



42
2ej
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ROSALBA OVANDO SANCHEZ

FALLA DE CRIGEN

MEXICO, D. F.

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCION.....	2
FUNDAMENTOS TEORICOS	5
-DIAGRAMAS DE FASE	5
-ESTRUCTURA CRISTALINA	10
-SOLUCIONES SOLIDAS	20
-DIFRACCION DE RAYOS X	25
PARTE EXPERIMENTAL	30
-MATERIALES	30
-EQUIPOS	30
-PREPARACION DE MUESTRAS	31
-CALCULOS	32
-METODO DE ANALISIS	33
RESULTADOS	34
DISCUSION	50
-REGION DE SOLUCION SOLIDA DE LiNbO_3	50
-REGION DE SOLUCION SOLIDA DE LiNb_3O_8	51
-REGION DE SOLUCION SOLIDA DE Li_2ZrO_3	51
-REGION DE SOLUCION SOLIDA DE LA FASE Y	52
CONCLUSIONES	54
BIBLIOGRAFIA	56

OBJETIVOS

- Estudiar el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ y encontrar posibles soluciones sólidas, nuevas fases y el equilibrio entre ellas.
- Preparar experimentalmente una serie de composiciones de los óxidos que intervienen en el sistema y someterlos a diferentes tratamientos, para ser analizados por la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos.
- Construir el diagrama ternario de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

INTRODUCCION

El gran interés que suscitaron los materiales ferroeléctricos desde su descubrimiento, debido a que poseen altas constantes dieléctricas, hicieron de estos materiales objeto de diversas investigaciones; desarrollando una variedad de aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrónicos, acústicos y ópticos.

El descubrimiento del primer ferroeléctrico fue hecho durante los estudios de la polarización de la sal de Rochelle (tartrato de sodio-potasio tetrahidratado $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la cual debido al gran efecto piezoeléctrico que presentaba se le utilizó en fonocaptoreos fonográficos y micrófonos.

Actualmente la sal de Rochelle es obsoleta como material ferroeléctrico, debido a que otros particularmente cerámicos son más apropiados, los cuales dependiendo de sus propiedades encuentran aplicaciones en diversas áreas como: detectores piroeléctricos, dispositivos de imagen, memorias ópticas, modulares y deflectores, entre otras.

De entre los materiales cerámicos que se sometieron a investigación y que presentaron importantes propiedades ferroeléctricas, se encuentran los compuestos de niobato de litio (LiNbO_3) y tantalato de litio (LiTaO_3); ambos compuestos poseen temperaturas de Curie bastante altas y forman un grupo de cristales simples de gran calidad óptica motivo de diversas aplicaciones en modulares electro-ópticos, osciladores paramétricos y generadores armónicos, principalmente.

Por la importancia de sus propiedades y la potencialidad en sus aplicaciones, tanto LiNbO_3 y LiTaO_3 han sido reportados en diversos trabajos (5,15,16,18,19,23).

A partir de estos trabajos, otras investigaciones han proporcionado importantes resultados acerca de la estructura y propiedades de LiNbO_3 , motivo de la investigación de estas tesis, y de sus aplicaciones potenciales en la modulación de la luz, de la logitud de onda óptica y como medio de almacenamiento holografico (13).

Posteriormente, tanto para el LiNbO_3 como para LiTaO_3 , se han tratado de obtener nuevos materiales con las características de estos compuestos; desarrollando nuevas soluciones sólidas, incorporándoles distintos iones como Ti, Mg, Eu, Al, Fe, etc., a su estructura cristalina (4,8,12,21,24,25).

Entre estos estudios se pueden mencionar, por ejemplo, los realizadas en sistemas binarios que contienen Nb o Ta (29); los estudios comparativos de la propiedades cristalográficas de las soluciones sólida de $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-(\text{M}'\text{O}_2)$ donde $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ y $\text{M}' = \text{Ti}, \text{Zr}$ ya refiriéndose a sistemas ternarios (3); o la serie de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 formadas con Mg^{2+} y Ti^{4+} (26); la investigación del equilibrio de fases en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (10); y el estudio de la composición y formación de soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (27).

Para el presente trabajo experimental se plantea la incorporación del ión Zr^{4+} a la estructura del LiNbO_3 , para la obtención de nuevos materiales con la posibles formación de nuevas soluciones sólidas y se eligió este ión por el comportamiento observado en otros estudios desarrollados (7) y por sus aplicaciones a altas temperaturas.

Se han reportado diversos trabajos que incluyen al ión Zr^{4+} , entre los que destacan: el estudio del polimorfismo de $ZrO_2 \cdot 12Nb_2O_5$, a través de estudios estructurales mediante microscopía electrónica (1); el trabajo de la estructura cristalina de $Nb_2Zr_6O_{17}$, donde se analizan las variaciones en composición que pueden aumentar o disminuir la coordinación de los iones en la estructura cristalina (9); el estudio de la formación de los compuestos en el sistema LiO_2-ZrO_2 (7); y el estudio comparativo de propiedades ferroeléctricas y cristalográficas del tipo de fases no estequiométricas de $LiNbO_3$ en diagramas ternarios de $Li_2O-M_2O_5-(M'O_2)$ donde $M = Nb, Ta$ y $M' = Ti, Zr$ (3).

Los compuestos cerámicos de $LiNbO_3$ y $LiTaO_3$ han sido estudiados considerablemente en los últimos años, debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas (piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad) que presentan. Por esta razón, estos materiales se consideran excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas, ya que además de ser buenos compuestos ferroeléctricos, pueden utilizarse, gracias a sus propiedades ópticas como guías de onda, en aplicaciones de electroóptica, acustoóptica y óptica no lineal, además pueden ser usados en dispositivos ópticos de conversión de luz no visible en visible cuando se encuentran contaminados con cierto tipo de impurezas; siendo esta propiedad de gran interés actualmente.

FUNDAMENTOS TEORICOS

DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fase son gráficas de temperatura y composición, donde se resumen los intervalos de temperatura y presión sobre los cuales ciertas fases o mezclas de fase existen bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Constituye uno de los puntos claves en el estudio de la química del estado sólido.

La interpretación de los efectos de la temperatura sobre los materiales sólidos y las reacciones que puedan o no ocurrir entre éstos, pueden ser deducidas de un diagrama de fases apropiado.

La regla fundamental sobre la cual se basan los diagramas es la llamada "regla de las fases", derivada por W.J. Gibbs; esta regla se aplica estrictamente a las condiciones de equilibrio termodinámico, pero en forma práctica posee un gran valor en algunas condiciones donde no existen equilibrio termodinámico.

La regla de fases para un sistema esta dada por la ecuación:

$$P + F = C + 1$$

donde:

P = Número de fase presentes en equilibrio

C = Número de componentes necesarios para describir el sistema

F = Número de grados de libertad o variables independientes tomadas de la temperatura, presión y composición de la fase presente.

La explicación mas detallada de los elementos de la ecuacion se da a continuación:

El número de fases (P), es el número de porciones físicamente distintas y mecánicamente separables de un sistema, siendo cada fase en sí misma homogénea. La diferencia entre distintas fases cristalinas generalmente es obvia por ejemplo, entre el gis, CaSO_4 , y la arena, SiO_2 , es clara; así mismo la diferencia entre fases cristalinas del mismo elemento pero de diferente composición es también generalmente obvia, como en los compuestos de silicato de magnesio en los minerales de estatita MgSiO_3 , y forsterita, MgSiO_4 constituyen diferentes fases por su composición, estructura y propiedades.

Un factor complicado en las clasificación de fases sólidas es la ocurrencia de soluciones sólidas, por ejemplo los compuesto de Al_2O_3 y Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina y forman un intervalo continuo de soluciones sólidas a altas temperaturas. Cualquier mezcla de Al_2O_3 y Cr_2O_3 pueden reaccionar para formar una fase homogénea simple cuya posición puede ser alterada sin cambiar la integridad u homogeneidad de la fase simple.

Otro caso que se presenta en la química del estado sólido es el polimorfismo, que consiste en tener diferentes fases cristalinas con la misma composición; por ejemplo dos polimorfos de Ca_2SiO_4 pueden ser preparados a temperaturas ambiente, la forma estable gama y la beta, con estructura cristalina y propiedades físicas y químicas completamente diferentes.

En número de componentes de un sistema se define como el menor número de especies químicamente independientes que son necesarios para describir la composición de cada fase del sistema.

Todos los silicatos de calcio cristalino pueden considerarse preparados a partir de CaO y SiO_2 en proporciones variadas . por lo que CaO-SiO_2 es un sistema de dos componentes aunque tres elementos esten presentes, Ca, Si, O. Las composiciones entre CaO y SiO_2 pueden ser referidas como la información de una unión en un sistema ternario Ca-Si-O.

El sistema MgO es un sistema unitario, al menos al alcanzar la temperatura de su punto de fusión a 2700°C porque la composición de MgO es siempre fija.

El número de grados de libertad (F) de un sistema es el número de factores variables tomados independientemente de la temperatura, presión y composición de las fases, es el número de variables que deben ser especificadas de tal manera que el sistema sea completamente definido; por ejemplo:

Un sistema que consiste de agua hirviendo, donde el vapor y el agua líquida se encuentran en equilibrio, ambos contienen moléculas de la misma fórmula, H_2O , por lo que para definir el sistema es necesario especificar solamente la presión de vapor, puesto que la temperatura de ebullición está especificada.

Aplicando la regla de fases al ejemplo planteado, tendríamos:

$$P + F = C + 2$$

$$C = 1 (\text{H}_2\text{O})$$

$$P = 2 (\text{vapor y líquido})$$

$$F = 1 (\text{temperatura o presión, cualquiera de las dos pero no ambas})$$

Sistema de un solo componente

Las variables independientes en un diagrama de fases de un sistema de un sólo componente están limitados a la temperatura y presión porque la composición es fija. De la regla de fases para esta condición se tiene $P + F = C + 2 = 3$. El sistema es bivariante ($F=2$) si una fase esta presente, univariante ($F=1$) si dos fases están presentes e invariante ($F=0$) si tres fases están presentes.

En un diagrama de fases de un sistema de un sólo componente los ejes forman las variables independientes, presión y temperatura. Ejemplos de los anterior está representando por el sistema H_2O y el sistema SiO_2 .

Sistema de dos componentes

Los sistemas de dos componentes binarios tienen tres variables independientes: presión temperatura y composición. En la mayoría de los sistemas de interés en la esfera general de la química del estado sólido, la presión de vapor permanece baja para grandes variaciones de temperatura y así, para trabajar a la presión atmosférica, la fase de vapor y la presión variable no necesita ser considerada.

En casi la mayoría de los casos se utiliza la regla de fases condensada $P + F = C + 1$, en sistemas binarios bajo estas condiciones se presentan un punto invariante cuando las tres fases coexisten en equilibrio: una curva invariante para dos fases y una de condición bivariante para una fase. Convencionalmente, la temperatura se coloca en la escala vertical y la composición en la horizontal en un diagrama de fases binario, como ejemplos se este tipo de diagramas, se tiene al sistema $CaO-SiO_2$ el cual constituye uno de los diagramas más importantes en cuanto a la tecnología de silicatos.

Sistema de tres componentes

Los sistemas de tres componentes o ternario es estado sólido poseen tres variables independientes: Temperatura, composición, dos de los componentes. Si la composición o concentración de dos de los componentes es una fase es fija, la tercera se fija automáticamente por diferencia.

Los sistemas ternario están representados por triángulos equiláteros y los tres componentes forman las tres esquinas del triángulo. La temperatura está representada por el eje vertical, perpendicular al plano del triángulo. Se necesitaría un prisma tridimensional para desplegar totalmente los efectos de las variaciones en composición y temperatura.

Ejemplos de estos sistemas ternarios se encuentran en la fabricación de cemento y refractorios. Para el caso de la fabricación del cemento Portland; los silicatos de calcio deseados, Ca_2SiO_3 y Ca_3SiO_5 y los indeseados $\text{Ca}_3\text{SiO}_2\text{O}_7$ y Ca_2SiO_3 , pueden ser analizados correctamente a través de un diagrama de fases observando la compatibilidad o incompatibilidad de la mezcla y con un adecuado control de aditivos lograr las fases compatibles o deseadas.

ESTRUCTURA CRISTALINA

Sistemas cristalinos

Un cristal es la construcción de un arreglo de átomos en tres dimensiones; este arreglo puede estar representado por una repetición de unidades llamadas celdas unitarias. Una celda unitaria se define como la unidad más pequeña de repetición que muestra la simetría total de la estructura de un cristal.

Ahora bien, a partir de la celda unitaria o celda unidad y a la estructura resultante de repetirla en tres direcciones se le ha llamado red cristalina.

Las formas posibles de las celdas unitarias pueden clasificarse en sistemas cristalinos. Existen siete tipos de sistemas cristalinos a los cuales corresponden siete celdas unitarias de formas independientes que son posibles en una estructura cristalina tridimensional, los cuales se listan a continuación:

- Sistema cúbico
- Sistema romboédrico (trigonal)
- Sistema tetragonal
- Sistema hexagonal
- Sistema ortorrómbico
- Sistema monoclinico
- Sistema triclinico

Redes cristalinas

Con frecuencia es conveniente ignorar la composición atómica de un cristal y su de colocación periódica en el espacio, y pensar en lugar de ello, en un conjunto de planos imaginarios, los cuales tiene una relación fija con los átomos del cristal y se pueden considerar como una especie de estructura o esqueleto sobre el cual se construye el cristal.

El conjunto de planos se puede formar al imaginar que el espacio se divide en tres conjuntos de planos, los planos de cada conjunto son paralelos e igualmente espaciados. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas idénticas en tamaño, forma y orientación a la de sus vecinos. Cada celda es un paralelepípedo, puesto que sus caras opuestas son paralelas y cada cara es un paralelogramo. Este conjunto de planos así formados constituyen una red puntual, la cual es un importante propiedad, que define la organización de puntos en el espacio; de tal manera que cada arreglo de puntos en el espacio tienen alrededores idénticos. Por alrededores idénticos se quiere decir que cuando los puntos de la red se ven desde un punto determinado de la red en una dirección particular tendrán exactamente la misma apariencia que cuando se ven en la misma dirección desde cualquier otro punto de la red, puesto que todas las celdas de la red mostradas son idénticas, figura # 1, se puede elegir cualquiera de ellas, por ejemplo la dibujada más intensamente, como la celda unitaria.

El tamaño y forma de la celda unitaria se puede describir por tres vectores a , b y c dibujados en una esquina de la celda y se les llama ejes cristalográficos de la celda. Estos se pueden describir en términos de sus logitudes (a , b y c) y los ángulos que forman entre ellos (α , β , γ). Estas logitudes y ángulos son las constantes de red o parámetros de la celda unitaria, ilustrado en la figura # 2.

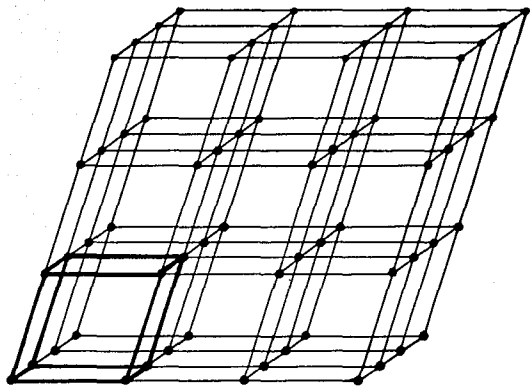


Fig 1 Celda unitaria

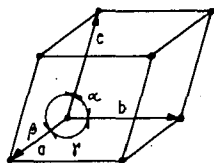


Fig 2 Parámetros de la celda unitaria

Es importante notar que los vectores a , b y c no solo definen a la celda unitaria, sino además a todos los puntos de la red a través de las translaciones proporcionadas por esos vectores. En otras palabras, todo conjunto de puntos se puede producir por una acción repetida de los vectores a , b y c sobre un punto de la red localizado en el origen, o alternativamente se establece que las coordenadas del vector de cualquier punto en la red son P_a , Q_b y R_c donde P , Q y R son números enteros. Esto conduce a que el arreglo de los puntos en una red puntual es absolutamente periódico en tres dimensiones, los puntos se repiten a intervalos regulares a largo de cualquier líneas que se escoja para dibujar la red.

Empaquetamiento compacto

Al preguntarnos como se pueden ordenar los átomos las moléculas para construir un cristal observamos que las posibilidades pueden ser limitadas. Aunque existe un gran número de posibles ordenamientos, se repite con frecuencia sólo un pequeño número de estos; el factor que limita las posibilidades es la exigencia de que el ordenamiento sea el más estable energéticamente. Es posible alguna desviación con respecto a este principio, pero generalmente, las diferentes formas cristalinas de una misma sustancia no difieren mucho en energía. Las energías de transición entre dos formas cristalinas de una sustancia generalmente son sólo de unas décimas de kilocaloría por mol.

Se considera primeramente aquellos cristales para los cuales la energía de interacción entre las partículas no dependen de la dirección de aproximación. Cuando dos partículas se aproximan la energía del sistema disminuya y pasa por un mínimo a una determinada distancia. En este punto el sistema de dos partículas tiene gran estabilidad. Si se introduce una tercera partícula, la energía del sistema disminuye mucho más; se logra un máximo de estabilidad cuando

cada partícula del agregado está rodeada por el mayor número posible de vecinas, si consideramos que las partículas son esferas de iguales dimensiones igual dimansiones, el problema reduce a como empacar el mayor número en un espacio dado.

Evidentemente, las esferas deben empacarse en capas y cada capa debe empacarse compactamente. Al empacar la capa como se muestra en la figura # 3; en la capa cada esfera tiene seis vecinas y para construir el cristal en tres dimensiones se acomodan las capas una sobre otra de manera regular, una vez colocada la segunda capa existen dos posibilidades como se observa en el ejemplo, las esferas de esta tercera capa encajan en la ranuras correspondientes a las posiciones marcadas con la letra a. La tercera capa puede ser o no la repetición del ordenamiento de la primera capa. Si la tercera capa repite la primera, existirán sólo dos tipos de capas. designadas como a y b, la disposición de las capas es abababab... Si la tercera capa no es una repetición de la primera, la denominación es c, y la disposición de las capas es abcabcabc... Estos dos ordenamientos son los más comunes en metales y en cristales con uniones de van de Waals compuestos por moléculas efectivamente esféricas tales como CH_4 y Ar.

El ordenamiento de capas de empaquetamiento compacto en la configuración abababab... es la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hC); la configuración abcabcabc... es la estructura cúbica de empaquetamiento compacto o cúbica centrada en las caras (cF) y en cada una de estas estructuras toda esfera está en contacto con otras doce: seis en su propia capa, tres en la capa superior y tres en la capa inferior.

Otra disposición común de esferas que se presenta en algunos metales es la cúbica de cuerpo centrado (cI), constituida por capas ordenadas como se muestra en la figura # 4, en las estructuras de cuerpo centrado, el número de coordinación total es ocho existen, cuatro vecinos en la capa más compactamente empacada, dos en la capa

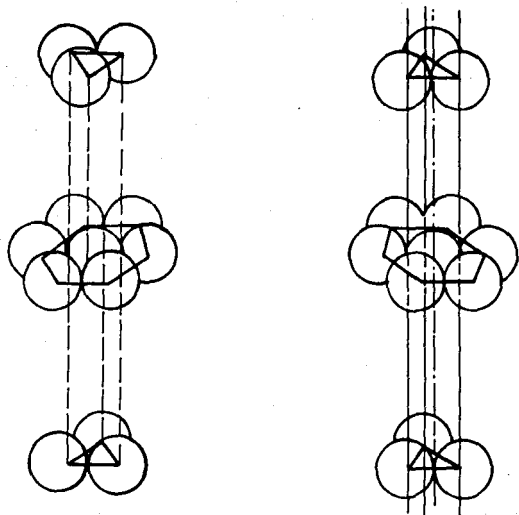


Fig 3 Empaquetamiento compacto

de abajo y dos en la de arriba. Como resultado de este empaquetamiento poco eficiente, la estructura cI tiene una densidad intrínsecamente menor que las estructuras hC y cF.

Las posiciones de los centros atómicos se ilustran en forma diferente en la figura # 5, para la descripción completa de esta estructura es necesario especificar la longitud de la arista a del cubo fundamental en las disposiciones cúbicas de cara centrada y cuerpo centrado. Las estructuras hexagonales requieren de la especificación de dos longitudes: la distancia al vecino más próximo de empaquetamiento compacto y la distancia c entre dos capas idénticas. Si las esferas fuesen en realidad rígidas, su geometría exigiría que $c = 1,633 a$. Como las partículas de un cristal no cumplen esta condición, la relación anterior no se satisface exactamente; a y c deben especificarse separadamente. En los metales de estructura hC, la relación se satisface aproximadamente.

Determinación de planos h,k,l

Debido a la complejidad en el estudio de los cristales, es evidente la necesidad de símbolos para describir las orientaciones en el espacio de las direcciones y planos cristalográficos importantes. El sistema de Miller para la designación de los índices para planos y direcciones cristalográficas es aceptado universalmente para este propósito.

Los símbolos generales para los índices de Miller son (hkl) no siendo necesario la utilización de comas para separar las tres letras o números y los índices se encierran en paréntesis curvos.

Puede establecerse una regla general para hallar los índices de Miller de una dirección cristalográfica; al trazar un vector desde el origen a la dirección cuyos índices se desean y al hacer la magnitud del vector tal que sus componentes sobre los tres ejes coordinados tengan longitudes que sean números enteros simples. Estos números

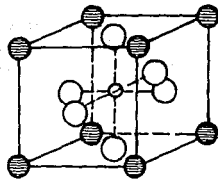


Fig 4 Disposición cúbica de cuerpo centrado

deben ser los más pequeños que den la dirección deseada, así los enteros 1,1, y 1, y 2,2, y 2, representan la misma dirección en el espacio; pero por convención los índices de Miller son (111) y no (222). Cuando se hace referencia a una dirección cristalográfica específica, los índices de Miller se encierran en corchetes cuadrados. Sin embargo, algunas veces se desea hacer referencia a todas las direcciones de la misma forma. En este caso, los índices de una de estas direcciones se encierran en signos tales como $\langle 111 \rangle$, y el símbolo se lee para especificar las cuatro direcciones presentadas ($[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [\bar{1}\bar{1}1]$).

Esta simbología se utiliza para indicar los planos equivalentes; los arreglos (100), (010) y (001) son equivalentes en cristales cúbicos y pueden ser representados colectivamente por (111).

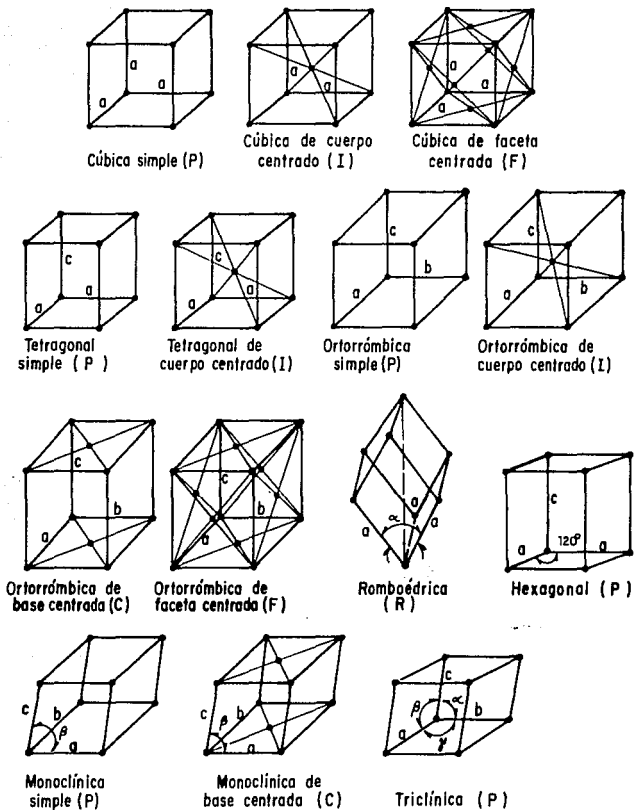


Fig 5 Disposiciones de los centros atómicos

SOLUCIONES SOLIDAS

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable, es muy común en metales y sólidos cristalinos. Con frecuencia ciertas propiedades tales como: conductividad, ferromagnetismo, ferroelectricidad, entre otras, se modifican al cambiar la composición de los cationes estructurales en la red de tal manera que la formación de la solución sólida puede ser utilizada para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas.

Independiente de sus extensión o de su posición en un diagrama de fases, cualquier solución sólida puede ser clasificada en una de los siguientes grupos, basados en su cristalografía:

a.-Soluciones sólidas intersticiales

b.-Soluciones sólidas sustitucionales

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

En una solución sólida substitucional, el átomo o ión que entra se introduce directamente en la estructura original, tomando el lugar de un átomo o ión de la misma carga. La formación de una solución sólida substitucional de B en A puede ser acompañada de un incremento o una disminución en el volumen de la celda, dependiendo de si el átomo B es mayor o menor que el átomo A.

Cuando se van a formar soluciones sólidas del tipo substitucional se deben cumplir ciertas condiciones:

- 1.-Debe existir un balance de carga entre cationes.
- 2.-El número de cationes substituidos deben ser igual al número de cationes substituyentes.
- 3.-Los cationes substituyentes deberán tener el mismo número de coordinación.
- 4.-La distancia catión-oxígeno deberá permanecer casi constante después de la substitución.

Partiendo de estos dos tipos básicos de soluciones sólidas, se puede derivar una gran cantidad de mecanismos de mayor complejidad, en los que se presenta la formación de ambos tipos, intersticial o substitucional y/o aquellas donde se introduzcan iones de diferentes carga a estos en la estructura huesped .

Entre los tipos de mecanismos de soluciones sólidas más complejas están aquellas cuando los cationes substituyentes son de diferente carga, en los cuales ocurren cuatro posibilidades que son: crear vacantes catiónicas, creando aniones intersticiales, creando vacantes aniónicas y creando cationes intersticiales.

Los factores que gobiernan de alguna u otra manera, la formación de soluciones sólidas, especialmente las más complejas, son entendidos solamente en forma cualitativa. Para un sistema dado, generalmente es imposible predecir la formación o no de una solución sólida, o si esta se forma, cuál será su composición. De tal forma que tiene que ser determinada experimentalmente. Si nos restringimos a soluciones sólidas que existen bajo condiciones de equilibrio y están representadas en un diagrama de fases adecuado, vemos que las soluciones sólidas se forman solamente si existe o se presenta una baja energía libre en cualquiera de las fases o un ensamble de fase de la misma composición.

En una solución sólida, el grado de solubilidad depende de los tamaños relativos de las valencias de sus átomos y de si sus retículos cristalinos son del mismo tipo. Por ejemplo, los cationes de potasio y rubidio, K^+ y Rb^+ , difieren en tamaños en solo un 11%; el KCl forma una serie completa de soluciones sólidas con el RbCl (indicándonos que en la fórmula para la formación de la solución sólida, $K_{1-x}Rb_xCl$, el valor x va desde cero hasta uno) y ambos tienen la misma estructura de la sal de roca.

La formación de soluciones sólida para metales se limita si la relación de los radios atómicos excede del 15%. En metales con la misma estructura cristalina hay completa solubilidad si la relación de radios atómicos es inferior al 8%. En cristales iónicos y covalentes la razón crítica de tamaño tiene valores algo más altos que en los metales.

En el caso de sistemas donde son posibles dos sustituciones de iones de considerable diferencia en tamaño es lógico encontrar que el ión más grande puede ser substituido por uno más pequeño, pero es mucho más difícil que suceda lo contrario, es decir que un ión pequeño sea substituido por uno grande. Porque la estructura tiene que expandirse para aceptar un catión de mayor tamaño, y si lo hace demasiado, entonces se rompe la estabilidad de la energía de la red del cristal.

Por ejemplo, en los metasilicatos alcalinos, algo más de la mitad de los iones sodio Na^+ en el Na_2SiO_3 pueden substituirse por Li^+ a temperaturas altas (aproximadamente 800°C), para formar soluciones sólidas en el sistema $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$; pero solo el 10% de iones Li^+ en el Li_2SiO_3 puede substituirse por el ión Na^+ .

El efecto de la estructura es otra restricción para la solubilidad en sistemas sólidos. En sistemas que forman una serie completa de soluciones sólidas es necesario que las dos sales de que se parte sean isoestructurales.

En este trabajo se presentaron soluciones sólidas del tipo substitucional, como ejemplo de éstas, se tiene aquella que resulta de la mezcla de los óxidos Al_2O_3 y Cr_2O_3 ; ambos tienen la misma estructura cristalina de empaquetamiento hexagonal compacto y la fórmula de la solución sólida puede ser representada por $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ en donde $0 < x \leq 2$. Para valores intermedios de x los iones Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen al azar sobre los sitios octaédricos que están normalmente ocupados en el Al_2O_3 . De este modo, un sitio particular debe contener un ión Cr^{3+} o Al^{3+} y la probabilidad de que un ión se halle en un sitio octaédrico está en función de la composición de x . Cuando la ocupación de todos los sitios octaédricos es total, se considera que cada sitio está ocupado por un "catión promedio" cuyas propiedades, número atómico, tamaño, etc., son intermedias entre el Al^{3+} y Cr^{3+} .

Puede haber una substitución entre aniones en soluciones sólidas substitucionales, por ejemplo, en el sistema AgCl-AgBr , sin embargo, éstas no son tan comunes como las soluciones sólidas formadas por substitución de cationes; posiblemente porque no hay muchos pares de aniones que tengan un tamaño similar ni tampoco existe la coordinación y enlace requeridos.

Los métodos experimentales para el estudio de las soluciones sólidas son:

1.- Difracción de rayos X a través del patrón de polvos. El método consiste básicamente en la medición del patrón de polvos con exactitud para obtener información acerca de las variaciones en la composición de las soluciones sólidas. Este método será explicado con mayor detalle en la siguiente sección.

2.- Mediciones de densidad. Los mecanismos para la formación de soluciones sólidas pueden algunas veces ser inferidos por la combinación de mediciones de la densidad y del volumen de la celda unitaria para un intervalo de composiciones, en términos amplios puede considerarse que un mecanismo de tipo intersticial lleva a un incremento en la densidad por el incremento de átomos o iones extras a la celda unitaria, mientras un mecanismo que involucra la creación de un espacio puede llevar a un decremento de la densidad.

3.- Análisis térmico diferencial. Algunos materiales bajo condiciones abruptas de calentamiento pueden sufrir cambios en estructura o propiedades y si el material formado es una solución sólida, la temperatura del cambio generalmente varía con la composición y a través de estas condiciones se desarrolla el método de estudio.

DIFRACCION DE RAYOS X

Indudablemente la más importante y útil técnica en el estudio de la química del estado sólido es la difracción de rayos X, técnica que ha sido utilizada desde principios del siglo para la caracterización de materiales cristalinos y la determinación de estructuras cristalinas. En esta sección, primeramente se describirán los principios básicos de la difracción y sus aplicaciones.

Cuando un haz de rayos se propaga a través de un cristal, es objeto de reflexiones en todos los ángulos atómicos posibles, según la ley de reflexión especular común; el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Como existen muchos planos atómicos diferentes todos, orientados en ángulos diferentes respecto del haz incidente es de esperar que el rayo emergente sea complementamente difuso para todos los ángulos. En realidad, el rayo emergente solo aparece en ciertos ángulos particulares y en consecuencia produce el diagrama de Laue. Esto sucede debido a que un plano de átomos no se presenta solo, sino con un número enorme de planos semejante a él. Como regla general, los haces reflejados por estos planos se interfieren destructivamente sin que exista un haz emergente en la mayoría de las direcciones.

Las condiciones que deben cumplir los rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos de que se refuerzan mutuamente y produzcan un mancha se pueden deducir fácilmente. En la figura # 6 se ilustra un conjunto de planos con distancia interplano d . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es cero. El rayo R'_1 se refleja especularmente en el primer plano y produce R'_1 . Análogamente cuando el rayo R_2 se refleja especularmente, tenemos R'_2 si los rayos R'_1 R'_2 se refuerzan, deben tener la misma fase; esta condición se cumple si la distancia extra recorrida por $R_2 R'_2$ es igual al número entero de longitudes de onda del rayo X. La distancia extra es $2X = n\lambda$ donde n

es un número entero. Por la geometría de la situación $X = d \sin \theta$ por lo tanto en términos de distancia interplanar d , la condición para la interferencia constructiva será:

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

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

En el difractómetro de rayos X, Figura # 7, la radiación por el tubo T incide sobre un cristal C, montado de manera que pueda girar; el ángulo de rotación se puede medir sobre la escala del instrumento. Mediante la rotación del cristal es posible llevar al haz coherentemente dispersado por cada conjunto de planos a una cámara detectora D. La respuesta del detector para varios ángulos se puede registrar para lograr un diagrama como el que se ilustra. Midiendo los valores de θ , se pueda calcular el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg.

El método de polvos es similar a la comparación de huellas digitales, por medio de este método se puede llevar a cabo un análisis cualitativo de fases cristalinas que están presentes en una muestra, sin efectuar necesariamente mediciones exactas de los patrones (modelo gráfico para efectuar las comparaciones que representan variaciones en las dimensiones de la celda unitaria debido a los cambios de composición de la solución sólida), o sea que se puede notar la presencia de fases nuevas al comparar los patrones de las soluciones sólidas con los patrones de difracción de los compuestos de que se parte. Este método se aplica para la determinación de diagramas de fases desconocidos, para determinar si existe la formación de soluciones sólidas o no, como una función de su temperatura.

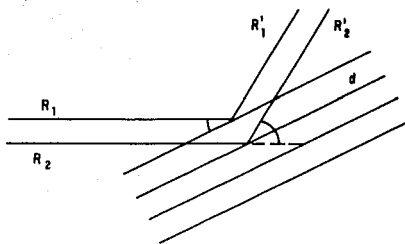


Fig 6 Reflexión de rayos X en un conjunto de planos

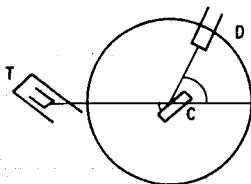


Fig 7 Difractómetro de rayos X

Otra aplicación de la difracción de rayos X por el método de polvos, consiste de la medición del patrón de polvos con exactitud para obtener información acerca de las variaciones en las dimensiones de la celda unitaria debidas a la variación de la composición de las soluciones sólidas.

Usualmente, la celda unitaria permanece bajo una pequeña contracción o expansión de los cambios de composición que varían a lo largo de una serie de soluciones sólidas y una vez llevado a cabo la calibración del espacio interplanar o del volumen de la celda, se procede a graficar la distancia interplanar d contra las composiciones; ahora bien la composición de la solución sólida puede ser obtenida de una adecuada medición de sus parámetros, de la distancia interplanar d o de ciertas líneas en el patrón de rayos X.

El método de polvos posee muchos usos secundarios, especialmente en el área de cristalografía aplicada, en forma resumida, algunos usos de este método son :

- Caracterización de materiales por el método de " comparación de huellas " .
- Análisis cualitativo de fases (presencia o ausencia de fases)
- Análisis cuantitativo de fases.
- Refinamiento de parámetros de la celda unitaria.
- Estudio de la formación de soluciones sólidas.
- Estudio de la distorsión del cristal sometido a stress.
- Mediciones de los coeficientes de expansión térmica. A través de altas temperaturas y difracción de rayos X.

- Determinación de diagramas de fases a altas temperaturas.
- Estudio de transformaciones de fase.
- Estudio de las reacciones de las soluciones sólidas.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo fue enfocado a la preparación de compuestos con diferentes composiciones en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ por medio de la reacción del estado sólido y la difracción de rayos X (Método de polvos); con los resultados obtenidos de formación de soluciones sólidas. Llevando la secuencia experimental que se presenta a continuación.

MATERIALES

Los reactivos (en polvo) empleados fueron los siguientes :

Reactivos	Pureza	Tipo
Li_2CO_3	R.A.	J.T. Baker
Nb_2O_5	99.9%	Aldrich
ZrO_2	99.0%	Venton
Acetona	R.A	J.T. Baker

EQUIPOS

- Horno electrico (Lindberg, $T = 1500^\circ \text{C}$)
- Difractómetro Siemens D. 500
- Crisoles de platino
- Láminas de oro
- Mortero de ágata
- Espátulas

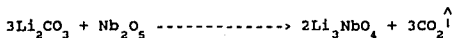
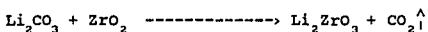
PREPARACION DE MUESTRAS

En la preparación de cada muestra se pesaron los reactivos en proporción molar adecuada, en cantidad aproximada de 3 gr., mezclándose con acetona en un mortero de ágata hasta la total evaporación de ésta, quedando un polvo fino y homogéneo.

Posteriormente las mezclas así formadas, se colocaron en crisoles de platino o en láminas de oro, dependiendo de la composición de la muestra (las láminas de se oro seutilizaron sólo cuando la muestra contenía una proporción superior al 50% de Li_2O).

Las muestras se calentaron en un horno eléctrico, inicialmente a temperaturas entre $600-700^\circ\text{C}$ durante algunas horas para la eliminación de CO_2 y seguidas por temperaturas que variaron de $900-1180^\circ\text{C}$, por espacio de una semana en promedio (dependiendo de la región estudiada), hasta completar la reacción y dejando enfriar las muestras a temperatura ambiente. Se controló la pérdida de litio por evaporación, especialmente para las muestras ricas en este compuesto.

Las ecuaciones de reacción para el desprendimiento de CO_2 son las siguientes:



CALCULOS

Las cantidades de reactivo utilizadas para preparar cada muestra se calcularon tomando como base el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ y la proporción molar de cada muestra, para mayor comprensión se detalla el siguiente ejemplo.

Tomando la muestra de composición 50:47:03 donde $\text{Li}_2\text{O} = 50\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 47\%$ y $\text{ZrO}_2 = 3\%$ y de acuerdo a los pesos moleculares de cada reactivo, para una muestra de 3 gramos se procede como se indica a continuación:

	Compuestos			Total
	Li_2CO_3	Nb_2O_5	ZrO_2	
Peso molecular	73.8877	265.8090	123.2180	
% mol	0.5000	0.4700	0.0300	
Proporción(gr) molar	36.94439 gr	124.9302 gr	3.6965 gr	165.5706

$$\begin{array}{r}
 \text{Li}_2\text{CO}_3 \\
 36.9439 \text{ ————— } 165.5706 \\
 3 \text{ ————— } x = 0.6694 \text{ gr}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{Nb}_2\text{O}_5 \\
 124.93.2 \text{ ————— } 165.5706 \\
 3 \text{ ————— } y = 2.2636 \text{ gr}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{ZrO}_2 \\
 3.6965 \text{ ————— } 165.5706 \\
 3 \text{ ————— } z = 0.0670 \text{ gr}
 \end{array}$$

Por lo tanto se procedió a pesar las siguientes cantidades

$\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0.6694 \text{ gr}$

$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2.2636 \text{ gr}$

$\text{ZrO}_2 = 0.0670 \text{ gr}$

METODO DE ANALISIS

El análisis e identificación de los compuestos se realizó usando un difractómetro de rayos X para polvos, Siemens D 500 radiación $\text{K}\alpha$ de Cu, los espectros se corrieron entre los valores de 2θ de 2 a 70° , con una velocidad de papel del 1 cm.min^{-1} y de 2°min^{-1} para el goniómetro. Para la medición exacta de los parámetros de la celda, la velocidad del papel fue de 2 cm.min^{-1} y la del goniómetro de $1/2^\circ\text{min}^{-1}$, y se utilizó también un estandar interno de KCl para evitar errores ocasionados en el difractómetro de rayos X tales como fallas mecánicas, montaje de la muestra y sincronización del graficador.

Para la construcción de los diagramas de fases de acuerdo a la serie de muestras preparadas para cada una de las líneas analizadas, se obtuvieron sus patrones de difracción de rayos X; estos patrones fueron comparados con los patrones puros de los compuestos de que se partió. Observándose si existía la presencia de fases nuevas y si se formaban soluciones sólidas y en que intervalos a partir del compuesto original.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos aplicados a 88 composiciones del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ se sistematizaron en la Tabla # 1, en la cual se reportan:

La composición molar, la temperatura, tiempos de reacción, el equilibrio encontrado, el número de fases presentes y una sección de comentarios donde se indican características tales como utilización de muestras en experimentos precedentes, pérdidas de litio o aquellas muestras en la que no se alcanzó el equilibrio.

La información de esta tabla se utilizó para construir el diagrama de fases ternario que se muestra en la figura # 8, en él se presenta los siguientes resultados:

- a) - Líneas continuas para representar triángulos de compatibilidad
- b) - Líneas achuradas para representar las regiones de soluciones sólidas.
- c) - Cifras que indican el número de fases presentes.

El diagrama , representa las temperaturas de formación de los subsólidos en el intervalo de $900-1180^\circ\text{C}$. En este se presentan la formación de las soluciones sólidas que se describirán posteriormente así como los triángulos de compatibilidad. Y la región donde se formó una nueva fase a la que se le denominó fase Y ; ubicándose cerca de la solución de LiNbO_3 y en dirección a la línea de solución sólida de LiNbO_3O_8 .

Es importante mencionar que a temperaturas mayores de 1200°C la mayoría de las composiciones presentó al menos una fusión parcial.

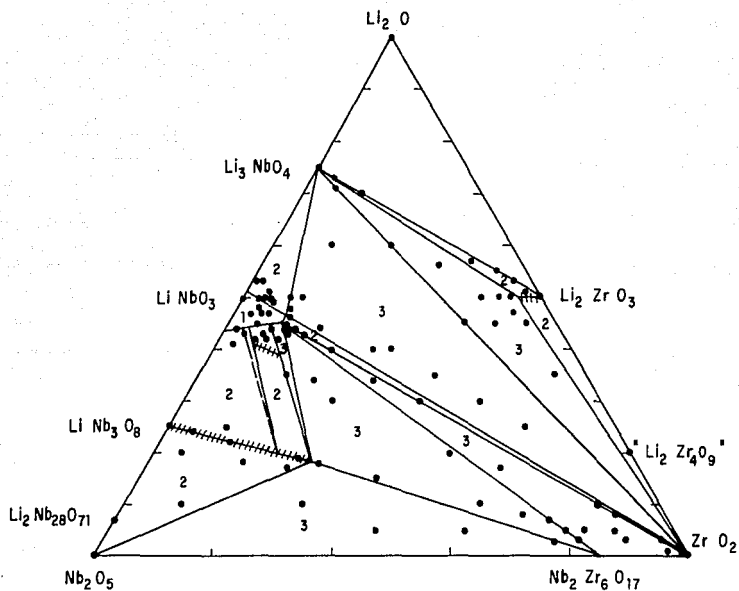
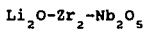


Fig 8 Diagrama de fases ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

No se realizó ningún estudio sistemático sobre el comportamiento de la fusión, ya que no formó parte de los objetivos de esta investigación, pero existen trabajos que reportan este tipo de fusión, como son los sistemas binarios de las uniones Li_2TiO_3 - Li_3NbO_4 (2) y Li_2TiO_3 - LiNbO_3 (26).

Las perspectivas de aplicación de los compuestos cerámicos de LiNbO_3 y LiTaO_3 han sido estudiadas considerablemente en los últimos años, debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas (piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad) que presentan. Por esta razón, estos materiales se consideran excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas, ya que además de ser buenos compuestos ferroeléctricos, pueden utilizarse gracias a sus propiedades ópticas como guías de onda, en aplicaciones de electroóptica, acustoópticas y óptica no lineal; además pueden ser usados en dispositivos ópticos de conversión de luz no visible en visible cuando se encuentran contaminados con cierto tipo de impurezas; siendo esta propiedad de gran interés actualmente.

TABLA 1 - RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS DEL SISTEMA



$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
73:23:04	800	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_3+\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$	b
	900	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$	a,b
71:24:05	800	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2$	a
	900	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2$	
70:20:10	950	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	b
	1050	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	a,b
	1100	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2$	a,b
60:30:10	950	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2+\text{LiNbO}_3$	a
	1000	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2+\text{LiNbO}_3$	
60:20:20	1050	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{ZrO}_2$	
57:08:35	1000	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	
56:14:30	900	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	
	1100	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	
55:05:40	950	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	b
	1050	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4+\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	a,b
	1100	144	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3+\text{ZrO}_2$	a,b
53:46:01	900	48	$\text{LiNbO}_3+\text{Li}_3\text{NbO}_4$	a,b
	1180	48	LiNbO_{3SS}	

$\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
53:45:02	950	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	c
	1100	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4$	a
	1150	48	LiNbO_{3SS}	a, b
53:03:44	950	48	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	c
	1000	96	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4$	a
51:45:04	800	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	c
	1000	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a, c
	1150	96	LiNbO_{3SS}	a, b
	1180	168	LiNbO_{3SS}	a, b
51:02:47	1000	120	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	a
	1100	72	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
50:47:03	900	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	c
	1100	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4$	a
	1180	144	LiNbO_{3SS}	a, b
50:46:04	1000	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	c
	1150	120	LiNbO_{3SS}	a, b
50:45:05	1000	144	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4$	a, b
	1180	120	LiNbO_{3SS}	
	1180	240	LiNbO_{3SS}	

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
50:42:08	1000	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a a,b
	1100	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
	1150	120	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
50:40:10	1000	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	a a,b
	1190	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	
	1180	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
50:10:40	1000	120	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1100	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
50:07:43	1000	120	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
50:05:45	1000	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	a,c
	1190	96	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
49:45:06	800	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	a a
	1150	96	LiNbO_{355}	
	1180	72	LiNbO_{355}	
48:48:04	1100	144	LiNbO_{355}	a
	1180	120	$\text{LiNbO}_{355} + \text{Y}$	
48:43:09	1150	72	LiNbO_{355}	a
	1160	120	LiNbO_{355}	
47:50:03	1050	96	LiNbO_{355}	

Li ₂ O-Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
47:48:05	900	120	LiNbO ₃ +ZrO ₂	c
	1150	48	LiNbO _{3SS}	a
	1180	240	LiNbO _{3SS}	a
	1200	120	Y	a
47:47:06	1000	96	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1180	288	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1180	120	Y	a
47:06:47	1000	72	Li ₃ NbO ₄ +Li ₂ ZrO ₃ +ZrO ₂	
	1100	144	Li ₃ NbO ₄ +Li ₂ ZrO ₃ +ZrO ₂	a
46:44:10	1000	96	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1180	120	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1180	192	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
45:50:05	1100	72	LiNbO ₃ +ZrO ₂	c
	1050	144	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a, c
	1100	96	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a, c
	1180	72	LiNbO _{3SS}	a
45:45:10	1100	144	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1180	48	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
45:15:40	1100	120	Li ₃ NbO ₄ +ZrO ₂	
45:10:45	1000	72	Li ₃ NbO ₄ +Li ₂ ZrO ₃ +ZrO ₂	

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
45:05:50	900	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
44:54:02	900	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{LiNb}_3\text{O}_8$	a
	1100	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{LiNb}_3\text{O}_8$	a
	1180	288	LiNbO_{3SS}	a
44:48:08	1000	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1180	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1200	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
44:46:10	1000	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1180	120	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1180	96	Y	a
44:44:12	1150	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
44:40:16	950	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	a
	1000	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{ZrO}_2$	a
	1150	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
	1180	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
43:53:04	1150	72	LiNbO_{3SS}	a
	1180	168	LiNbO_{3SS}	a
43:50:07	1000	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1180	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1180	312	Y	a, b

Li ₂ O-Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
43:46:11	1150	72	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1180	72	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1200	48	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
43:43:14	1000	72	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1150	72	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
42:52:06	1150	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	
	1200	48	Y	
42:50:08	1150	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	
	1180	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
	1200	96	LiNbO ₃ +Y	a
	1150	120	Y	a
42:48:10	1000	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈ +ZrO ₂	c
	1150	120	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
	1180	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
	1180	48	LiNbO ₃ +Y	a
41:56:03	1000	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	
	1100	48	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
	1180	72	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
	1200	96	LiNbO ₃ +LiNb ₃ O ₈	a
40:40:20	1060	48	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1100	144	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1150	48	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1000	96	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Com.
40:33:27	950	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
	1000	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1150	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
40:10:50	1000	120	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
	1100	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
35:50:15	1150	120	$\text{LiNbO}_3 + \text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{Y}$	
	1150	96	LiNb_3O_8	
35:25:40	950	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
35:05:60	900	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	
34:56:10	1100	72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3$	
	1180	72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3$	a
	1180	120	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3$	a
30:45:25	1100	72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3 + \text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	
	1180	72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3 + \text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	a
	1150	120	$\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3 + \text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	a
30:36:34	1180	96	$\text{LiNbO}_3 + \text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17} + \text{ZrO}_2$	
30:30:40	950	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	
	1000	48	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a
	1100	72	$\text{LiNbO}_3 + \text{ZrO}_2$	a

Li ₂ O-Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
30:20:50	1100 1150	24 72	Li ₃ NbO ₄ +LiNbO ₃ +ZrO ₂ LiNbO ₃ +ZrO ₂	a, b
25:65:10	1150 1180	48 48	LiNb ₃ O ₈ +LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈ +LiNbO ₃	a
25:15:60	1000	48	Li ₃ NbO ₄ +LiNbO ₃ +ZrO ₂	c
24:71:05	1180 1100	96 72	LiNb ₃ O ₈ ••• LiNb ₃ O ₈ •••	a
22:66:12	1180 1100	96 72	LiNb ₃ O ₈ ••• LiNb ₃ O ₈ •••	a
20:75:05	1180	96	LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ O ₅	
20:60:20	1100	72	LiNb ₃ O ₈ •••	
20:30:50	1180	72	LiNbO ₃ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇	
19:56:25	1000 1180	72 48	LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ O ₅ LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ O ₅	a
18:53:29	1100 1180	72 312	LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇	
17:23:60	1050 1180	96 168	LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +ZrO ₂ LiNbO ₃ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +ZrO ₂	

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Com.
16:60:24	1180	96	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{O}_5$	
15:45:40	1000 1100	120 72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$	c c
10:80:10	1180 200	72 48	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{O}_5$	a
10:60:30	1180 1200	48 48	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	a
10:30:60	1100 1200	144 72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	b a, b
10:10:80	1100 1180	48 168	$\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$ $\text{LiNbO}_3+\text{ZrO}_2$	a
08:24:68	1000 1200	72 72	$\text{LiNbO}_3+\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ $\text{LiNbO}_3+\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	a
08:08:84	1200	96	$\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{LiNbO}_3$	
07:20:73	1000 1100 1200	120 72 288	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{LiNbO}_3+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{LiNbO}_3+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{LiNbO}_3+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$	a a a
05:50:45	1150 1200	120 72	$\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{LiNb}_3\text{O}_8+\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{Nb}_2\text{O}_5$	a

Li ₂ O-Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂ (Proporción molar)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
05:35:60	1150	48	LiNb ₃ O ₈ +Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +Nb ₂ O ₅	
05:18:47	1180	120	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃	a
	1200	216	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃	
05:15:80	1100	48	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1200	120	LiNb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +ZrO ₂	
05:05:90	1100	48	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1180	168	LiNbO ₃ +ZrO ₂	
03:21:76	1000	72	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNb ₃ O ₈	a
	1180	72	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNb ₃ O ₈	
	1200	96	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNb ₃ O ₈	
03:17:80	1000	72	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃	a
	1180	72	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃	
	1200	312	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃	
03:09:88	1100	48	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1200	72	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +LiNbO ₃ +ZrO ₂	
	1200	120	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ +ZrO ₂	
03:03:94	1180	120	LiNbO ₃ +ZrO ₂	a
	1200	120	ZrO _{2**}	

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ (Proporción molar)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (horas)	Resultados (Fase presente)	Comentarios
01:03:96	1000	120	$\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{ZrO}_2$	
	1100	72	$\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{ZrO}_2$	a
	1150	72	$\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}+\text{ZrO}_2$	a

a - La muestra utilizada en este experimento ha sido usada previamente para el experimento precedente de esta tabla.

b - Pérdida de litio de la muestra ocurrida durante el calentamiento

c - La muestra no llegó al equilibrio en este experimento

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TABLA 2 - PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS RAYOS-X PARA LA FASE Y

d(obs)	d(calc)	hkl	I
3.7547	3.7577	101	100
2.7430	2.7434	200	19
2.6603	2.6584	121	30
2.5814	2.5785	002	25
2.3078	2.3055	211	7
2.2553	2.2552	031	7
2.1305	2.1268	022	14
1.8811	1.8807/1.8789	040/222	24
1.7242	1.7237	301	3
1.7027	1.7083	132	5
1.6828	1.6828/1.6818	222/141	
1.6438	1.6404	103	12
1.6022	1.6027	113	7
1.5218	1.5195	042	3
1.5257	1.5236/1.5236	123/232	
1.4926	1.4918	302	
1.3711	1.3717/1.3738	422/133	
1.3563	1.3584	223	

a = 5.486772 (6517) ; b = 7.522916 (8944) ; c = 5.57021 (4667).

DISCUSION

Las diversas regiones de soluciones sólidas formadas en el sistema ternario se discuten a continuación:

REGION DE SOLUCION SOLIDA DE LiNb_3

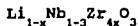
La región de solución sólida de LiNb_3 que es uno de los objetivos principales de esta investigación, por la importancia descrita anteriormente y por la incorporación del ión Zr^{4+} a su estructura para mejorar sus propiedades; se ilustra en la figura # 8 en el límite con el sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ en las composiciones 49 - 56% de Nb_2O_5 y se extiende en esa región.

Por la forma de esta región parece dirigirse hacia el compuesto hipotético " $\text{Li}_2\text{Zr}_4\text{O}_9$ ".

Por lo que se propuso la siguiente reacción de sustitución para la formación de las soluciones sólidas, en el cual tanto el número de cationes como el número de cargas eléctricas están en equilibrio. En la figura # 8A se presenta el patrón de difracción de rayos x de LiNb_3 :



Y la fórmula de las soluciones sólidas estaría dada por



donde $x \leq 0.033$

que es el límite de solubilidad encontrando experimentalmente para esta serie de solución sólida.

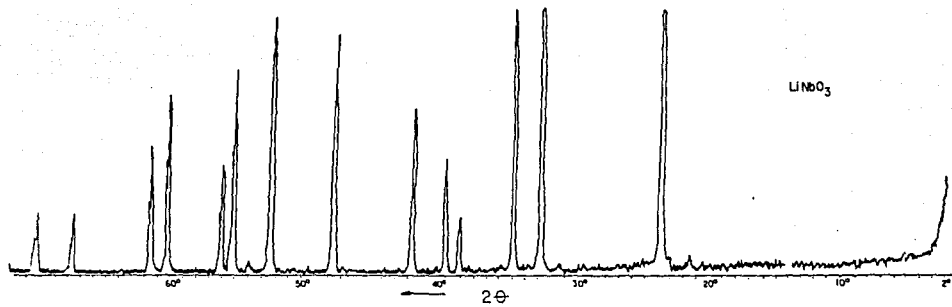


FIG. 8a PATRON DE DIFRACCION DE LA SOLUCION SOLIDA DE LiNbO₃

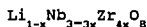
En el sistema Li-Nb-Ti (21), se reportaron una serie de soluciones sólidas similares pero con un límite de solubilidad mayor; $0 < x \leq 0.075$, esto puede ser atribuido a que el ión Zr^{4+} es mayor que los iones Li^{+1} y Nb^{5+} .

REGION DE SOLUCIONES SOLIDA DE $LiNb_3O_8$

El $LiNb_3O_8$ forma con el Zr^{4+} una serie extensa de soluciones sólidas en dirección a ZrO_2 . La reacción de sustitución propuesta es:



En el cual el número de cationes permanece constante, y con fórmula :



El límite de solubilidad encontrado experimentalmente es; $0 < x \leq 0.11$.

Esta región se esquematiza con la línea achurada a lo largo de la unión de $LiNb_3O_8$ - ZrO_2 .

REGION DE SOLUCION SOLIDA DE Li_2ZrO_3

En la resolución del triángulo se puede observar la línea de formación de la solución sólida de Li_2ZrO_3 , que es relativamente pequeña y que se forma a temperaturas menores a $1100^{\circ}C$ ya que se presenta la pérdida de litio muy fácilmente.

La reacción propuesta para la línea de solución sólida de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{LiNbO}_3$ está representado por la fórmula:



y la fórmula de solución sólida estaría dada por ;



donde el máximo grado de solución sólida de $x = 1.0$.

Esta solución sólida tiene un gran parecido a la solución sólida de Li_2TiO_3 (27).

REGION DE LA SOLUCION SOLIDA DE LA FASE Y

La región de la fase Y, se encuentra en los límites de la solución sólida de LiNbO_3 en la línea achurada cercana a esta región, se presenta a temperaturas mayores de 1180°C , y en un intervalo de estequiometría.

En la figura # 9 se muestra el equilibrio alcanzado con diferentes tiempos de reacción para una composición dada tomada al azar; se indica como la secuencia de formación de la fase Y, de una composición en una selección de diagramas de rayos X, para observar detalladamente su formación.

Así mismo en la figura # 10 se presentan los diagramas de rayos X de la solución sólida de LiNbO_3 para diferentes composiciones de la fase Y, presentadas en términos del radio molar de los límites de la misma.

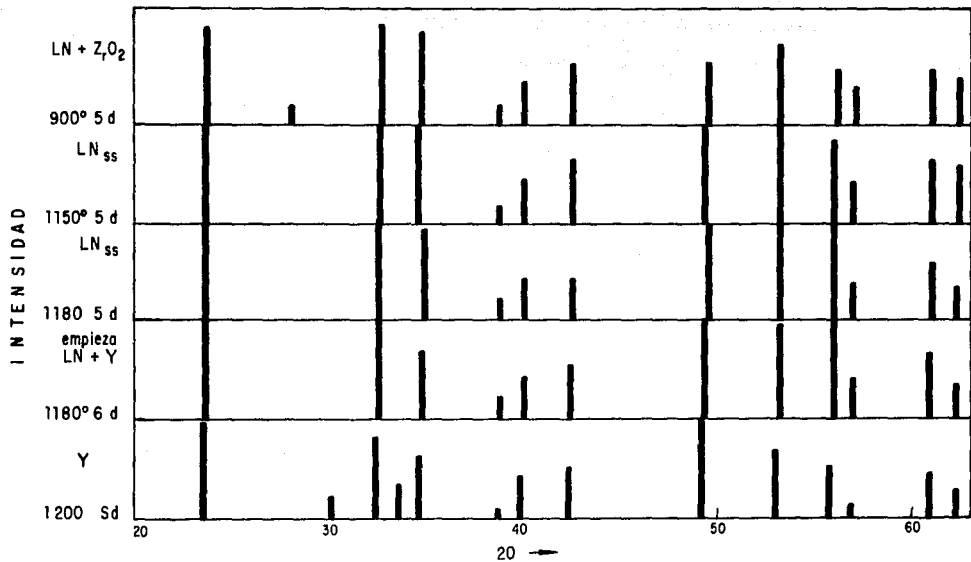


Fig 9 Secuencia de la formación de la fase Y (Difracción de rayos X)

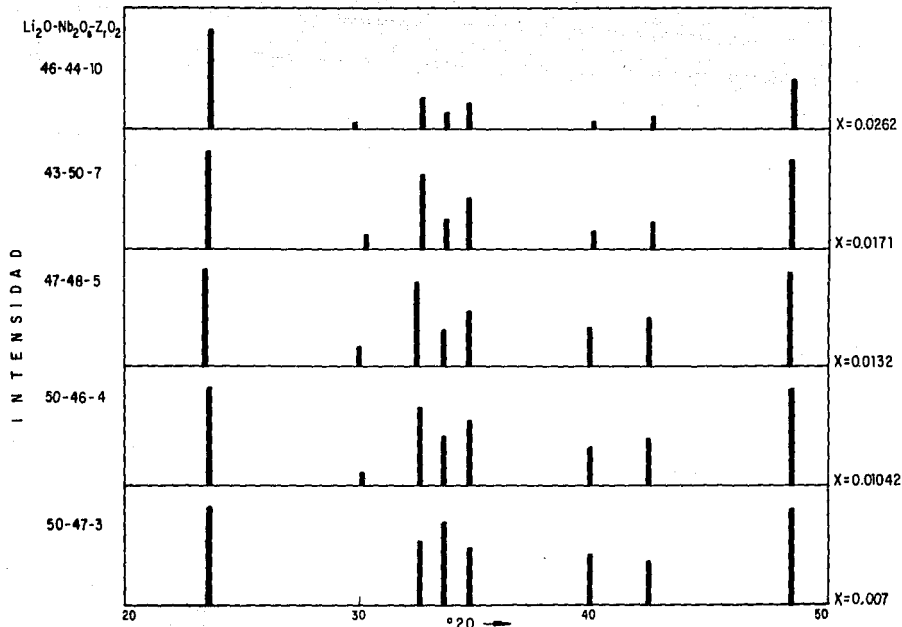


Fig 10 Difracción de rayos X para las diferentes composiciones de la solución sólida de la fase Y

Por el patron de difracción y por analogía con otros compuestos, se puede concluir que la nueva fase tiene una estructura de perovskita ortorómbica.

En la tabla 2, se presenta el patron de difracción de polvos rayos X de la fase Y, el cual fué indexado utilizando los programas de computo POWCALL, LSQ y DSPC.

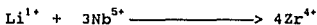
Estudios anteriores realizados en otros compuestos isoestructurales como el $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ (22), $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (20) y LiTaZrO_3 y una fase encontrada en el sistema Li-Ta-Zr (14), que presentan un diagrama muy similar a la fase Y; lo que nos permite suponer que existe una familia de compuestos con la misma estructura.

CONCLUSIONES

1. Se resolvieron los triángulos de compatibilidad para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ de acuerdo al trabajo experimental planteado.

2. Se encontró una región de solución sólida en la línea de LiNbO_3 - " $\text{Li}_2\text{Zr}_4\text{O}_9$ ".

Se propuso la reacción de sustitución en la formación de estas soluciones sólidas; en el cual el número de cationes permanece constante y existe el balance de carga;



con fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-3x}\text{Zr}_{4x}\text{O}_9$; y cuyo límite de solubilidad es:

$$0 < x \leq 0.033$$

3. Otra serie de soluciones sólidas es la formada en la línea $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{ZrO}_2$, cuya reacción propuesta es:



con fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{3-3x}\text{Zr}_{4x}\text{O}_8$; y cuyo límite de solubilidad es;

$$0 < x \leq 0.11.$$

4. Así mismo se encontró otra solución sólida en la línea $\text{Li}_2\text{ZrO}_3-\text{LiNbO}_3$; cuyo límite de solubilidad es de $0 < x \leq 1.0$ con fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ y la reacción propuesta es:



5. Por último, se encontró una fase nueva denominada Y en la región cercana a los límites de la solución sólida de LiNbO_3 . Por comparación con otros estudios reportados se concluye que pertenece a una familia de compuestos isoestructurales con estructura de perovskita ortorrómbica.

BIBLIOGRAFIA

1. Allpress, J.G., Roth S., J. Solid State Chemistry 2, 366-376, 1970.
2. Aragón-Piña, A., Villafuerte-Castrejón, M.E., García, J. A., Valenzuela, R., West.A.R. Mat. Sci. Lett 3, 893, 1984
3. Brahim, E., Zriouil, M., Ravez J., Hagenmuller, P., Ferroelectricos 56, 21,1984.
4. Burns, W. K., Klein, T. H., West, E.j. Plew, L. E., J. Appl. Phys. 50 6175, 1979.
5. Carruthers, J.R., Peterson, G.E., Grasso, M., Bridenbaugh, P.M., J. Appl. Phys. 42, 846, 1971
6. Castellan, G.W., Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, S.A., México, 1976.
7. Enriquez, L.J., Quintana, P., West, A.R., Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 81, 17-20, 1982.
8. Fukuma, M., Sato., Shibata, M., J. Appl. Phys. 49, 3693, 1978.
9. Galy, J., Roth, R.S., Solid State Chemistry 7, 277-285, 1973.
10. Garavito, R., Villafuerte-Castrejón, M.E, Valenzuela, R., West, A.R., Br. Ceram. Trans. J.84 104-108, 1985.
11. Garcia, J.A., Villafuerte-Castrejón, M.E., Andrade J., Venezuela, R. & West, A.R. Mater. Res. Bull. 19, 649-654, 1984.
12. Guenais, B., Baudet, M., Minier, M. & Le Cun, M., Mat. Res. Bull. 16, 643, 1981.

13. Kam-shing Kam, Henkel, J. H., & Hsing-Chow Hwang, J. Chem. Phys. 69, 1949, 1978.
14. Kuhliger-Osuna, C., Villafuerte-Castrejón, M.E., West, A.R., (Submitted), Enviado para publicación.
15. Lerner, P., Legras, C., & Dumas, J. P., J. Cryst. Growth 3/4, 231, 1968.
16. Matthias, B.T., Remeika, J. P., Phys. Rev. 76, 1886, 1949.
17. Minakata, M., Sato, & Shibata, M., J. Appl. Phys. 50, 3063, 1979.
18. Nassau, K., Levinstein, H.J. & Loiacono, G.M., Appl. Phys. Lett. 6, 228, 1965.
19. Nassau, K., Levinstein, H.J. & Loiacono, G.M., Appl. Phys. Lett. 27, 228, 1965.
20. Neurgaonkar, R.R., & Lin, T.C., Ferroelectrics 27, 63, 1980.
21. Pearsall, T.P., Chiang, S., & Schmidt, R.V., J. Appl. Phys. 47, 4794, 1976.
22. Rice, C.E., & Jackel, J.K., Mat Res. Bull. 19, 591, 1984.
23. Roth, R.S., Parker, H.S., Brower, W.S., & Waring, J.L., p. 222 in Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Ed. W. van Gool, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973.
24. Schmidt, R.V., & Kaminow, I.P., Appl. Phys. Lett. 25, 458, 1974.
25. Suggi, K., Fukuma, M., & Iwasaki, H., J. Mater. Sci. 13, 523, 1978.

26. Villafuerte-Castrejón, M.E., García, J.A., Cisneros, E., Valenzuela, R., 7 West, A.R., Trans. J. Brit. Ceram. 83, 143.1984.
27. Villafuerte-Castrejón, M.E., Aragón-Piña, A., Valenzuela, R., & West, A.R., J. Solid State Chemistry 71, 103-108, 1987.
28. West, A.R., Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, 1984.
29. Whiston, C.D. & Smith, A. J., Acta Cryst. 19, 169, 1965.