z'$  el origen de la respuesta eléctrica se debe únicamente al grano; el cálculo de capacitancia en la región de bajas frecuencias indica que los portadores de carga son los iones, en este caso  $\text{Na}^+$ ; la gráfica de  $\epsilon''$  vs  $T(^{\circ}\text{C})$  no se define ningún pico, lo cuál podría estar asociado a inestabilidades en el sistema cristalino que exhiben un comportamiento ferro-paraeléctrico; la conductividad del  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  presenta inflexiones a lo largo de su curva, reflejo de las inestabilidades del sistema, los valores de conductividad son comparables a los del óxido  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ , la energía de activación es mayor a 1eV.

En el caso del óxido de  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en el intervalo de  $0.0 < x < 0.15$  se encontró: el  $\text{NaNbO}_3$  presenta un solo semicírculo a lo largo de todo el intervalo de temperaturas estudiado, comportamiento debido a una respuesta del grano, en el caso de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{\frac{1}{2}x}\text{NbO}_3$  en todos los casos se observa el traslape de dos semicírculos debido a una respuesta eléctrica del grano y fronteras de grano; los valores de capacitancia para el  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida oscilan entre  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  (F) cuyo origen es debido a la respuesta del grano; para el óxido  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida no se define ningún pico en la curvatura de permitividad, por lo que no dan información suficiente para declarar temperaturas de transición

## Conclusiones

---

ferroeléctrica, aunque se aprecia un pico muy claro alrededor de 320°C en todos los casos; la conductividad del  $\text{NaNbO}_3$  y su solución sólida presentan una secuencia ordenada: aumenta en las composiciones de 0.03 y 0.06 y disminuye en 0.09 a 0.15 paulatinamente; en ningún caso se exhibe un comportamiento lineal en las gráficas de Arrhenius; únicamente en el  $\text{NaNbO}_3$  se encontró un valor de energía de activación mayor de 1eV.

- La información obtenida de la Técnica de Fotoacústica concuerda con lo observado por la Espectroscopia de Impedancias. Las gráficas de estabilidad para el  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$  muestran una gran cantidad de picos, debidos probablemente a inestabilidades y transiciones de fase del nuevo óxido, los picos a 425 y 480°C se deben a transiciones de carácter ferroeléctrico. En el caso del  $\text{NaNbO}_3$  y todas las composiciones de la solución sólida  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1/2x}\text{NbO}_3$  también se aprecian una gran cantidad de picos, los más importantes alrededor de 320, 430 y 480°C presentes en todos los casos, los cuales están asociados a cambios de tipo ferroeléctrico.

- La asignación tanto del sistema cristalino como la del grupo espacial se corroboró con la ayuda de la Microscopía Electrónica de Transmisión, además, de la formación de nanoalambres de  $\text{NaNbO}_3$  del orden de 5-50 nm de diámetro y de varias micras de largo.

- La Microscopía de Fuerza Atómica, fue una herramienta más para demostrar la formación de nanobarras de  $\text{NaNbO}_3$  con la síntesis utilizada.

Apéndice

---

Apéndice

Tabla A. Compuestos que contienen Na, Ca y Nb recopilados de la literatura.

Compuesto	Valor de d			No. PDF
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.50	2.26	2.15	15-68
NaO <sub>3</sub>	2.90	2.04	1.95	18-1235
NaO <sub>2</sub>	2.68	2.77	1.93	6-500
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.55	1.79	1.81	9-75
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.10	3.79	1.90	16-270
Na <sub>2</sub> O	1.97	2.78	3.21	23-528
Na <sub>2</sub> O	1.95	3.19	2.76	3-1074
Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	6.16	5.17	3.06	44-60
NaNbO <sub>2</sub>	5.88	2.14	1.72	43-1173
Na <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	5.42	8.16	4.16	22-1454
NaNbO <sub>3</sub>	5.22	2.98	4.43	37-1076
Na <sub>5</sub> NbO <sub>5</sub>	5.15	4.49	4.04	40-807
Na <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	4.50	4.05	5.17	25-854
Na <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	3.98	3.32	2.29	30-1229
Na <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	3.96	3.01	3.44	13-329
NaNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3.95	3.43	10.3	20-1143
NaNb <sub>13</sub> O <sub>33</sub>	3.78	3.61	3.39	20-1146
Na <sub>2</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>51</sub>	3.61	3.43	3.80	13-328
NaNb <sub>13</sub> O <sub>33</sub>	3.60	3.43	3.77	21-1368
NaNb <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	3.56	4.86	2.85	13-330
Na <sub>2</sub> Nb <sub>14</sub> O <sub>36</sub>	3.54	3.82	4.86	30-1230
NaNb <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	3.53	2.84	3.80	34-1492
NaNb <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	3.42	1.98	5.69	41-399
NaNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3.35	10.1	6.61	40-1193
Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	3.06	3.02	6.11	20-1145
NaNbO <sub>3</sub>	2.97	3.06	1.60	26-1380
NaNbO <sub>3</sub>	2.75	3.91	3.88	33-1270
NaNbO <sub>3</sub>	2.76	3.90	1.95	19-1221
Na <sub>4</sub> NbO <sub>4</sub>	2.67	4.34	2.81	28-1118
Na <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	2.30	2.66	1.63	22-1391
Na <sub>2</sub> NbO <sub>3</sub>	2.10	2.43	2.97	23-1025
Ca(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.83	2.03	1.92	9-170
α-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	4.00	2.83	2.00	49-910
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.80	2.96	4.22	23-122
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3.06	1.81	1.53	39-1392
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.97	1.82	1.55	42-2
Ca <sub>0.95</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	2.93	2.77	1.76	45-149
Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	2.84	2.82	4.00	49-911
Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.82	3.99	1.99	15-156
Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8-x</sub>	2.82	3.98	1.99	31-288
CaNbO <sub>3</sub>	2.80	3.96	1.98	47-1668
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.20	3.29	4.21	18-301

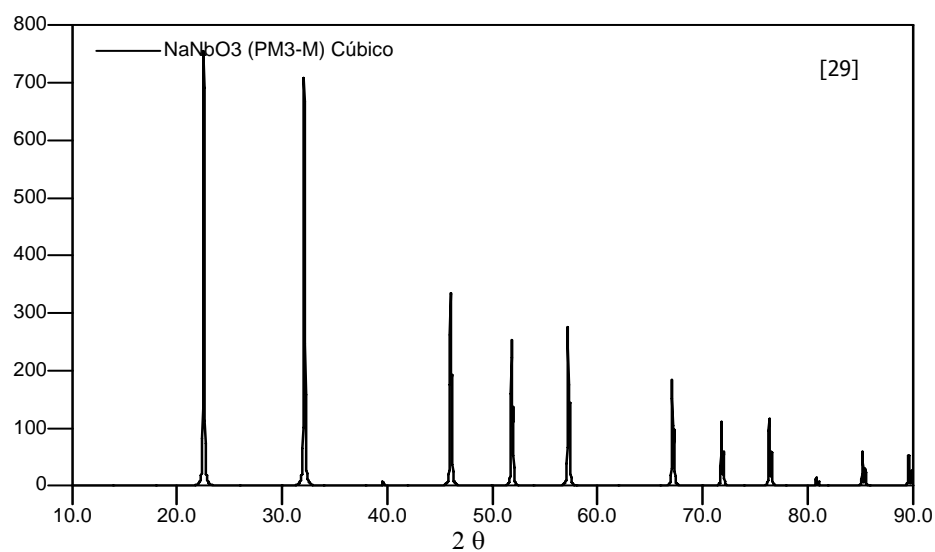
## Apéndice

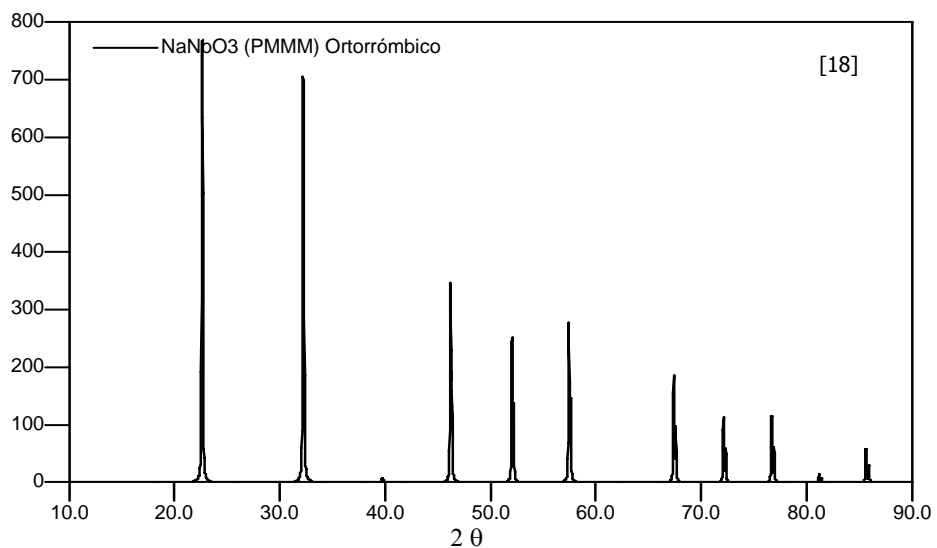
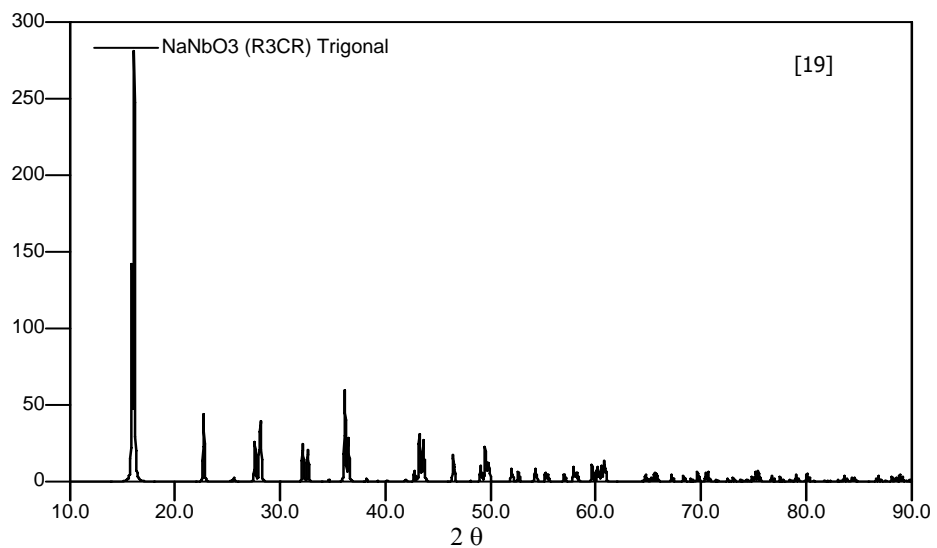
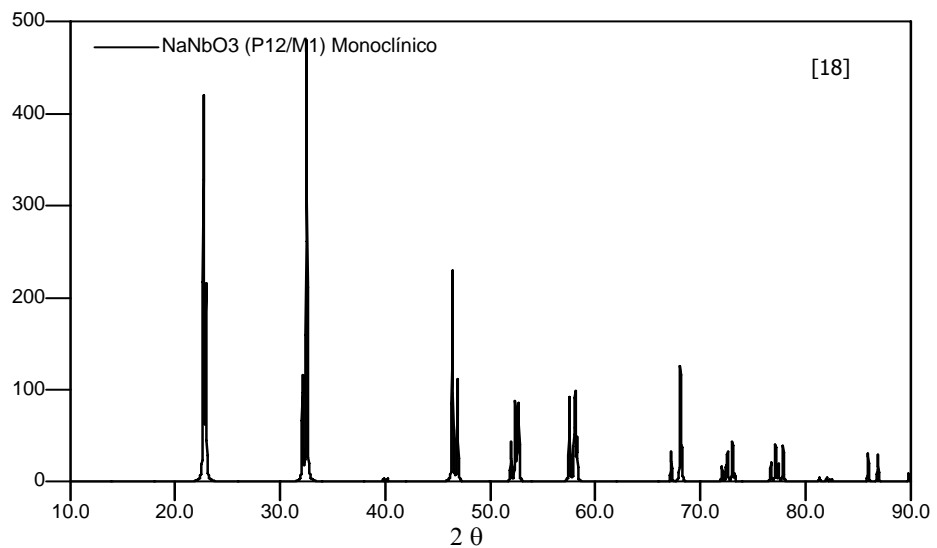
CaO	3.33	3.00	2.28	28-775
CaO <sub>2</sub>	2.52	2.95	1.92	3-865
CaO	2.41	1.70	2.78	37-1497
CaO	2.41	1.70	2.78	48-1467
CaO <sub>4</sub>	1.21	2.63	1.95	21-155
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.36	3.04	2.52	41-1440
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.18	2.64	6.71	25-804
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.05	6.38	4.39	33-1221
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.56	5.52	4.96	21-1348
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •5H <sub>2</sub> O	3.21	2.64	6.41	21-343
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	2.67	2.58	5.15	24-1065
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	2.51	2.65	2.57	22-476
NaCa <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	3.22	16.1	4.18	27-1411
Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	3.14	2.69	18.8	27-1413
NaCa <sub>8</sub> Nb <sub>9</sub> O <sub>31</sub>	2.72	1.92	4.21	27-1412
β-NaCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2.07	3.62	4.83	35-1295
α-NaCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2.04	3.57	2.81	35-1296
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.18	4.14	4.39	12-104
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.98	3.67	6.39	43-1042
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.98	3.67	2.85	22-1196
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.95	3.14	3.11	27-1312
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.86	3.19	1.95	18-911
β- Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	3.77	3.73	3.60	19-863
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.77	2.78	3.59	27-1311
NbO <sub>2</sub>	3.75	3.60	3.44	19-859
α-Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	3.75	3.60	3.44	19-861
β- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.75	3.59	1.91	19-862
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.75	3.57	2.79	32-711
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.75	3.57	1.91	30-872
NbO <sub>2.46</sub>	3.74	3.59	3.49	23-447
NbO <sub>2.40</sub>	3.73	2.79	2.06	42-770
NbO <sub>2.49</sub>	3.65	3.55	3.75	30-871
γ'-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.65	3.08	2.98	19-864
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.64	3.75	3.49	37-1468
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	3.61	2.80	3.77	34-1169
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	3.61	2.80	3.74	16-734
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.56	3.78	3.59	20-804
NbO <sub>2.432</sub>	3.49	3.57	5.09	30-870
β-NbO <sub>2</sub>	3.43	2.55	1.76	44-1053
NbO <sub>2</sub>	3.42	2.55	1.75	34-898
NbO <sub>2</sub>	3.42	2.54	1.75	9-235
NbO <sub>1.929</sub>	3.42	2.54	1.75	34-762
NbO <sub>2</sub>	3.42	2.54	1.75	43-1043
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.15	3.93	2.46	27-1003
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.14	3.93	2.45	30-873
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.12	3.93	2.45	28-317

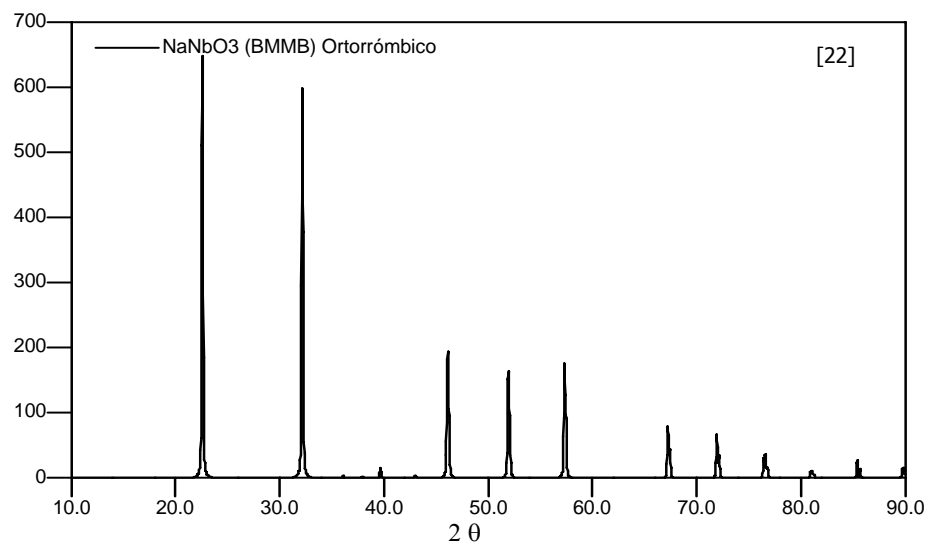
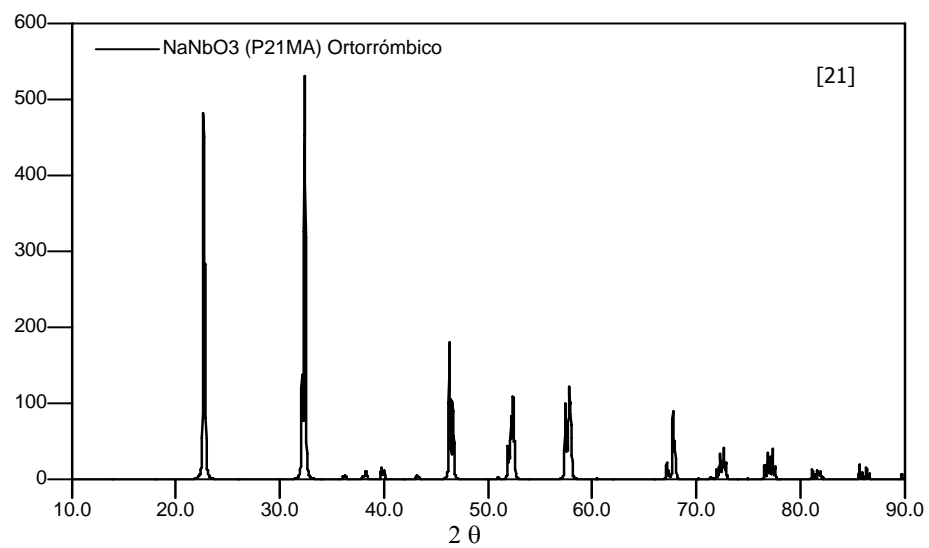
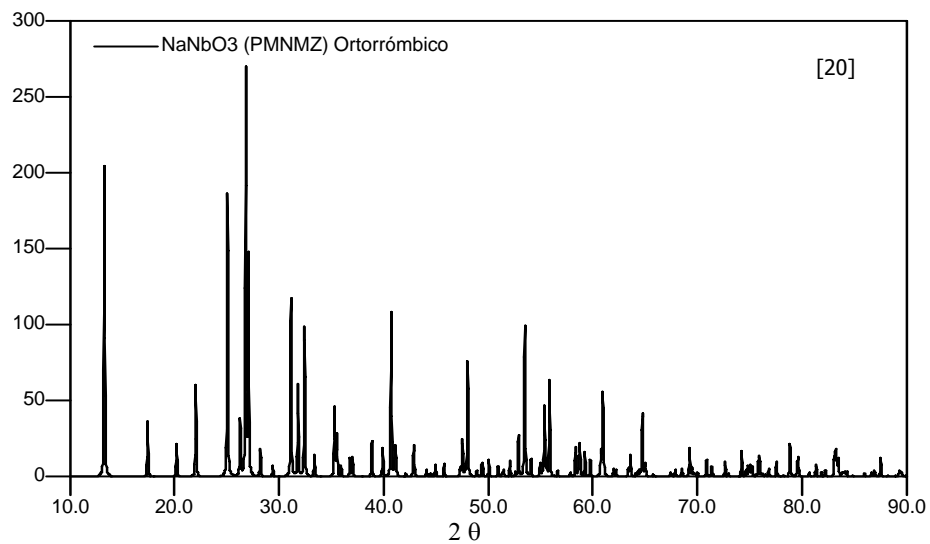
## Apéndice

$\text{Nb}_2\text{O}_5$	3.12	2.71	3.90	32-710
$\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$	3.08	3.64	2.98	26-885
$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	2.80	2.71	3.61	16-733
$\text{NbO}_2$	2.75	1.69	1.93	17-717
$\text{Nb}_4\text{O}_5$	2.74	1.93	1.68	48-1265
$\text{NbO}$	2.46	2.12	1.50	42-1125
$\text{NbO}_{0.7}$	2.43	2.10	2.97	47-1694
$\gamma\text{-Nb}_6\text{O}$	2.35	1.37	2.39	15-258
$\text{NbO}_{1.1}$	2.11	2.43	2.98	47-1695
$\text{NbO}$	2.11	1.49	0.94	43-1290

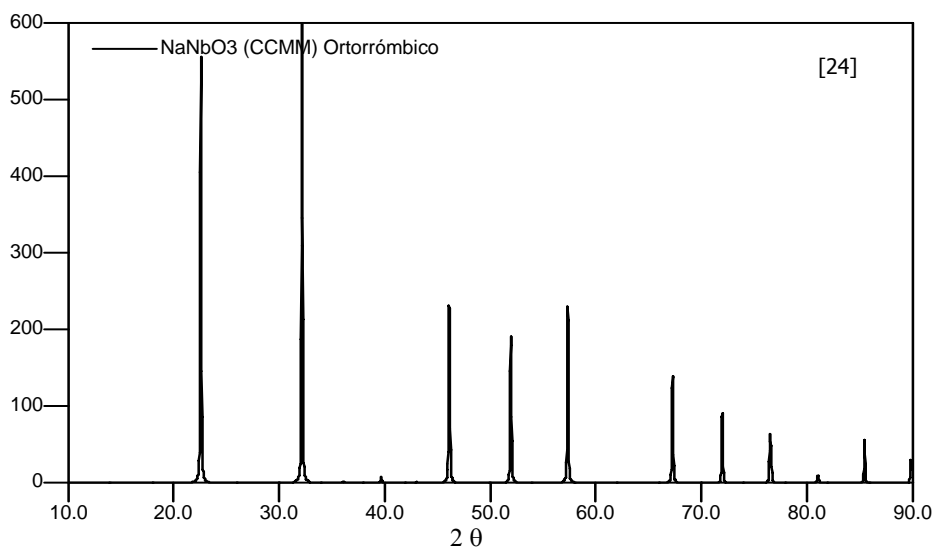
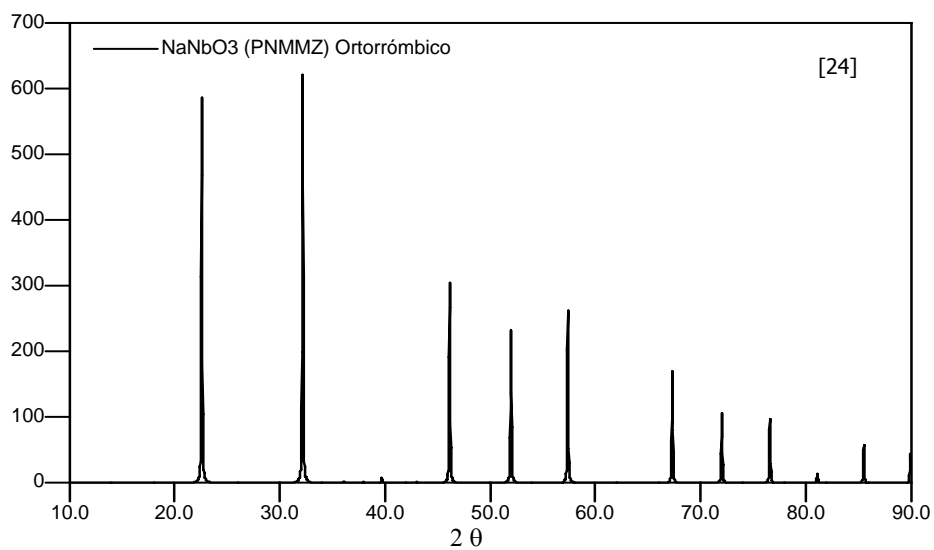
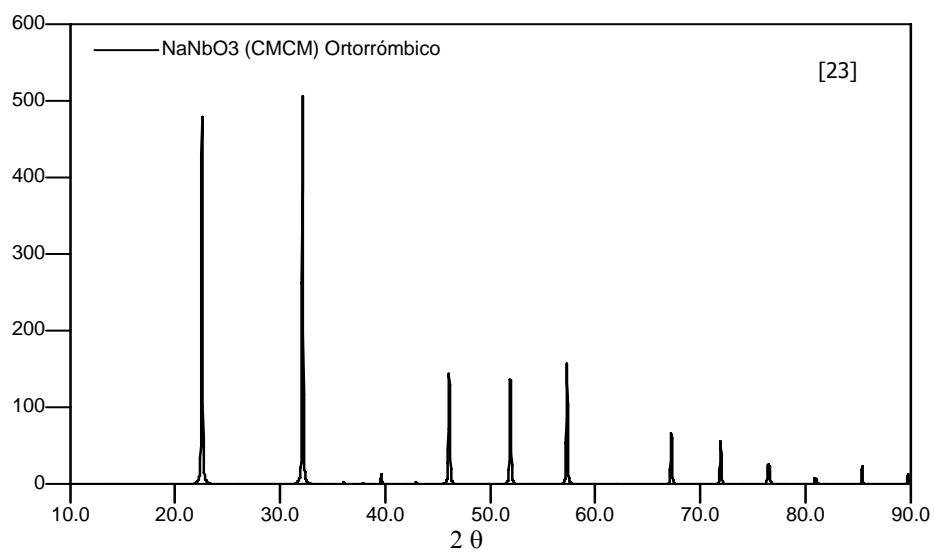
**Gráficas B.** Patrones de Difracción de Rayos-X de los 16 diferentes polimorfos del  $\text{NaNbO}_3$ .

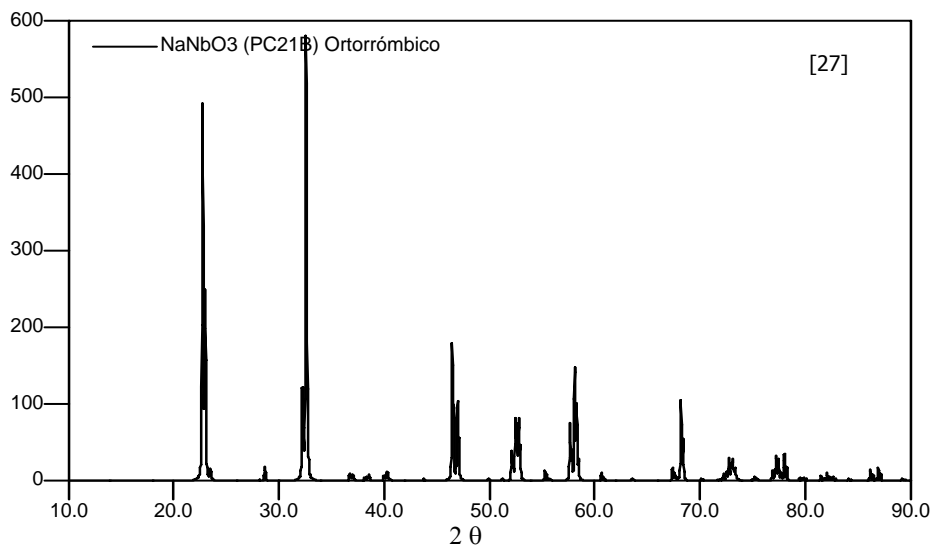
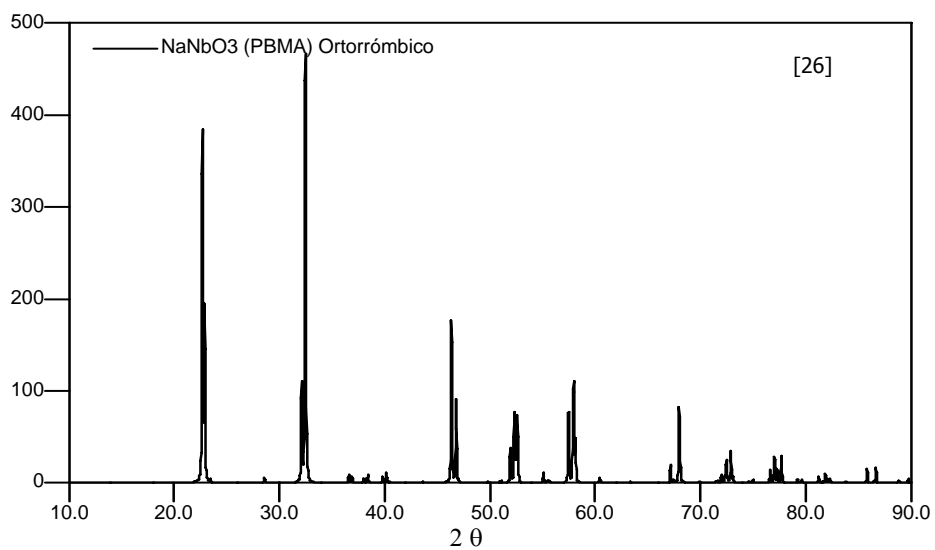
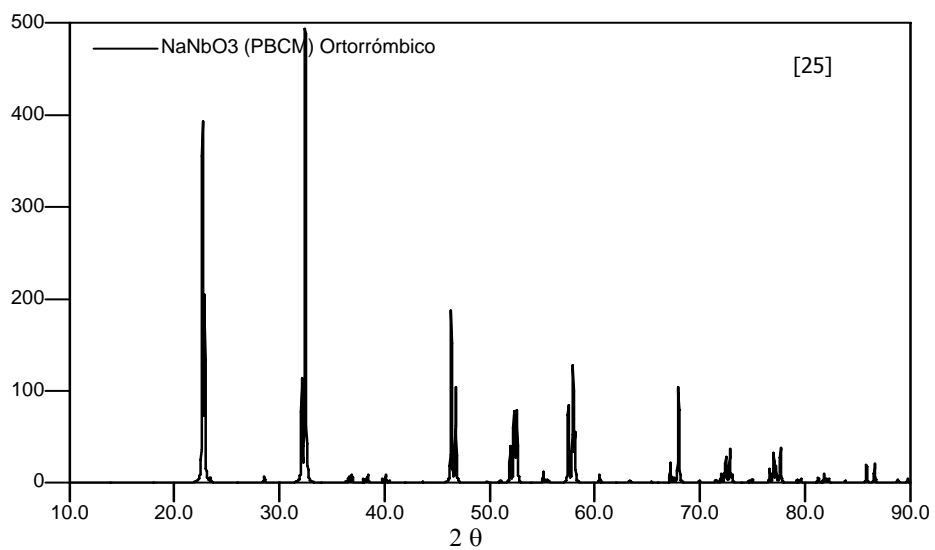


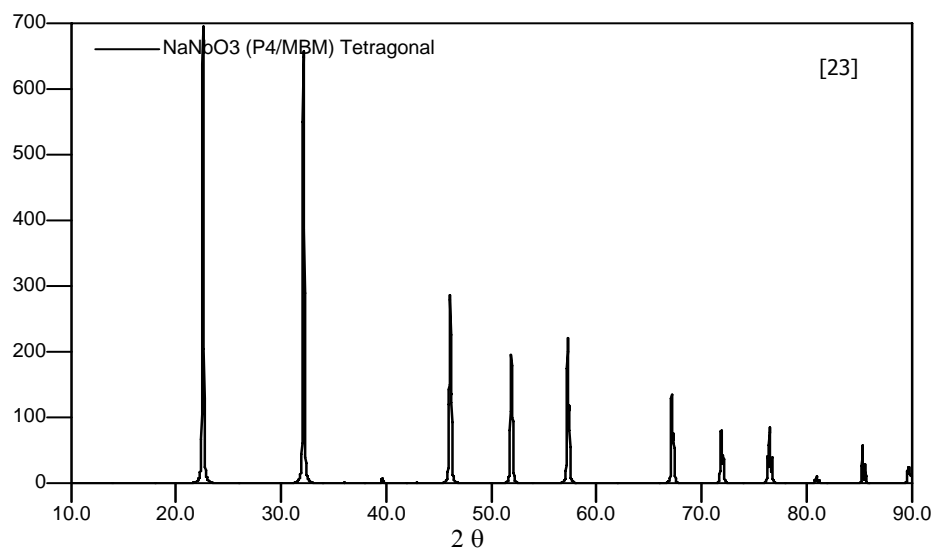
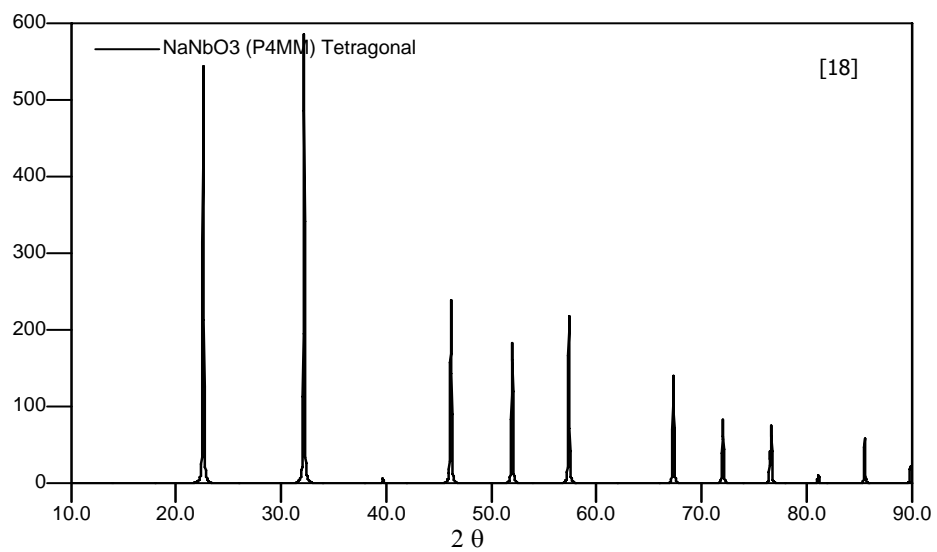
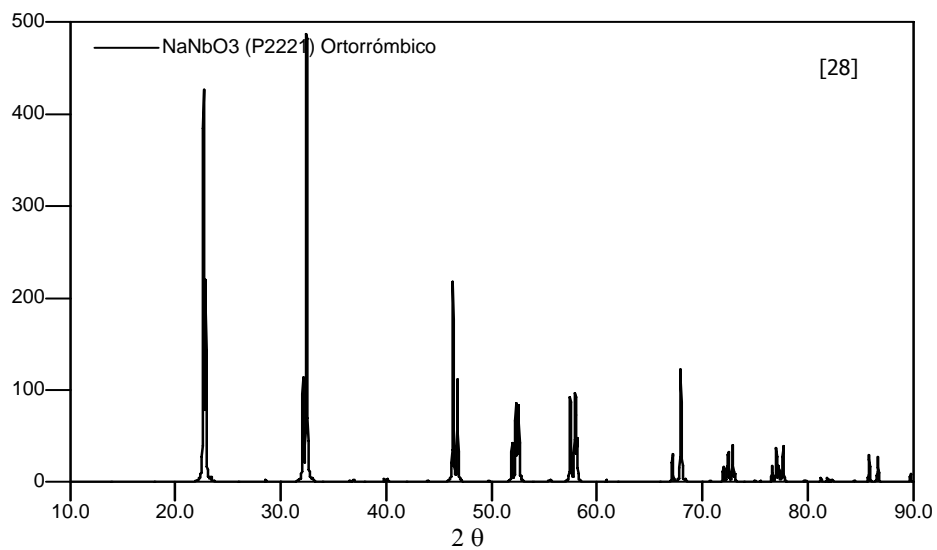












**Tabla B.**

70-2005	Quality: C	Na3 Nb O4
CAS Number:		Sodium Niobium Oxide
Molecular Weight: 225.87		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 783.13		Ref: Darriet, J., Galy, J., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 97, 3 (1974)
Dx: 3.831	Dm:	
Sys: Monoclinic		
Lattice: End-centered		
S.G.: C2/m (12)		
Cell Parameters:		
a 11.12	b 12.98	c 5.746
$\alpha$	$\beta$ 109.41	$\gamma$
I/lor: 2.61		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 006116		

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1624	366	1	1	0	2.1733	12	4	2	2	1.7243	27	3	3	3
6.4940	236	0	2	0	2.1646	12	0	6	0	1.7114	2	3	3	2
5.4194	773	0	0	1	2.1290	32	2	4	2	1.6986	23	4	6	1
5.1729	202	1	1	1	2.1223	34	1	3	2	1.6986	23	6	2	2
4.6127	1	2	0	1	2.1030	11	4	0	1	1.6912	21	0	6	2
4.1608	123	0	2	1	2.0968	6	4	4	1	1.6882	12	5	5	1
4.0812	206	2	2	0	2.0900	1	3	5	1	1.6696	21	4	6	0
4.0021	128	1	3	0	2.0854	2	3	5	0	1.6572	16	5	1	3
3.7605	175	2	2	1	2.0804	1	0	4	2	1.6496	182	2	4	3
3.4341	59	1	3	1	2.0718	2	5	1	0	1.6376	35	3	7	0
3.3972	55	3	1	1	2.0286	9	2	2	2	1.6376	35	5	3	1
3.3775	83	3	1	0	2.0102	22	0	6	1	1.6330	114	4	0	2
3.2660	1	2	0	1	2.0007	19	2	6	0	1.6330	114	5	5	0
3.0405	68	1	3	1	2.0007	19	4	2	1	1.6235	96	0	8	0
2.9177	36	2	2	1	1.9909	30	5	1	2	1.6101	178	6	4	1
2.7969	44	1	1	2	1.9764	7	5	3	1	1.5920	2	5	5	2
2.7853	28	0	4	1	1.9596	1	2	6	1	1.5837	4	4	2	2
2.7610	130	2	4	0	1.9241	1	1	5	2	1.5783	9	0	4	3
2.7461	82	4	0	1	1.8885	15	5	3	0	1.5783	9	4	6	2
2.7310	40	3	3	1	1.8686	6	1	1	3	1.5734	27	7	1	1
2.7208	29	3	3	0	1.8542	1	6	0	1	1.5734	27	1	3	3
2.7097	161	0	0	2	1.8443	16	3	1	2	1.5687	14	4	4	3
2.6551	317	2	4	1	1.8380	10	3	5	2	1.5572	23	1	7	2
2.6234	151	4	0	0	1.8266	17	1	7	0	1.5552	31	2	0	3
2.5864	22	2	2	2	1.8266	17	5	3	2	1.5552	31	0	8	1
2.5504	2	3	1	2	1.8043	13	0	0	3	1.5509	17	2	8	0
2.5256	36	3	1	1	1.8043	13	2	6	1	1.5472	28	6	4	2
2.5256	36	1	5	0	1.7917	33	4	0	3	1.5397	26	6	4	0
2.5007	12	0	2	2	1.7842	67	2	4	2	1.5366	16	6	0	3
2.4324	10	4	2	0	1.7842	67	6	2	1	1.5366	16	7	1	2
2.3887	4	1	3	2	1.7765	23	1	5	2	1.5273	3	1	5	3
2.3026	999*	2	4	1	1.7624	4	1	7	1	1.5228	11	6	0	1
2.2296	13	3	3	2	1.7529	1	5	1	1	1.5228	11	3	5	3
2.2193	15	1	5	1	1.7489	1	6	0	0	1.5202	7	2	6	2
2.2129	10	3	3	1	1.7403	2	0	2	3	1.5134	5	3	5	2
2.1896	1	5	1	1	1.7272	15	4	2	3	1.5134	5	2	2	3

Bibliografía

---

### Bibliografía

- [1] K. Chiba et al. *Solid State Ionics*. 108 (1998) 179-183.
- [2] K. Chiba et al. *Acta Cryst.* (1999). C55, 1041-1044.
- [3] L.A. Reznitchenko, A. V. Turik, E.M. Kuznetsova, V.P. Sakhnenko, (2001) *J. Phys.: Condens Matter* 13, 3875-3881.
- [4] FIZ/NIST (Inorganic Crystal Structure Database V. 1.3.3), 2005.
- [5] ICDD (International Centre for Diffraction Data), 2003.
- [6] J. M. Calderón-Moreno, E.R. Camargo, (2003), *Catálisis Today* 78, 539-542.
- [7] K. Konieczny, *Cz. Kajtoch*, (1998) *Ferroelectrics* 215, 65.
- [8] C.H. Lin, C.H. Lee, J.H. Chao, Y.M. Huang, H.W. Chang, C. Y. Kuo, C.W. Kuo, (2005), *Materials Chemistry And Physics* 92, 128-133.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1025-1112.
- [10] *Structural Inorganic Chemistry*, A. F. Wells, Oxford University, Great Britain, 1975.
- [11] *Basic Solid State Chemistry*, A.R. West, John Wiley and Sons, Great Britain, 1988.
- [12] *Solid State Chemistry and its Applications*, A.R. West, John Wiley and Sons, Great Britain, 1997.
- [13] Tesis: polarización ferroeléctrica del ferroeléctrico BaTiO<sub>3</sub> monitoreado por la técnica fotoacústica. Jesús Campos Lugo. 2005, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [14] Tesis: "Estudio Fotoacústico de Procesos Térmicos y de Alta Presión en Materia Condensada". M. en C. Elsi Violeta Mejía Uriarte. 2003, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [15] *Phase Diagram for Ceramists*, Vol. I-V, E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, The American Ceramic Society, Inc., USA 1964.
- [16] M. Drulis, K. Konieczny, (2000), *Materials Science and Engineering B72*, 19-22.
- [17] L.A. Reznitchenko, A. V. Turik, E.M. Kuznetsova, V.P. Sakhnenko, (2001) *J. Phys.: Condens Matter* 13, 3875-3881.
- [18] Solov'ev, S.P.;Venevtsev, Yu.N.;Zhdanov, G.S. *Kristallografiya* (1961), 6, 218-224
- [19] Seidel, P.;Hoffmann, W. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* (-144,1977)(1976), 143, 444-459
- [20] Nedjar, R.;Borel, M.M.;Leclair, A.;Raveau, B. *Journal of Solid State Chemistry* (1987), 71, 182-188
- [21] Shuvaeva, V.A.;Antipin, M.Yu.;Lindeman, S.V.;Fesenko, O.E.; Smotrakov, V.G.;Struchkov, Yu.T. *Kristallografiya* (1992), 37, 1502-1507
- [22] Ahtee, M.;Darlington, C.N.W. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982)(1980), 36, 1007-1014

## Bibliografía

---

- [23] Darlington, C.N.W.;Knight, K.S. *Acta Crystallographica B* (39,1983-)(1999), 55, 24-30
- [24] Ahtee, M.;Glazer, A.M.;Megaw, H.D. *Philosophical Magazine, Serie 8*(1956-)(1972), 26, 995-1014
- [25] Sakowski-Cowley, A.C.;Lukaszewicz, K.;Megaw, H.D. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982)(1969), 25, 851-865
- [26] Hewat, A.W. *Ferroelectrics*. (1974), 7, 83-85. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982)(1969), 25, 851-865
- [27] Von der Muehl, R.;Sadel, A.;Hagenmuller, P. *Journal of Solid State Chemistry* (1984), 51, 176-182
- [28] Vousden, P. *Acta Crystallographica* (1,1948-23,1967)(1951), 4, 545-551.
- [29] Barth, T. *Norsk Geologisk Tidsskrift* (1925), 8, 201-219.
- [30] K. Konieczny, Cz. Kajtoch, (1998) *Ferroelectrics* 215, 65.
- [31] M.H. Lente, J. de los S. Guerra, J. A. Eiras, S. Lafrendi, (2004), *Solid State Communications* 131, 279-282.
- [32] S. Ya. Istomim, G. Svensson, J. Köhler, *J. Phys. Chem. Solids* 167, (2002) 7.
- [33] I.P. Raevsky, L.A. Resnitchenko, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, M.A. Malitskaya, E.M. Kuznetsova, L.A. Shilkina, *Pis`ma v Zh. Tekh. Fiz.* 26 (2000) 97 in Russian, English translation: *Tech. Phys. Lett.* 26 (2000) 744.
- [34] X.B. Wang, Z.X. Shen, Z.P. Hu, L. Quin, S.H. Tang, M.H. Kuok, *J. Mol. Struct.* 385 (1996) 1.
- [35] I.P. Raevsky, S.A. Prosandev, (2002) *J. Phys. Chem. Solids* 63, (2002) 1939.
- [36] Tesis: An Investigation Into the Luminescence and Structural Properties of Alkali Earth Metaniobates. Ogundiran Soumonni. 2004. Georgia Institute of Technology.
- [37] Tesis: Síntesis y Caracterización de una Nueva Fase:  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ . César Shimizu Durán. 2005. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [38] C.H. Lin, C.H. Lee, J.H. Chao, Y.M. Huang, H.W. Chang, C. Y. Kuo, C.W. Kuo, (2005), *Materials Chemistry And Physics* 92, 128-133.
- [39] I. C. M. S. Santos, L. H. Loureiro, M.F. P. Silva, Ana M. V. Cavaleiro, *Polyhedron* 21 (2002) 2009-2015.
- [40] P. Vousden, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 373.
- [41] Caracterización Dieléctrica por Espectroscopia de Corriente Alterna. Alfonso Huanosta Tera. Por Publicar.
- [42] J. T. S. Irving, D.C. Sinclair, A.R. West. *Adv. Mater.* 2 (1990) No.3. 132-138.
- [43] R. Castañeda Guzmán, S. J. Pérez Ruíz, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa. *Analytical Science.* 17, (2001) s122.
- [44] R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. M. Saniger Blesa, O. Pérez-Martínez. *Appl. Phys. Lett.* 73, (1998) 623-625.
- [45] H. Yamane, H. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada. *Acta Cryst* (2000). C56, 1177-1178.
- [46] Fletcher, J. G., Mather, G. C., West, A. R., Castellanos, M. & Gutierrez, M. P. (1994). *J. Mater. Chem.* 4, 1303-1305.