

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO (Na, Li) NbO₃**

VIANCY CATHERINE ISAZA ZAPATA

**INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA MECÁNICA
MEDELLÍN
2016**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO (Na, Li) NbO₃**

VIANCY CATHERINE ISAZA ZAPATA

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el Título de:
Ingeniero Mecánico**

Director

JORGE L. IZQUIERDO NÚÑEZ

PhD.(c), MSc. Físico

Asesor

WILSON MARTINEZ NIETO

Msc. Esp. Ingeniero Metalúrgico

INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA MECÁNICA

MEDELLÍN

2016

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Medellín - Antioquia, 10 de junio de 2016

CONTENIDO

Pág.

1.	EL PROBLEMA.....	15
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	GENERAL	16
2.2	ESPECÍFICOS.....	16
3	REFERENTES TEORICOS	17
3.1	ESTADO DEL ARTE	17
3.2	PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS MATERIALES.....	18
3.2.1	Materiales dieléctricos	18
3.2.2	Materiales piezoeléctricos.....	19
3.2.3	Materiales ferroeléctricos	20
3.3	ESTRUCTURA PEROVSKITA.....	22
3.4	MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA LIBRES DE PLOMO.	25
3.4.1	Niobatos de sodio y potasio (K,Na)NbO ₃	27
3.4.2	Dopaje del Niobato de Sodio y Potasio (K,Na)NbO ₃	29
4	INFORMACIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS	31
4.1	CÁLCULO DE MASA PARA SÍNTESIS.....	31
4.1.1	Cálculo de masa para la síntesis de Na Nb O ₃ (95% y 99%).....	31
4.1.2	Cálculo de masa para la síntesis de Li Nb O ₃ (99,8%).....	32
4.1.3	Cálculo de masa para la síntesis de K Nb O ₃ (98%).....	33
4.1.3	Cálculo de masa para dopaje de Na Li Nb O ₃ (20%).....	36
4.2	PROCESOS PARA SÍNTESIS.....	38
4.2.1	Procedimiento No. 1 (Abril 11 de 2016).....	38

5.3 INFORMACIÓN DE MUESTRAS Y CODIFICACIÓN.....	43
5.3.1 Información general	43
5.3.2 Codificación de las muestras.....	43
5.3.3 Procedimiento No. 2 (Abril 12 de 2016).....	46
5.3.4 Procedimiento No. 3 (Abril 16 de 2016).....	47
5.3.5 Procedimiento No. 4 (Abril 23 de 2016).....	48
5.3.6 Procedimiento No. 5 (Abril 25 de 2016).....	49
5.3.7 Procedimiento No. 6 (Mayo 3 de 2016)	51
5.3.8 Procedimiento No. 7 (Mayo 7 de 2016)	¡Error! Marcador no definido.
5.3.9 Procedimiento No. 8 (Mayo 11 de 2016).....	54
5.3.10 Procedimiento No. 9 (Mayo 12 de 2016).....	55
5.3.11 Procedimiento No. 10 (Mayo 13 de 2016)	56
5.3.12 Procedimiento No. 11 (Mayo 16 de 2016)	57
5.3.13 Procedimiento No. 12 (Mayo 20 de 2016)	58
5.3.14 Procedimiento No. 13 (Mayo 31 de 2016)	60
6 RESULTADOS Y ANALISIS	61
6.1 DRX: COMPARACION Y REFINAMIENTO RIETVELD	61
6.1.2 DRX NaNbO_3 a diferente temperatura de sinterización	62
6.1.3 Comparación DRX NaNbO_3 950 °C 6h (2.1.2) CON DRX Nb_2O_5 (99,98%)	63

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 1	Ciclo de histéresis ferroeléctrica.	20
Figura 2	Polarización de los dominios de un material ferroeléctrico tras la aplicación de un campo eléctrico.	22
Figura 3	Celda unidad de la perovskita ABX_3 .	23
Figura 4	Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.	25
Figura 5	Diagrama de fases del $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	26
Figura 6	Diagrama de fases del sistema $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ (KNN)	27
Figura 7	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 95.	46
Figura 8	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 95-1.1.	47
Figura 9	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99.	48
Figura 10	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.1, con 5gr.	49
Figura 11	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.1.	51
Figura 12	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.2.	52
Figura 13	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8.	54
Figura 14	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8-3.1.	55
Figura 15	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8-3.2.	56
Figura 16	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 98.	57
Figura 17	Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 98-4.1.	58
Figura 18	Curva o rampa de calentamiento de la muestra DNaLi-1.	60
Figura 19	Descripción esquemática de un difractómetro de rayos X.	61
Figura 20	DRX $NaNbO_3$ con diferente pureza y tratamientos térmicos.	62
Figura 21	DRX $NaNbO_3$, 930°C 6h (2.1.2) y DRX Nb_2O_5 .	64

Figura 22	DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$.	65
Figura 23	DRX NaNbO_3 930 °C 6h (2.1.2).	66
Figura 24	Comparación de DRX NaNbO_3 930 °C 6h y DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$.	67
Figura 25	Refinamiento Rietveld NaNbO_3 2.1.2 con respecto al teórico.	69
Figura 26	Refinamiento Rietveld NaNbO_3 2.1.2 con respecto al teórico.	70
Figura 27	Curvas de histéresis ferroeléctrica de LiNbO_3 .	72

LISTADO DE FOTOS

	Pág.
Foto 1 Mortero de ágata y precursor de alta pureza.	39
Foto 2 Balanza analítica con contenido de Nb ₂ O ₅ .	40
Foto 3 Mortero de ágata con contenido de compuesto.	41
Foto 4 Uso de la bata, tapabocas y guantes indispensable.	42
Foto 5 Mezcla de reactivos en mortero de ágata y papel mantequilla.	42
Foto 6 Horno tubular Nabertherm para sinterización de la Institución Universitaria Pascual Bravo.	45
Foto 7 Muestra sinterizada en horno tubular.	52
Foto 8 Pastilla o pellet sinterizada.	59

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos principalmente al Doctor: Jorge Luis Izquierdo Nuñez, quien ha hecho posible la realización de este logro, quien por su constante fascinación y dedicación por el estudio de los materiales nos ha impulsado con excelentes ideas y mejoras en el proyecto.

Agradecimientos al Ingeniero Metalurgico: Wilson Martinez Nieto, asesor de nuestro proyecto que gracias a su dedicación se lleva a finalidad el proyecto.

Agradacimientos a la Institución Universitaria Pascual Bravo por la formación académica adquirida durante el ciclo universitario y la disponibilidad de los laboratorios, equipos y monitores de taller en la construcción del proyecto.

Agradecemos a nuestras familias que han sido el apoyo y motor constante para que desde jóvenes nos encamináramos por el gusto a la educación, para más adelante vernos convertidos en profesionales.

Finalmente agradecemos a Dios quien nos ha brindado la salud y fuerzas para llevar adelante el desarrollo de este proyecto.

GLOSARIO

Materiales dieléctricos: Son materiales con una baja conductividad eléctrica ($\sigma \ll 1$); es decir, un aislante, el cual tiene la propiedad de formar dipolos eléctricos en su interior bajo la acción de un campo eléctrico. Así, todos los materiales dieléctricos son aislantes pero no todos los materiales aislantes son dieléctricos.

Ferro electricidad: La capacidad de ciertos materiales para retener información en su estructura cristalina, sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía, como pilas o corriente eléctrica.

Piezolectricidad: Es un fenómeno que ocurre en determinados cristales que, al ser sometidos a tensiones mecánicas, en su masa adquiere una polarización eléctrica y aparece una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie.

Celda unitaria: Es la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal. Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio.

Parámetros de red: Hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias o "dimensión de cada celda" con respecto a su estructura cristalina, por eso en una cúbica tenemos $a = b = c$.

Estructura Perovskita: Grupo de cristales que toman la misma estructura. La fórmula química básica sigue el patrón ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños (por ejemplo, $LaMnO_3$). A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición.

Policristal: Es un agregado de pequeños cristales de cualquier sustancia, a los cuales, por su forma irregular, a menudo se les denomina cristalitas o granos cristalinos. Muchos materiales de origen tanto natural (minerales y metales) como sintético (metales, aleaciones, cerámica, etcétera) son policristales.

Sinterización: Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano.

Dopaje: Proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como intrínseco) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar.

Grupo espacial: Es el grupo simétrico de una configuración en el espacio, generalmente en tres dimensiones. En tres dimensiones, existen 219 tipos distintos, o bien 230 si se consideran distintas las copias quirales. Los grupos espaciales estudiados en más de 3 dimensiones se denominan Grupos de Bieberbach, y son grupos discretos compactos de isometrías de un espacio euclídeo orientado. En cristalografía, los grupos espaciales también se suelen denominar grupos de Fedorov o cristalográficos, y representan la descripción de la simetría del cristal.

Temperatura de Curie: Se le llama temperatura de Curie a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético. Esta temperatura característica lleva el nombre del físico francés Pierre Curie, que la descubrió en 1895.

Paramagnetismo: El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo

magnético. Si estos momentos magnéticos están fuertemente acoplados entre sí, el fenómeno será ferromagnetismo.

Piroelectricidad: Es la propiedad que presentan ciertos materiales de tal manera que sometidos a cambios de temperatura experimentan cambios en la polarización eléctrica, por lo que dichos cambios de temperatura inducen un campo eléctrico en el interior del material, causado por movimiento de cargas positivas y negativas en los extremos opuestos de la superficie. Esto tiene numerosas aplicaciones prácticas como por ejemplo la construcción de termómetros electrónicos.

Ferroelasticidad: Existen fenómenos ferroelásticos que se generan en la estructura cristalina al someterlos a esfuerzos mecánicos por arriba del esfuerzo coercitivo, donde se comportan mecánicamente de forma no-lineal sin provocar plasticidad. Cuando se aplica un esfuerzo externo mecánico al material las celdas unitarias se alinean en la misma dirección del esfuerzo aplicado absorbiendo parte de la energía generada, pero cuando se deja de aplicar el esfuerzo mecánico no todas las celdas unitarias vuelven a su estado de mínima energía, quedando varias celdas alineadas en la dirección del esfuerzo. Es decir, la ferroelasticidad se manifiesta como una deformación sin tener un esfuerzo externo aplicado y que puede ser revertida, ésta es la propiedad clave de los materiales ferroelásticos.

Difracción de rayos X (DRX): Difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los

rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

RESUMEN

A causa de lo perjudicial que es el elemento plomo (Pb) para la salud y el medio ambiente, en 2003 la Unión Europea incluyó el PZT ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$) como sustancia peligrosa y por ello debe ser progresivamente retirado. Debido al gran rango de aplicaciones que posee el PZT, para ser substituido se requiere el desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos sin plomo, respetuosos con el medio ambiente y con propiedades comparables o superiores al PZT y sus derivados.

Dentro del interés de realizar este proyecto está en hacer un estudio experimental del sistema NaNbO_3 (Niobato de Sodio) y $\text{NaNbO}_3 + \text{LiNbO}_3$ (Niobato de Sodio + Niobato de Litio) sobre las propiedades eléctricas a temperatura ambiente: antiferroelectricidad y ferroelectricidad, y ferroelectricidad inducida por campo. En este conjunto de ideas, pretendemos en nuestro laboratorio implementar sistemas para la obtención de estos compuestos y una estación de mediciones eléctricas. Líneas de investigación en el área de la ingeniería pueden ser creadas a partir del desarrollo de esta propuesta para que los estudiantes puedan poner en práctica una vez más sus conocimientos fundamentales mediante este tipo de investigación.

PALABRAS CLAVE: Niobato de Sodio, Niobato de Litio, Ferroelectricidad, Antiferroelectricidad.

ABSTRACT

Because of how damaging is the element lead (Pb) to health and the environment, in 2003 the European Union included the PZT ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) as a dangerous substance and should therefore be gradually withdrawn. Due to the large range of applications PZT has to be replaced the development of new piezoelectric materials without lead, environmentally friendly and comparable or superior to PZT and its derivatives properties required.

In the interest of this project it is to make an experimental study of NaNbO_3 (niobate Sodium) and $\text{NaNbO}_3 + \text{LiNbO}_3$ system (niobate sodium + lithium niobate) on the electrical properties at room temperature: antiferroelectricidad and ferroelectricity, and ferroelectricity induced countryside. In this set of ideas, in our laboratory we intend to implement systems for obtaining these compounds and station electrical measurements. Lines of research in the field of engineering can be created from the development of this proposal so that students can put into practice once again its fundamental knowledge through such research.

Keywords: Sodium niobate, lithium niobate, Ferroelectricity, Antiferro electricity.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado el estudio de los Materiales Ferroelectricos, entre estos materiales se encuentra el compuesto NaNbO_3 (Niobato de Sodio) donde la correlación entre sus propiedades estructurales y eléctricas presentan propiedades interesantes (ferroelectricidad, antiferroelectricidad, piezoelectricidad) y el origen del entendimiento de estas propiedades se ha convertido en un desafío para la Física de la Materia condensada, este material ha atraído un interés particular no solo por ser una matriz de los materiales piezoeléctricos, sino también por sus aplicaciones en transductores, actuadores, capacitores, y memorias de almacenamiento de información.

La variación de la temperatura de Curie del NaNbO_3 basada en soluciones sólidas es causada por diferentes concentraciones de LiNbO_3 , aquí estaríamos interesados en saber cuáles serían las propiedades y en qué aplicaciones piezoeléctricas, piroeléctrica, electro-óptica y/o ferroelástica se pueden esperar y aplicar.

1. EL PROBLEMA

A temperatura ambiente, el Niobato de Sodio (NaNbO_3) presenta una simetría ortorrómbico, mientras que por encima de 640°C , tiene la estructura perovskita ideal con una simetría cúbica. A temperatura ambiente, el NaNbO_3 es antiferroeléctrico y la ferroelectricidad ha sido observada por debajo de 0°C . El Niobato de Litio (LiNbO_3) es un material dieléctrico del grupo perovskita. Este material presenta una serie de transiciones estructural entre 200 and 640°C . La adición de LiNbO_3 a NaNbO_3 , en cantidades pequeñas, produce una nueva fase ferroeléctrica lo cual hace que este cerámico Policristalino de Niobato de Sodio Litio (NaLiNbO_3) sea apropiado para aplicaciones en dispositivos de alta frecuencia.

A pesar de estas prometedoras propiedades eléctricas, pocos estudios hasta ahora han sido reportados sobre la síntesis y sinterización del compuesto Niobato de Sodio y Litio policristalino. La investigación que se quiere desarrollar en este trabajo para la obtención de $\text{NaNbO}_3 + \text{LiNbO}_3$ en forma policristalina puede ser relevante desde las propiedades eléctricas y ópticas de dieléctricos cerámicos dependiendo fuertemente de su microestructura, lo cual es principalmente influenciado por el método de síntesis de los polvos y los procesos de sinterización.

El proceso de síntesis para la obtención de las muestras se realizará mediante el método de reacción en estado sólido.

¿Es posible encontrar una combinación adecuada de las proporciones de NaNbO_3 y LiNbO_3 para formar el compuesto NaLiNbO_3 que permita el mejor desempeño para aplicaciones como material piezoeléctrico, piroeléctrico, electro-óptica y/o ferroelástica?

2 OBJETIVOS

2.1 GENERAL

Estudiar las propiedades estructurales y eléctricas del compuesto NaNbO_3 en forma policristalina y compararlas con las obtenidas a partir de mediciones realizadas sobre el mismo material con adición de Niobato de Litio.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar el compuesto NaNbO_3 por medio de reacción en estado sólido.
- Caracterizar las propiedades estructurales y eléctricas del material sintetizado.
- Adicionar diferentes porcentajes de LiNbO_3 al material sintetizado y caracterizar las propiedades estructurales y eléctricas de los nuevos compuestos obtenidos.
- Comparar las propiedades estructurales y eléctricas del compuesto NaNbO_3 puro con las mismas para los nuevos compuestos dopados con LiNbO_3 y clasificarlos de acuerdo a la aplicación más adecuada para cada uno de los compuestos (piezoeléctrico, piroeléctrico, electro-óptica y/o ferroelástica).

3 MARCO TEORICO

3.1 ESTADO DEL ARTE

El estudio de las propiedades de estructuras tipo perovskitas ferroeléctricas ha despertado en los últimos años el esfuerzo realizado para diseñar nuevos materiales libres del compuesto plomo. Así, la perovskita ABO_3 derivada de $NaNbO_3$ es un material prototipo elegido para este propósito. La influencia de defectos puntuales en las transiciones de fase en perovskitas con propiedades ferroeléctricas es objeto de numerosas investigaciones, observando el efecto de la inclusión de impurezas (dopantes) sustituyendo a los iones en las posiciones A o B de la estructura.

Estas sustituciones producen cambios en la secuencia y carácter de las transiciones de fase presentes en estos compuestos que son interesantes desde el punto de vista básico y aplicado. En la actualidad, la mayor parte de los estudios efectuados sobre $NaNbO_3$ han tenido lugar en los materiales dopados, ya que los procesos de dopaje pueden suponer una mejora notable en las propiedades funcionales aplicables en dispositivos.

Las transiciones ferro-paraeléctrica a temperatura relativamente alta, las interesantes propiedades piezoeléctricas y el descubrimiento de comportamiento ferroeléctrico-relaxor en disoluciones sólidas derivadas del $NaNbO_3$, ha dado un fuerte impulso al estudio de nuevas composiciones basadas en Niobato de Sodio. Este compuesto presenta gran interés por mostrar una variedad de transiciones de fase estructurales, asociadas a un cambio desde una fase no polar a otra antiferroeléctrica y finalmente a una ferroeléctrica. Aunque $NaNbO_3$ es antiferroeléctrico a temperatura ambiente ($T_c = 366K$), es transformable en ferroeléctrico estable por polarización en caliente y mediante la formación de

disoluciones sólidas. Entre ellas las del tipo $\text{NaNbO}_3\text{-ABO}_3$ ($\text{ABO}_3 = \text{LiNbO}_3, \text{KNbO}_3$) inducen la estabilización de la fase ferroeléctrica con actividad piezoeléctrica, interesante para el desarrollo de dispositivos piezoeléctricos de alta temperatura. Las síntesis de estos óxidos cerámicos es difícil de obtener buscando las mejores composiciones químicas a nivel microscópico y un mejor grado de homogeneidad química.

En investigaciones pasadas se estudia desde sus propiedades hasta los resultados obtenidos de su aplicación, es preciso resaltar que el compuesto NaNbO_3 ha sido un poco inexplorado lo que significa un resultado novedoso de su aplicación.

Se destaca cada uno de los artículos en investigación de estos materiales como base de partida para la innovación del mismo.

3.2 PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS MATERIALES

3.2.1 Materiales dieléctricos

Se denomina dieléctrico al material mal conductor de electricidad, por lo que puede ser utilizado como aislante eléctrico.

Existe una característica esencial que diferencia un material aislante normal de un dieléctrico: en un material aislante los electrones están fuertemente unidos a los átomos, de manera que cuando se les aplica un campo no migran y por tanto no poseen conductividad electrónica. Pero cuando se aplica un campo eléctrico a través de un material dieléctrico éste desplaza sus cargas para tratar de reducir el campo que experimenta, creando un campo eléctrico interno a causa de este movimiento; a este efecto se le conoce como polarización y la disposición de un

material para ser polarizado se denomina permitividad dieléctrica (ϵ). La constante dieléctrica (κ) se define como el cociente de la permitividad del material (ϵ) y la permitividad en el vacío (ϵ_0).

Según las propiedades concretas que presente un material dieléctrico pueden describirse tres subgrupos: piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos.

3.2.2 Materiales piezoeléctricos

La propiedad de la piezoelectricidad fue observada por primera vez por Pierre y Jacques Curie en 1881 estudiando la compresión del cuarzo.

Estos primeros estudios sobre la piezoelectricidad estuvieron enfocados en la producción de electricidad mediante la aplicación de una tensión mecánica, de compresión o tracción, a diferentes materiales, que como se comprobó más tarde pertenecían a grupos estructurales no-centrosimétricos. Mediante este efecto es posible convertir energía mecánica en eléctrica y se denominó efecto piezoeléctrico directo. Un año después de este descubrimiento el físico luxemburgués Lippmann predijo la existencia del efecto piezoeléctrico inverso, la deformación como respuesta a un campo eléctrico aplicado. La verificación experimental de este efecto piezoeléctrico inverso se realizó poco después por los propios hermanos Curie.

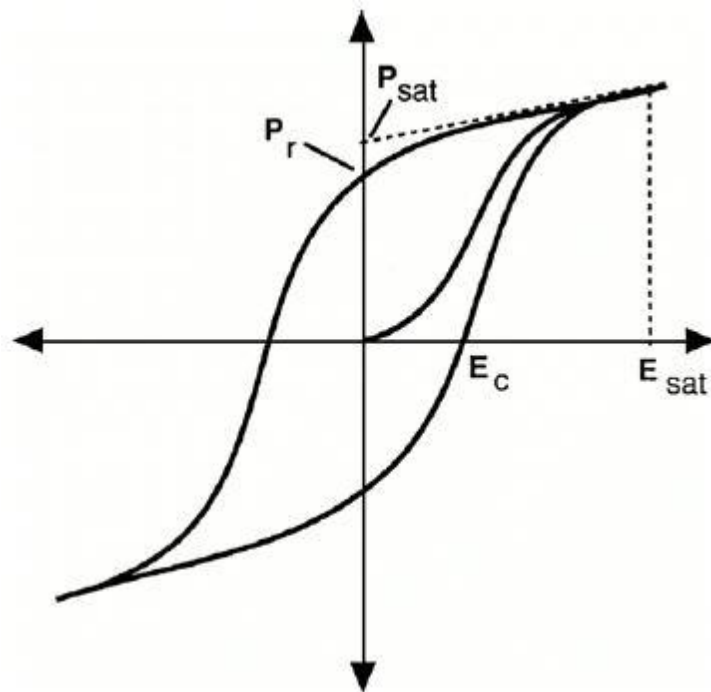
Desde su descubrimiento los estudios asociados al fenómeno piezoeléctrico han tenido períodos de rápido progreso, bajo diversos intereses, hasta nuestros días en que estos materiales ya tienen un papel muy importante en muchas aplicaciones como sensores, actuadores y transductores, los cuales se encuentran integrados en una gran variedad de disciplinas como la instrumentación médica, telecomunicaciones, entre otros.

3.2.3 Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que poseen una estructura cristalina no centrosimétrica y presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Las propiedades de la polarización de estos compuestos vienen descritas por los ciclos de histéresis ferroeléctrica (Figura 1), donde se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado.

Figura 1. Ciclo de histéresis ferroeléctrica



Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del (K, Na)NbO₃. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

En este ciclo puede observarse que a medida que aumenta el campo eléctrico aplicado también aumenta la polarización, hasta la obtención de un máximo denominado polarización de saturación (P_{sat}), o lo que es lo mismo, es el punto correspondiente en el que todos los dipolos eléctricos se encuentran orientados en

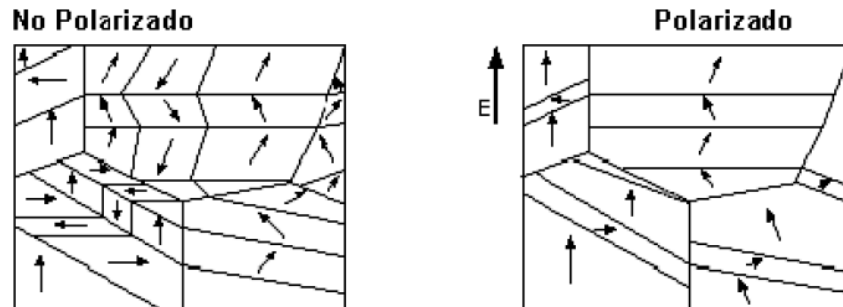
un mismo sentido. Otros puntos característicos que presenta el ciclo son la polarización remanente (P_r) que corresponde a la polarización existente en el material cuando no hay ningún campo eléctrico aplicado y el campo coercitivo (E_c) que es el campo eléctrico inverso, necesario para conseguir una polarización nula.

El comportamiento ferroeléctrico normalmente se observa a bajas temperaturas, ya que a partir de ciertas temperaturas el material puede sufrir un cambio de fase estructural que puede suponer la pérdida de sus propiedades ferroeléctricas. La temperatura a la cual un material ferroeléctrico pierde sus propiedades, y se convierte en una fase paraeléctrica, se denomina temperatura de Curie (T_c).

Otra de las características importantes de los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero tienen un sentido diferente al de los dominios vecinos. Los dominios de una cerámica ferroeléctrica se orientan de manera más o menos aleatoria respecto a los vecinos, dando lugar a una polarización macroscópica nula, pero al aplicar un campo eléctrico se induce una polarización provocando la orientación de estos dominios.

Como característica principal, un material ferroeléctrico es capaz de orientar sus dominios en la dirección del campo aplicado al polarizarse (Figura 2).

Figura 2. Polarización de los dominios de un material ferroeléctrico tras la aplicación de un campo eléctrico.



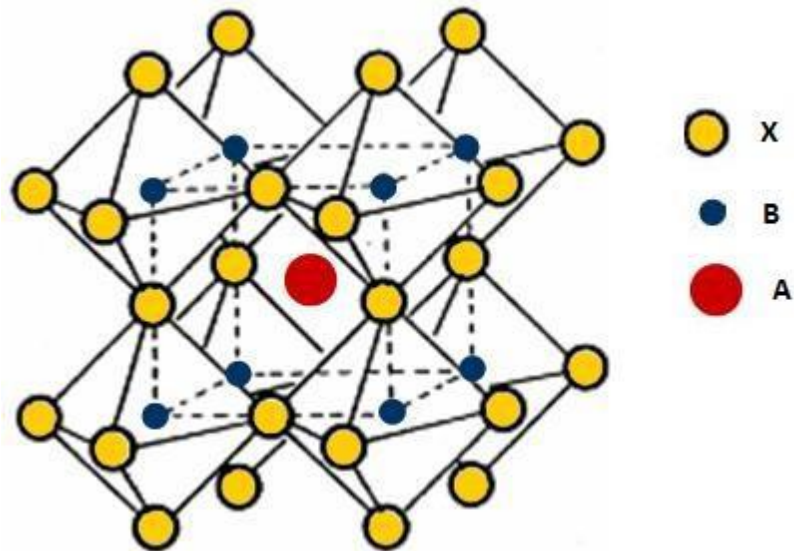
Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del (K, Na)NbO₃. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

Es importante mencionar que todos los materiales ferroeléctricos son también piezoeléctricos. Por tanto el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con la piezoelectricidad.

3.3 ESTRUCTURA PEROVSKITA

Muchas cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas muestran una estructura tipo perovskita de fórmula general ABX₃, donde A y B son cationes y X aniones (Figura3).

Figura 3. Celda unidad de la perovskita ABX_3



Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del $(K, Na)NbO_3$. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

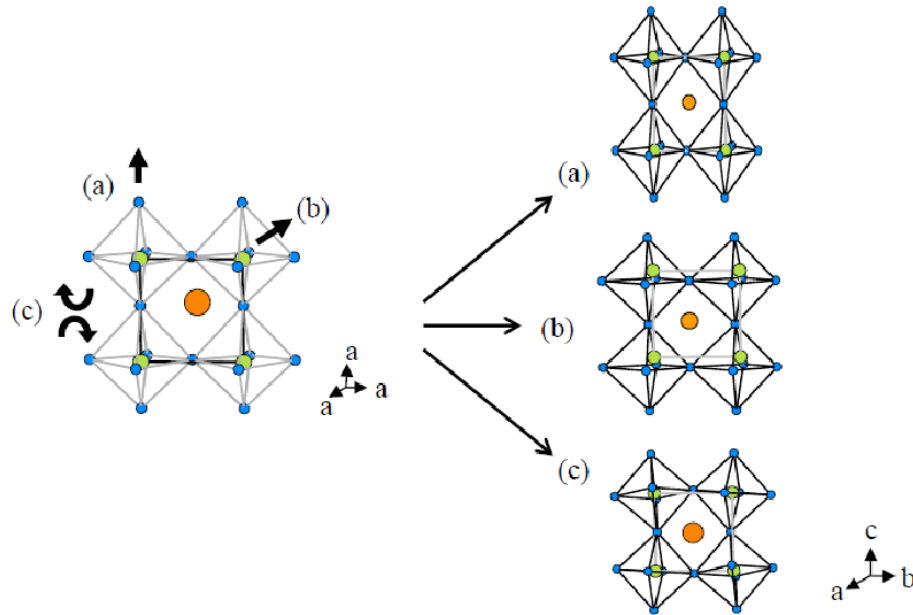
La estructura cristalina ideal de la perovskita ABX_3 es cúbica. Su esqueleto está formado por octaedros BX_6 , unidos entre sí por los vértices; la unión de ocho de ellos forma en su interior huecos cubo-octaédricos que son ocupados por el catión A (de mayor tamaño que B).

Sin embargo, no todas las perovskitas se ajustan al modelo ideal, algunas sufren distorsiones las cuales las dotan de ciertas propiedades que las hacen tan interesantes de estudiar. Existen perovskitas aislantes ($SrTiO_3$), ferroeléctricas ($BaTiO_3$), ferromagnéticas ($BiFeO_3$), antiferromagnéticas ($CaMnO_3$), superconductoras ($YBa_2CuO_{7-\delta}$), entre otros.

Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase (Figura 4):

- Alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser una bipirámide de base cuadrada.
- Movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición.
- Giros de los octaedros BX₆, modificando así la cavidad ocupada por el catión A.

Figura 4. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.



Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del (K, Na)NbO₃. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

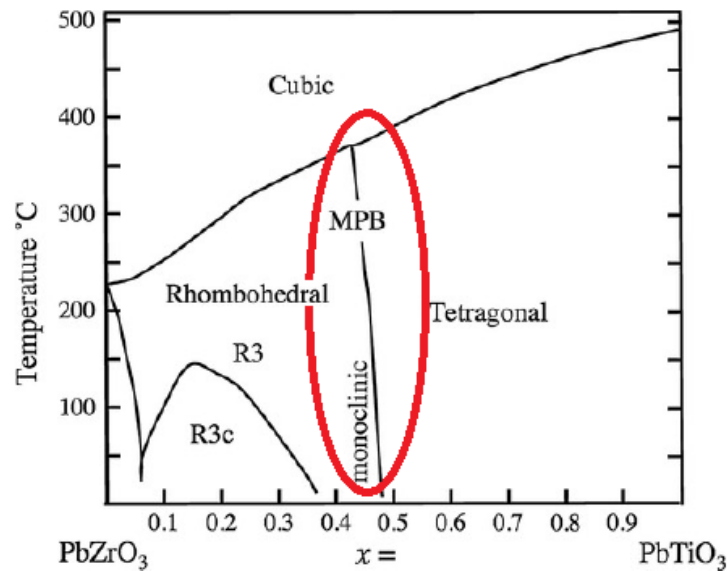
Estos posibles desplazamientos junto con la creación de vacantes o la incorporación de otros cationes, hacen que los compuestos con estructura perovskita constituyan un grupo de materiales con propiedades físicas y químicas diversas e interesantes.

3.4 MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA LIBRES DE PLOMO.

Los materiales ferroeléctricos PbZr_{1-x}Ti_xO₃, conocidos como PZT, son las cerámicas más utilizadas como actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas.

Una característica de estos materiales es la presencia de una transición de fase debida a un cambio composicional, denominada frontera de fase morfotrópica (MPB), que puede observarse en su diagrama de fases (Figura 5).

Figura 5. Diagrama de fases del $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$



Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

Los materiales de composición cercana a esta frontera MPB muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia entre dos estados de energía equivalentes.

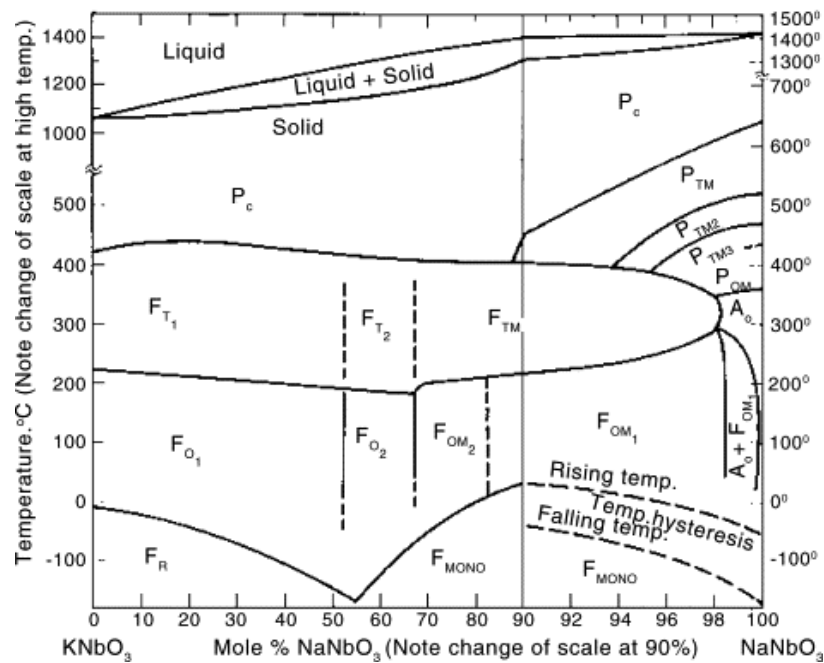
Estas excelentes propiedades de los compuestos PZT se ven limitadas por el hecho de que el plomo es un metal pesado de alta toxicidad que, no solo causa estragos en los seres vivos sino que, también se acumula en el medioambiente y su reciclaje y eliminación es muy compleja.

Esto implica la búsqueda de nuevos materiales piezoeléctricos, libres de plomo, respetuosos con el medio ambiente y con propiedades comparables o superiores al PZT y sus derivados. Entre estos nuevos materiales destacan los titanatos de sodio-bismuto ((Bi,Na)TiO₃), los Titanatos de Sodio-Bario-Bismuto ((Bi,Na,Ba)TiO₃) y los Niobatos alcalinos. Estos últimos son los principales candidatos para sustituir al PZT dado que presentan una frontera morfotrópica de fase (MPB) y por tanto dan una alta respuesta piezoeléctrica.

3.4.1 Niobatos de sodio y potasio (K,Na)NbO₃

El (K,Na)NbO₃ (KNN) es una solución sólida entre KNbO₃ (ferroeléctrico) y NaNbO₃ (antiferroeléctrico). Presenta una MBP, mostrando ferroelectricidad en composiciones de hasta el 90% NaNbO₃ (Figura 6).

Figura 6. Diagrama de fases del sistema KNbO₃-NaNbO₃ (KNN)



Fuente: Tomado de: Beato Merino, Raquel. Síntesis dirigida a la mejora de las propiedades del (K, Na)NbO₃. Master en Química de Materiales Aplicada. Universidad de Barcelona.

El diagrama de fases del KNN muestra una secuencia de fases: paraeléctrica cúbica (Pc) – ferroeléctrica tetragonal (Ft) – ferroeléctrica ortorrómbica (Fo) – ferroeléctrica romboédrica (Fr). Exceptuando la transición Fo – Fr el resto no varía apenas su temperatura en las diferentes composiciones del sistema.

Existe una frontera morfotrópica de fase (MPB) cercana a la composición 50/50 del sistema que separa la fase tetragonal de la ortorrómbica. Los materiales de esta composición presentan una elevada respuesta piezoeléctrica con valores cercanos a los del PZT. Por tanto es considerado una alternativa viable a los materiales PZT en algunas aplicaciones.

La desventaja principal que presenta este material es la dificultad de obtener cerámicas con alta densidad por métodos convencionales de preparación y sinterización, a causa de la volatilidad de los elementos alcalinos a las altas temperaturas del tratamiento, la baja estabilidad del Niobato de Potasio (limitada a 1040°C) y de la solución sólida de Niobato de Sodio y Potasio (limitada a 1140°C). La baja densidad de las cerámicas obtenidas por métodos convencionales disminuye sus propiedades piezoeléctricas y electromecánicas, dando bajos coeficientes de piezoeléctrico ($d_{33} = 80\text{pC/N}$) y acoplamiento electromecánico ($k_p=0,36$), mientras que cerámicas basadas en el KNN sinterizadas mediante prensado caliente pueden alcanzar unos valores de $d_{33} = 160\text{pC/N}$ y $k_p = 0,45$ [6,20].

Otro problema es la capacidad higroscópica de los carbonatos de sodio y potasio usados en la síntesis, provocando que los cambios de humedad ambiental puedan hacer variar la estequiometría, originando la presencia de fases secundarias que se forman durante la síntesis. Estos cambios composicionales afectan directamente a las propiedades eléctricas del KNN.

3.4.2 Dopaje del Niobato de Sodio y Potasio (K,Na)NbO₃

Es bien sabido que el dopaje ejerce un gran efecto en las propiedades de las cerámicas piezoeléctricas PZT y por tanto es una estrategia muy usada para la modificación de las propiedades de estos materiales.

Hay tres tipos básicos de dopaje usados en el PZT: adición de un elemento aceptor, adición de un elemento dador o el dopaje con alternación de valencia. Con estas estrategias se consigue modificar el comportamiento piezoeléctrico.

Concretamente el dopaje del PZT con un elemento dador es una técnica muy efectiva, y conocida, para la mejora de las propiedades piezoeléctricas de estas cerámicas. Por ejemplo el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) puede incrementarse de 220pC/N a 274-710pC/N tras el dopaje con Bi³⁺, La³⁺ o Nb⁵⁺. Recientemente óxidos de lantánidos como el La₂O₃ y el CeO₂ se usan como dopantes dadores en otras cerámicas libres de plomo como el BNT, y cerámicas basadas en el BaTiO₃ con resultados prometedores. Sin embargo hay poco trabajo en el estudio de dopaje mediante elementos dadores en el KNN. Dado que la estructura perovskita del KNN es similar a la del PZT es de esperar que un dopaje de este estilo modifique sus propiedades piezoeléctricas.

De hecho, se ha observado que la adición de La³⁺ induce un cambio significativo en la estructura cristalina mediante la creación de vacantes catiónicas en la posición A de la perovskita, lo cual provoca una variación de la temperatura de transición ortorrómbica (Fo)-tetragonal (Ft) y tetragonal (Ft)- cúbica (Pc). Pero a su vez la formación de estas vacantes catiónicas dificulta la densificación del KNN, lo cual indica que la proporción de La³⁺ añadido como dopaje es un factor importante a controlar y optimizar.

Por otro lado, el dopaje con Li^+ en las posiciones A del KNN, disminuye la temperatura de sinterización de las cerámicas, actuando como ayudante a la sinterización y producen incrementos de la temperatura de Curie y desplazamientos de la transición ortorrómbica (F_o) – tetragonal (F_t) a menores temperaturas. Las adiciones elevadas de Li^+ pueden llegar a producir la aparición de fases secundarias con estructura tipo bronce de wolframio y por tanto la cantidad de Li^+ añadido también es un factor a controlar y optimizar.

Todos estos resultados descritos ampliamente en la bibliografía indican que las sustituciones iónicas juegan un papel determinante en la mejora de la densificación y de las propiedades eléctricas del KNN.

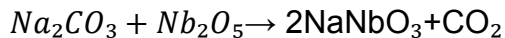
4 INFORMACIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS

4.1 CÁLCULO DE MASA PARA SÍNTESIS

4.1.1 Cálculo de masa para la síntesis de Na Nb O₃ (95% y 99%)

Formado por Na₂CO₃ y Nb₂O₅ se obtiene que:

$$\begin{array}{ll} Na = 22,98976928 \text{ gr} & + 1 \\ C = 12,0107 \text{ gr} & - 4, +2, +4 \\ O = 15,9994 \text{ gr} & - 2, -1, +1, +2 \\ Nb = 92,90638 \text{ gr} & - 1, +3 + 5 \end{array}$$



Razón molar:

$$\frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } NaNbO_3} = \frac{105,9884386 \text{ gr}}{327,788686 \text{ gr}}$$

$$\frac{1 \text{ mol } Nb_2O_5}{2 \text{ mol } NaNbO_3} = \frac{265,80976 \text{ gr}}{327,788686 \text{ gr}}$$

Cantidad de gramos por sustancia:

$$X \text{ gramos de } Na_2CO_3 = 1 \text{ gr. } NaNbO_3 * \frac{105,9884386 \text{ gr. } Na_2CO_3}{327,788686 \text{ gr. } NaNbO_3}$$

gramos de Na₂CO₃ = 0,323343785 gr

$$X \text{ gramos de Nb}_2\text{O}_5 = 1 \text{ gr. NaNbO}_3 * \frac{265,80976 \text{ gr. Nb}_2\text{O}_5}{327,788686 \text{ gr. NaNbO}_3}$$

gramos de Nb₂O₅ = 0,8109180125 gr

Recalculo por contenido de pureza:

$$0,323343785 \text{ gr. Na}_2\text{CO}_3 * \frac{100\%}{95\%} = 0,3403618789 \text{ gr. Na}_2\text{CO}_3$$

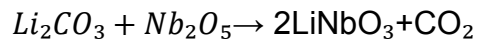
$$0,323343785 \text{ gr. Na}_2\text{CO}_3 * \frac{100\%}{99\%} = 0,3266098838 \text{ gr. Na}_2\text{CO}_3$$

$$0,8109180125 \text{ gr. Nb}_2\text{O}_5 * \frac{100\%}{99,98\%} = 0,8110802285 \text{ gr. Nb}_2\text{O}_5$$

4.1.2 Cálculo de masa para la síntesis de Li Nb O₃ (99,8%)

Formado por Li₂CO₃ y Nb₂O₅ se obtiene que:

<i>Li = 6,941 gr</i>	<i>– 1, +1</i>
<i>C = 12,0107 gr</i>	<i>– 4, +2, +4</i>
<i>O = 15,9994 gr</i>	<i>– 2, –1, +1, +2</i>
<i>Nb = 92,90638 gr</i>	<i>– 1, +3, +5</i>



Razón molar:

$$\frac{1 \text{ mol } Li_2CO_3}{2 \text{ mol } LiNbO_3} = \frac{73,8909 \text{ gr}}{295,69116 \text{ gr}}$$

$$\frac{1 \text{ mol } Nb_2O_5}{2 \text{ mol } LiNbO_3} = \frac{265,80976 \text{ gr}}{295,69116 \text{ gr}}$$

Cantidad de gramos por sustancia:

$$X \text{ gramos de } Li_2CO_3 = 1 \text{ gr. } LiNbO_3 * \frac{73,8909 \text{ gr. } Li_2CO_3}{295,69116 \text{ gr. } LiNbO_3}$$

$$\text{gramos de } Li_2CO_3 = 0,249892151 \text{ gr}$$

$$X \text{ gramos de } Nb_2O_5 = 1 \text{ gr. } LiNbO_3 * \frac{265,80976 \text{ gr. } Nb_2O_5}{295,69116 \text{ gr. } LiNbO_3}$$

$$\text{gramos de } Nb_2O_5 = 0,8989438846 \text{ gr}$$

Recalculo por contenido de pureza:

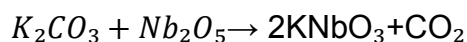
$$0,249892151 \text{ gr. } Li_2CO_3 * \frac{100\%}{99,8\%} = 0,250392936 \text{ gr. } Li_2CO_3$$

$$0,898943846 \text{ gr. } Nb_2O_5 * \frac{100\%}{99,98\%} = 0,89912367 \text{ gr. } Nb_2O_5$$

4.1.3 Cálculo de masa para la síntesis de $K Nb O_3$ (98%)

Formado por K_2CO_3 y Nb_2O_5 se obtiene que:

$$\begin{array}{ll}
 K = 39,0983 \text{ gr} & + 1 \\
 C = 12,0107 \text{ gr} & - 4, +2, +4 \\
 O = 15,9994 \text{ gr} & - 2, -1, +1, +2 \\
 Nb = 92,90638 \text{ gr} & - 1, +3 + 5
 \end{array}$$



Razón molar:

$$\frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{2 \text{ mol } KNbO_3} = \frac{138,2955 \text{ gr}}{360,00666 \text{ gr}}$$

$$\frac{1 \text{ mol } Nb_2O_5}{2 \text{ mol } KNbO_3} = \frac{265,80976 \text{ gr}}{360,00666 \text{ gr}}$$

Cantidad de gramos por sustancia:

$$X \text{ gramos de } K_2CO_3 = 1 \text{ gr. } KNbO_3 * \frac{138,2955 \text{ gr. } K_2CO_3}{360,00666 \text{ gr. } KNbO_3}$$

$$\text{gramos de } K_2CO_3 = 0,3838970646 \text{ gr}$$

$$X \text{ gramos de } Nb_2O_5 = 1 \text{ gr. } KNbO_3 * \frac{265,80976 \text{ gr. } Nb_2O_5}{360,00666 \text{ gr. } KNbO_3}$$

$$\text{gramos de } Nb_2O_5 = 0,738346785 \text{ gr}$$

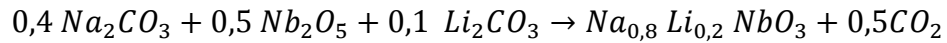
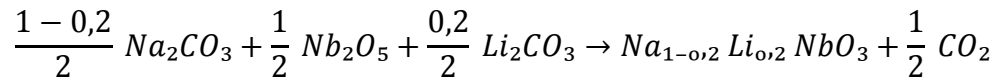
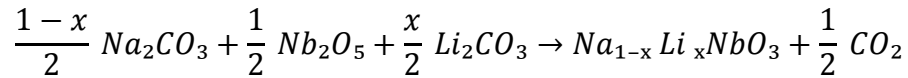
Recalculo por contenido de pureza:

$$0,249892151 \text{ gr. } K_2CO_3 * \frac{100\%}{98\%} = 0,3917316939 \text{ gr. } K_2CO_3$$

$$0,898943846 \text{ gr. } Nb_2O_5 * \frac{100\%}{99,98\%} = 0,7384944839 \text{ gr. } Nb_2O_5$$

4.1.3 Cálculo de masa para dopaje de Na Li Nb O₃ (20%)

Para dopar el NaNbO₃ se utilizará el Li₂CO₃ al 20% del mismo como objetivo experimental.



$Na = 22,98976928 \text{ gr}$	+ 1
$C = 12,0107 \text{ gr}$	- 4, +2, +4
$O = 15,9994 \text{ gr}$	- 2, -1, +1, +2
$Nb = 92,90638 \text{ gr}$	- 1, +3 + 5

Razón molar:

$$\frac{0,4 \text{ mol } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3} = \frac{42,39537542 \text{ gr}}{160,6845954 \text{ gr}}$$

$$\frac{0,5 \text{ mol } Nb_2O_5}{1 \text{ mol } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3} = \frac{132,90488 \text{ gr}}{160,6845954 \text{ gr}}$$

$$\frac{0,1 \text{ mol } Li_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3} = \frac{7,38909 \text{ gr}}{160,6845954 \text{ gr}}$$

Cantidad de gramos por sustancia:

$$X \text{ gramos de } Na_2CO_3 = 1 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3 * \frac{42,39537542 \text{ gr. } Na_2CO_3}{160,6845954 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3}$$
$$\text{gramos de } Na_2CO_3 = 0,263842189 \text{ gr}$$

$$X \text{ gramos de } Nb_2O_5 = 1 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3 * \frac{132,90488 \text{ gr. } Nb_2O_5}{160,6845954 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3}$$
$$\text{gramos de } Nb_2O_5 = 0,827116499 \text{ gr}$$

$$X \text{ gramos de } Li_2CO_3 = 1 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3 * \frac{7,38909 \text{ gr. } Li_2CO_3}{160,6845954 \text{ gr. } Na_{0,8} Li_{0,2} NbO_3}$$
$$\text{gramos de } Li_2CO_3 = 0,045985055 \text{ gr}$$

Recalculo por contenido de pureza:

$$0,263842189 \text{ gr. } Na_2CO_3 * \frac{100\%}{99\%} = 0,266507261 \text{ gr. } Na_2CO_3$$

$$0,827116499 \text{ gr. } Nb_2O_5 * \frac{100\%}{99,98\%} = 0,827281955 \text{ gr. } Nb_2O_5$$

$$0,045985055 \text{ gr. } Li_2CO_3 * \frac{100\%}{99,8\%} = 0,0460077209 \text{ gr. } Li_2CO_3$$

4.2 PROCESOS PARA SÍNTESIS

4.2.1 Procedimiento No. 1 (Abril 11 de 2016)

Para la preparación de 1 gramo de NaNbO_3 por medio de la síntesis de los reactivos Nb_2O_5 y Na_2CO_3 , se hace el siguiente procedimiento:

1. Disponer de todos los reactivos, instrumentos y quipos necesarios:

- Papel mantequilla.
- Papel para limpiar.
- Acetona.
- Na_2CO_3 (1,5 gr).
- Nb_2O_5 (1,5 gr).
- Bolsas para muestras.
- Pinzas.
- Mortero de Ágata.
- Balanza analítica.
- Cinta de enmascarar.
- Guantes y tapabocas.

Foto 1. Mortero de ágata y precursor de alta pureza.



Fuente Propia.

2. Limpiar con acetona cada uno de los instrumentos antes mencionados.
3. Se pesa 1,5 gramos de Na_2CO_3 en la balanza analítica, como este reactivo se encuentra en presentación de polvo solamente se es necesario almacenarlo en su respectiva bolsa ya marcada.
4. Se pesa 1,5 gramos de Nb_2O_5 en la balanza analítica, este debe molerse en el mortero de Ágata hasta obtener una calidad de grano delgada y homogénea, se almacena en su respectiva bolsa y se marca.

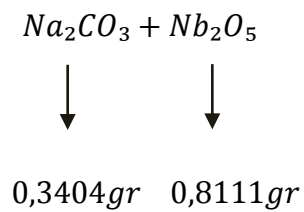
Foto 2. Balanza analítica con contenido de Nb₂O₅



Fuente Propia.

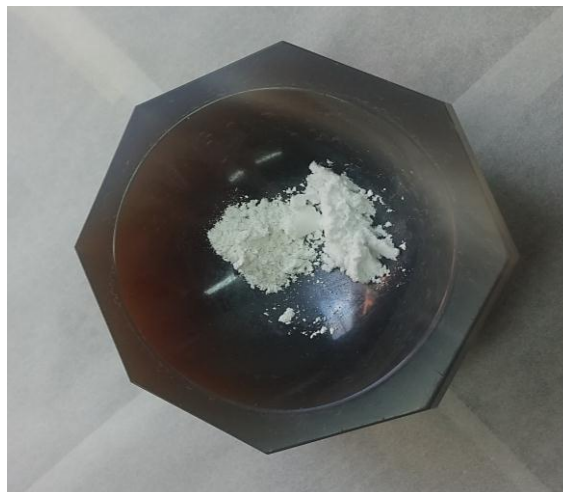
Nota: Limpiar con acetona cada uno de los instrumentos cuando se pesan reactivos diferentes.

5. Cuando ya se tienen los reactivos preparados en forma de polvo una cantidad suficiente entonces pesamos nuevamente y preparamos la mezcla de a siguiente manera.



Se mezclan durante de 15 minutos y se hace la molienda con ambos compuestos juntos en el mortero de Ágata durante 42 minutos, para garantizar la homogeneidad del compuesto.

Foto 3. Mortero de ágata con contenido de compuesto.



Fuente Propia.

6. Es importante hacer la limpieza de cada uno de los instrumentos con acetona antes de hacer la mezcla. También es indispensable el uso de la bata, tapabocas y guates, como elementos de seguridad y evitar contaminación en los reactivos.

Foto 4. Uso de la bata, tapabocas y guantes indispensable.



Fuente Propia.

7. El papel mantequilla se utiliza como superficie para que los reactivos no se contaminen, se debe utilizar uno diferente por cada reactivo y mezcla.

Foto 5. Mezcla de reactivos en mortero de ágata y papel mantequilla.



Fuente Propia.

5.3 INFORMACIÓN DE MUESTRAS Y CODIFICACIÓN

5.3.1 Información general

Se hicieron varias muestras de NaNbO_3 por medio de la síntesis de reactivos, de la siguiente manera

- **C95:** Nb_2O_5 (99,98%) + Na_2CO_3 (95%).
- **C99:** Nb_2O_5 (99,98%) + Na_2CO_3 (99%).

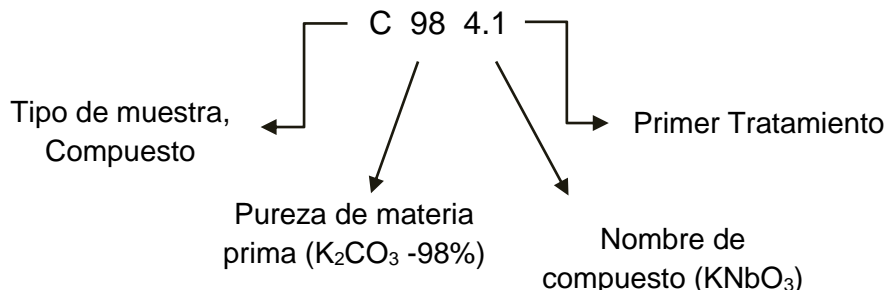
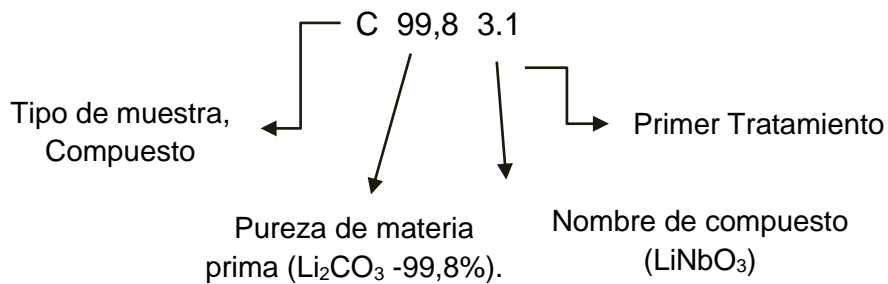
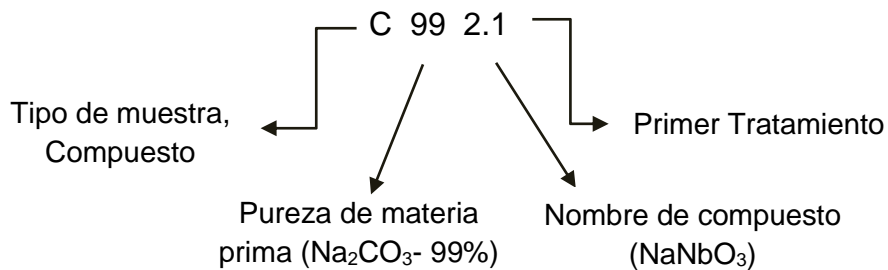
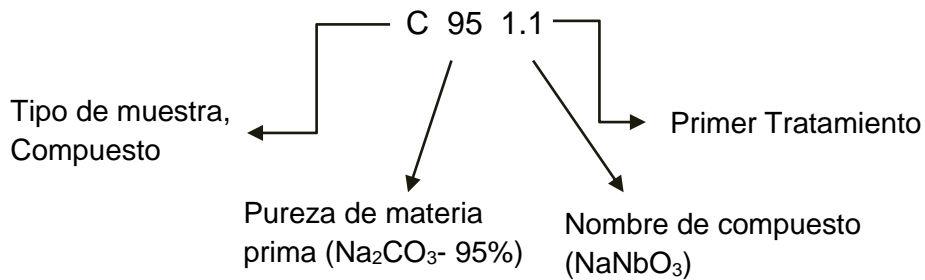
Estas fueron las muestras originales para la preparación de NaNbO_3 sin tratamiento. Con los tratamientos térmicos realizados a estas muestras a distinta temperaturas y distintos tiempos de sostenimiento resultaron otras muestras derivadas, a las cuales se les dará relación a continuación:

Se prepara 1 gramo de cada muestra:

- **C99, 8:** Nb_2O_5 (99,98%) + Li_2CO_3 (99,8%).
- **C98:** Nb_2O_5 (99,98%) + K_2CO_3 (98%).

5.3.2 Codificación de las muestras

Para la codificación de las muestras se tiene como factor, el tipo de muestra, pureza y tratamientos térmicos.



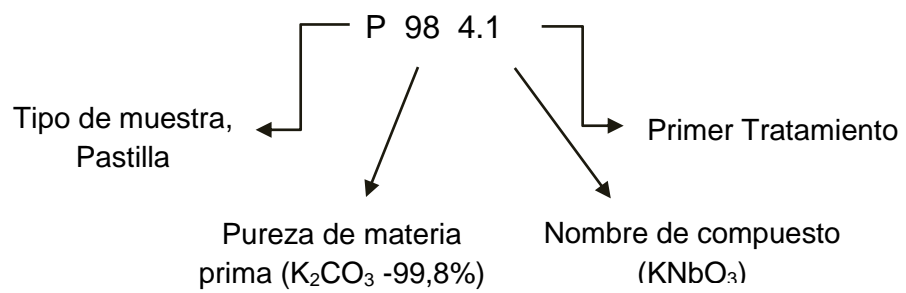
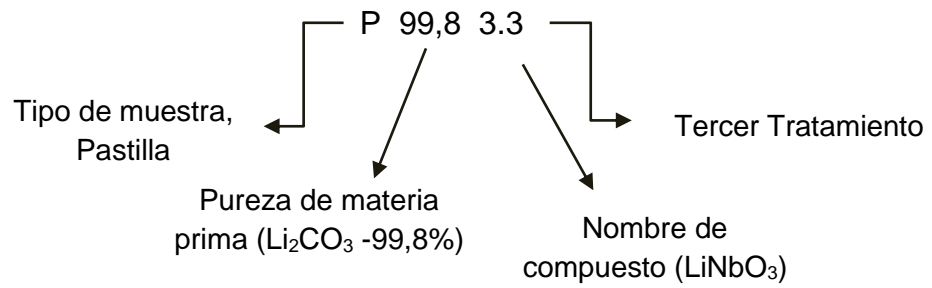


Foto 6. Horno tubular Nabertherm para sinterización de la Institución Universitaria Pascual Bravo.

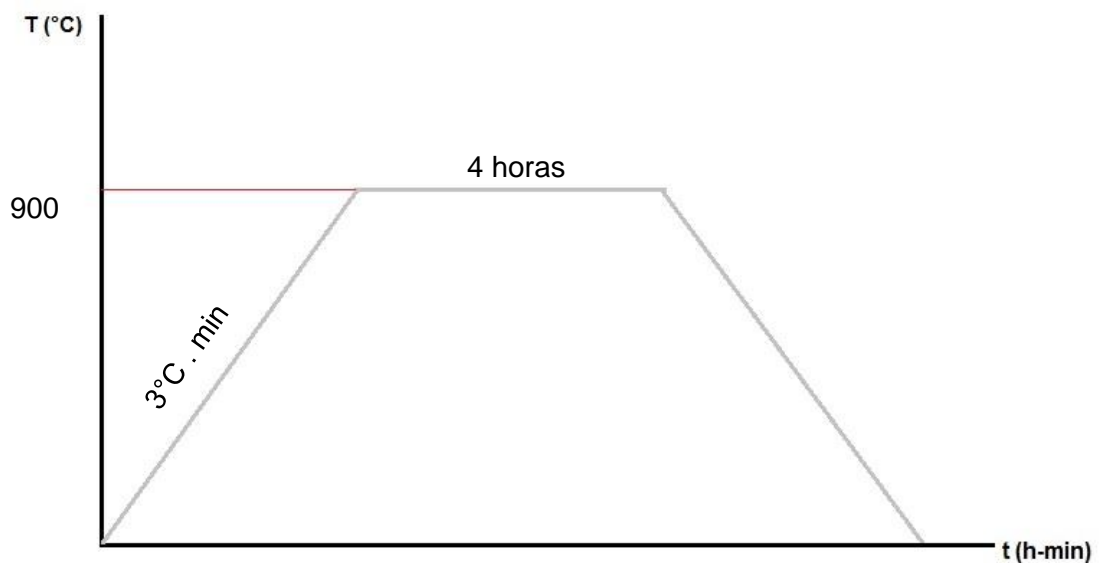


Fuente Propia.

5.3.3 Procedimiento No. 2 (Abril 12 de 2016)

La muestra C 95 se somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 7. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 95.



Fuente Propia.

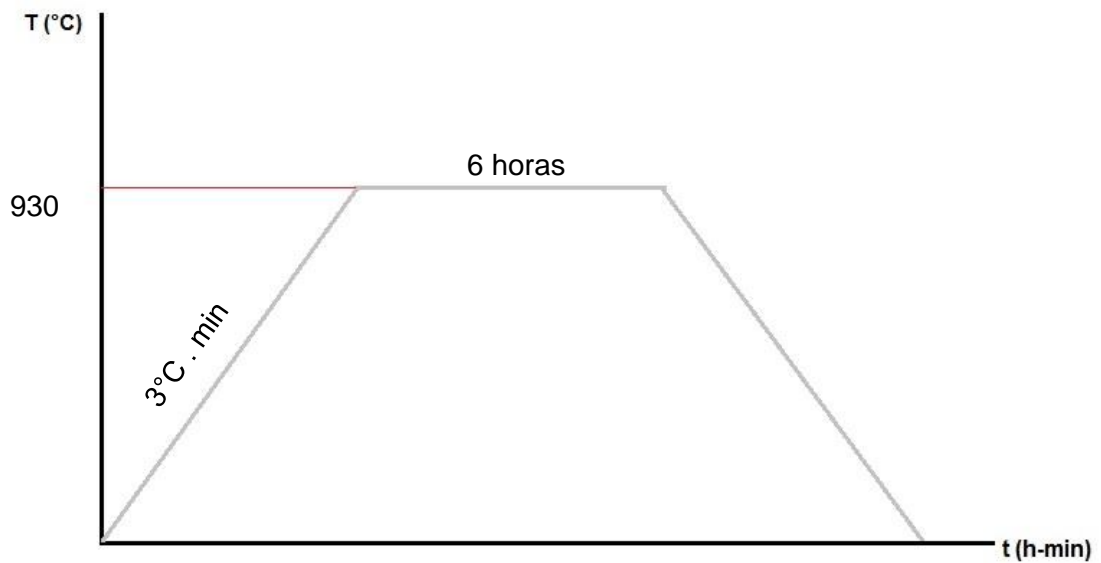
Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 se debe realizar la sinterización a partir de un tratamiento térmico, es decir reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C95-1.1**, esta muestra se somete a ensayos de DRX y se obtiene un diagrama que posteriormente será mostrado. A este primer resultado se le denomina **DRX 1.1**.

5.3.4 Procedimiento No. 3 (Abril 16 de 2016)

La muestra C 95-1.1 se somete a un segundo tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 8. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 95-1.1.



Fuente Propia.

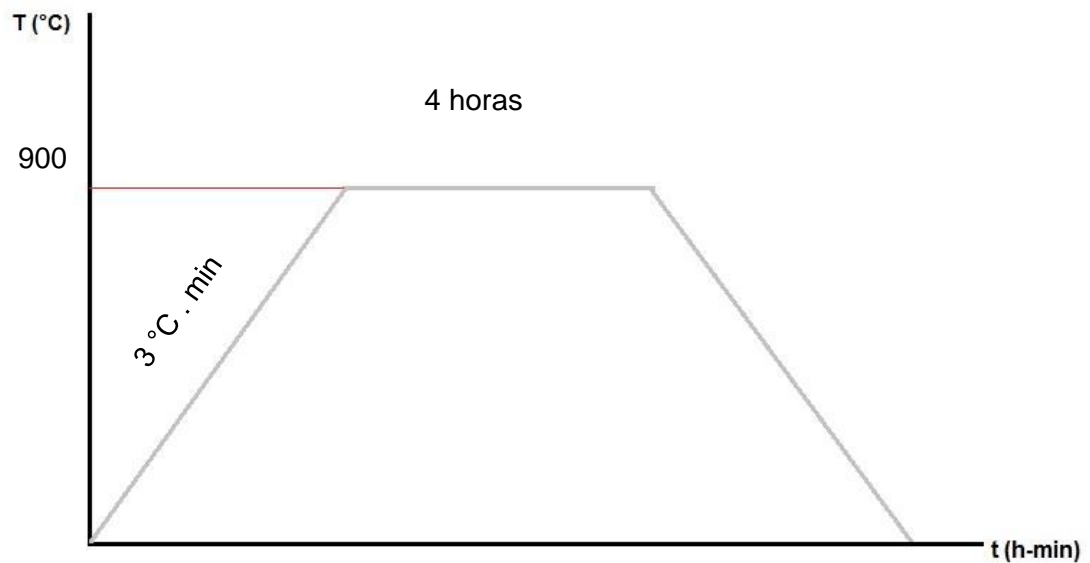
Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 , cabe resaltar que anteriormente se le realizó un primer tratamiento para revelar sus condiciones estructurales lo cual nos arroja que se debe realizar una nueva sinterización a partir de otro tratamiento térmico, es decir reorganizar nuevamente la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C95-1.2**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.5 Procedimiento No. 4 (Abril 23 de 2016)

La muestra C 99 se somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 9. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99.



Fuente Propia.

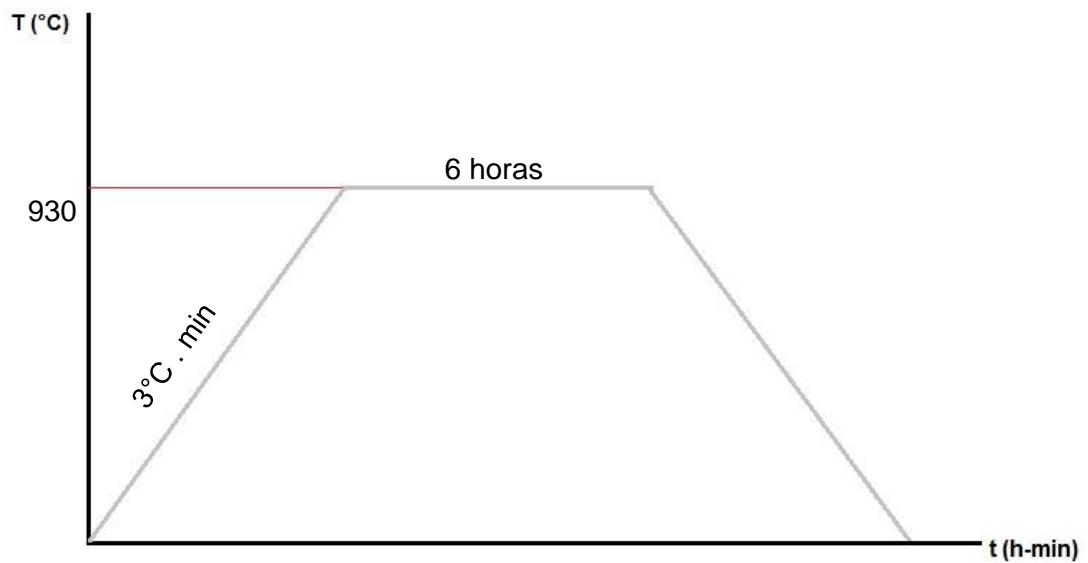
Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 , con alta pureza es decir 99%, se debe realizar el mismo proceso de sinterización a partir de un tratamiento térmico, es decir reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99-2.1**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.6 Procedimiento No. 5 (Abril 25 de 2016)

La muestra C 99-2.1 se somete a un segundo tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento, solamente se toma la mitad del contenido inicial, es decir, aprox. 0,5 gramos:

Figura 10. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.1, con 5gr.



Fuente Propia.

Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 , con alta pureza es decir 99%, se debe realizar el mismo proceso de sinterización a partir de un tratamiento térmico, se utiliza la mitad del contenido total, es decir 0,5 gr y cabe resaltar que anteriormente se le realizó un primer tratamiento para revelar sus condiciones estructurales lo cual nos arroja que hubo una organización y por confiabilidad se le realizan 2 DRX.

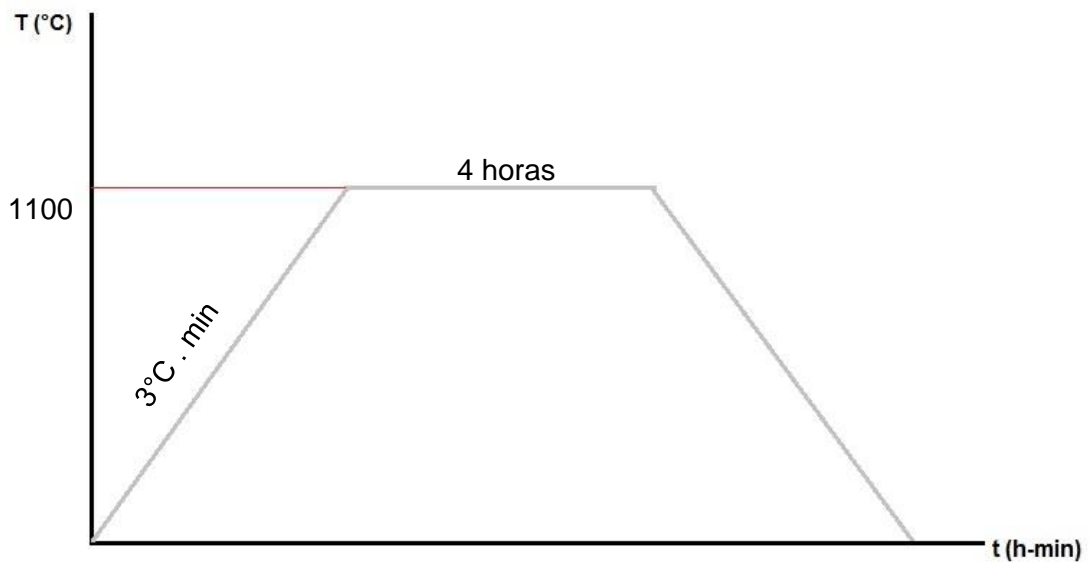
Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99-2.2**, esta muestra se somete a dos ensayos de DRX y se obtienen dos diagramas que posteriormente será mostrado. Denominados:

- **DRX 2.2**
- **DRX 2.2-2**

5.3.7 Procedimiento No. 6 (Mayo 3 de 2016)

La muestra C 99-2.1 se somete a un nuevo tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 11. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.1.



Fuente Propia.

Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 , con alta pureza es decir 99%, se debe realizar el mismo proceso de sinterización a partir de un tratamiento térmico, se utiliza la mitad del contenido total, es decir 0,5 gr y se sinteriza en un primer tratamiento para revelar sus condiciones estructurales.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99-2.3**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

Foto 7. Muestra sinterizada en horno tubular.

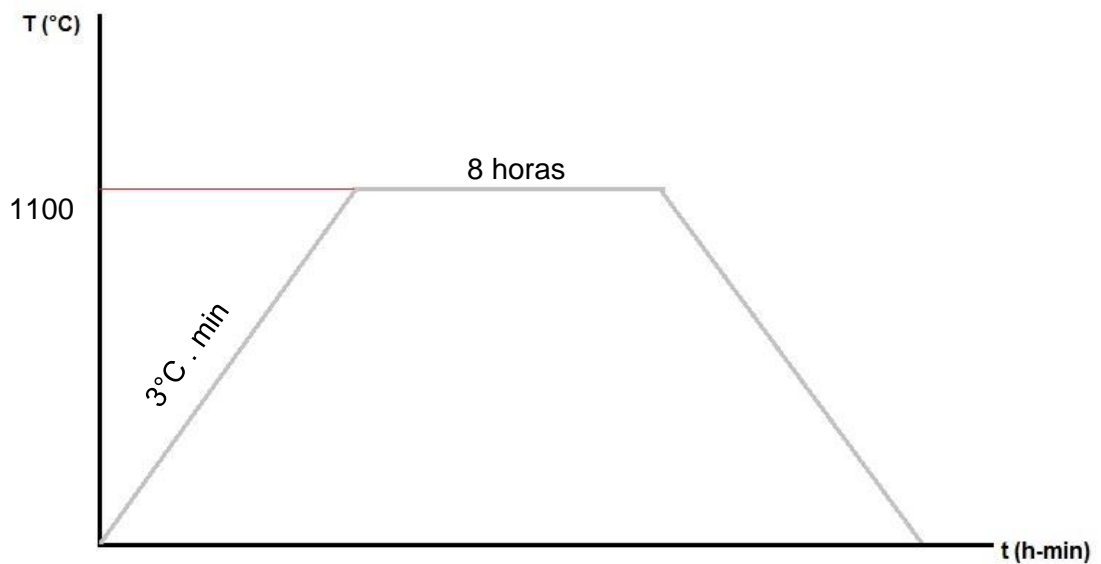


Fuente propia.

5.3.8 Procedimiento No. 7 (Mayo 7 de 2016)

La muestra C 99-2.2, es decir los otros 0,5 gramos, se somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 12. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99-2.2.



Fuente Propia.

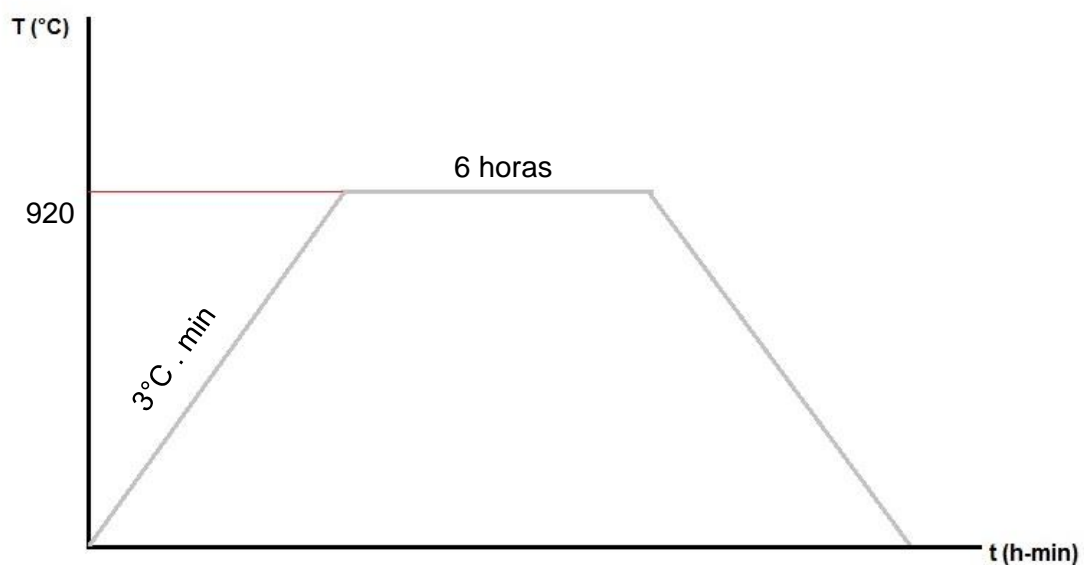
Para conocer las propiedades estructurales de NaNbO_3 de alta pureza 99%, cabe resaltar que anteriormente se le realizó un primer tratamiento para revelar sus condiciones estructurales lo cual nos arroja que se debe realizar una nueva sinterización a partir de otro tratamiento térmico, es decir reorganizar nuevamente la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99-2.4**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.9 Procedimiento No. 8 (Mayo 11 de 2016)

La muestra C 99,8 se somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 13. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8.



Fuente Propia.

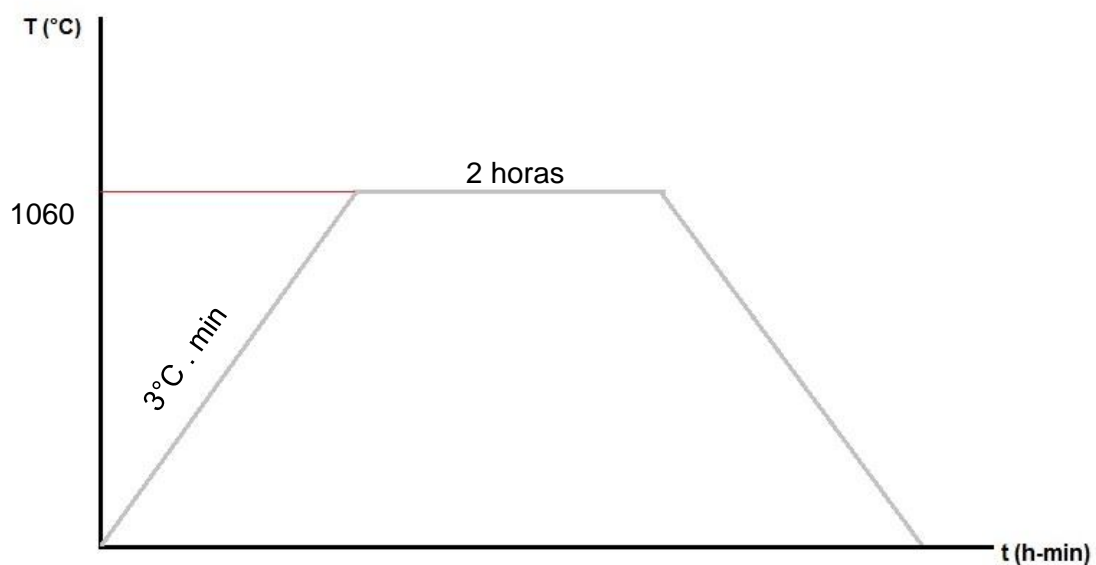
El compuesto LiNbO_3 tiene una estructura definida teóricamente, para ello se debe realizar la sinterización a partir de un tratamiento térmico, es decir reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99,8- 3.1**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.10 Procedimiento No. 9 (Mayo 12 de 2016)

La muestra C 99,8- 3.1 se somete a un segundo tratamiento térmico, para ello se macera la muestra y se realiza con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 14. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8-3.1.



Fuente Propia.

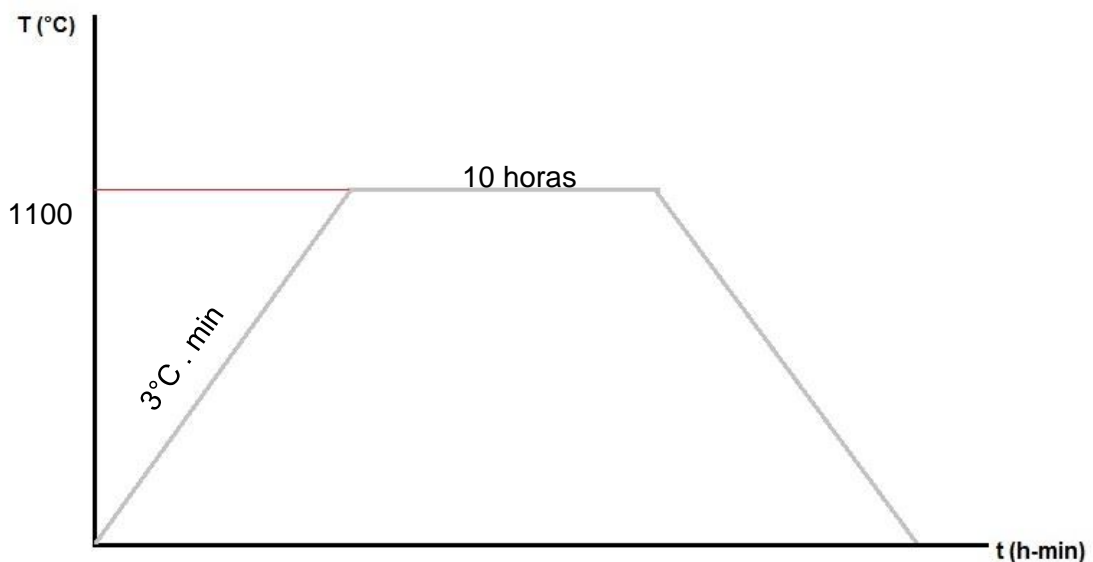
El compuesto LiNbO_3 tiene una estructura definida teóricamente, para ello se debe realizar la sinterización a partir de un tratamiento térmico, con anterioridad se realizó una primera sinterización que constó en reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene la muestra que es denominada como **C99,8-3.2**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.11 Procedimiento No. 10 (Mayo 13 de 2016)

La muestra C 99,8- 3.2 se somete a un tercer tratamiento térmico, después de haber sido prensada, es decir, resultado como pastilla y se realiza con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 15. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 99,8-3.2.



Fuente Propia.

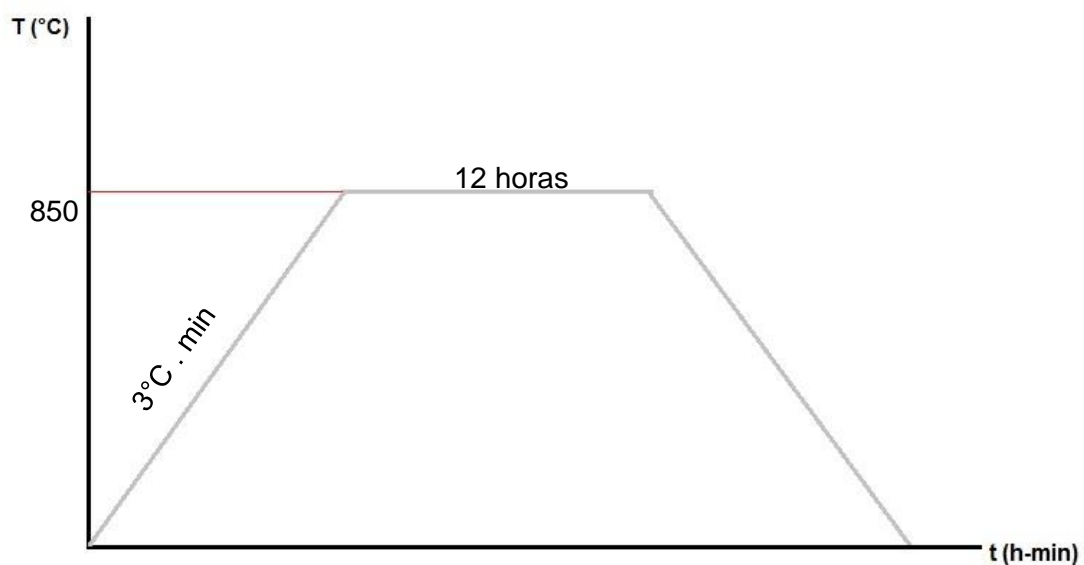
Después de sinterizar nuestro compuesto LiNbO_3 a través de temperatura y tiempo, organizar nuestra estructura que se encontraba en presentación de polvo, se procedió a formar una pastilla con una prensa y sinterizarla con el fin de tomar medidas con ellas.

Con este proceso se obtiene la pastilla que es denominada como **P99,8-3.3 (5mm)** y **P99,8-3.4 (10mm)**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

5.3.12 Procedimiento No. 11 (Mayo 16 de 2016)

La muestra C 98 se somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 16. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 98.



Fuente Propia.

El compuesto KNbO_3 es un compuesto que tiene una estructura definida teóricamente, para ello se debe realizar la sinterización a partir de un tratamiento térmico que consiste en reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de temperatura y tiempo.

Con este proceso se obtiene el compuesto que es denominado como **C98-4.1**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

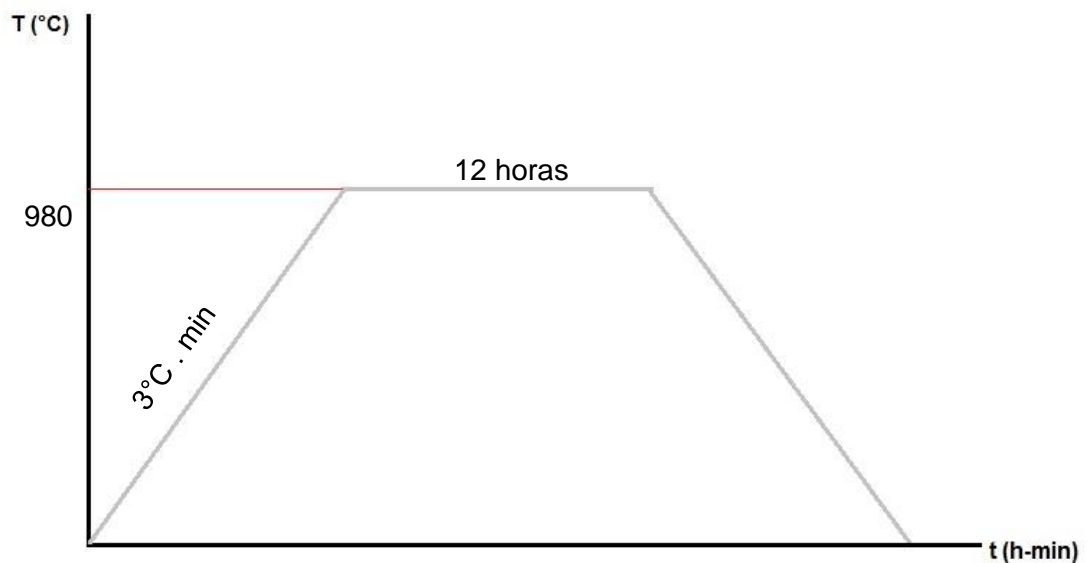
5.3.13 Procedimiento No. 12 (Mayo 20 de 2016)

La muestra C 98-4.1 se somete a un procedimiento de prensado de la siguiente manera:

- **Pastilla 5 mm:** 3200 Psi – 3 min
- **Pastilla 10 mm:** 5000 Psi- 5 min

De esta forma se someten a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 17. Curva o rampa de calentamiento de la muestra C 98-4.1.



Fuente Propia.

Para realizar las pruebas a las muestras, la presentación en polvo se vuelve compleja a la hora de trabajar, para ello se realizan las pastillas con el fin de sinterizarlas y poder tomar muestras y tener un material mucho más trabajable y con buen comportamiento.

Con este proceso se obtiene los siguientes productos denominados como:

- **Pastilla 5 mm: P98- 4.2**
- **Pastilla 10 mm: P98- 4.3**

Foto 8. Pastilla o pellet sinterizada

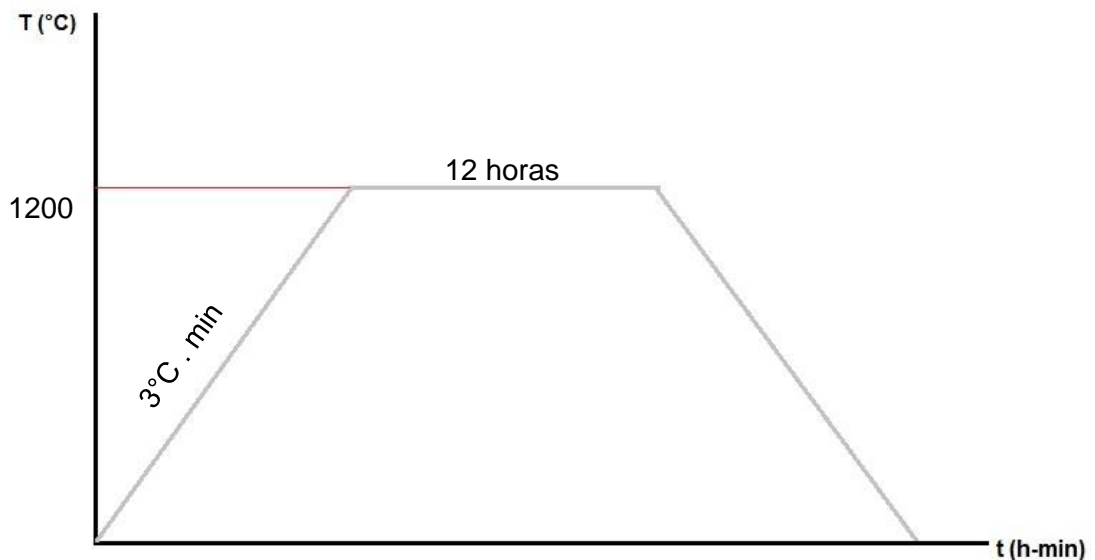


Fuente propia.

5.3.14 Procedimiento No. 13 (Mayo 31 de 2016)

Se prepara el compuesto NaLiNbO_3 sin tratamiento térmico y lo denominamos DNaLi-1, somete a tratamiento térmico con la siguiente curva o rampa de calentamiento:

Figura 18. Curva o rampa de calentamiento de la muestra DNaLi-1.



Fuente Propia.

El dopaje se realiza entre el NaNbO_3 y Li_2CO_3 , si bien sabemos que los tratamientos térmicos organizan las estructuras y mejoran las propiedades, algunas de ellas no pueden ser mejoradas por este proceso, para ello se realiza un dopado, consiguiendo así nuestros objetivos a la hora de examinar sus propiedades ferroeléctricas.

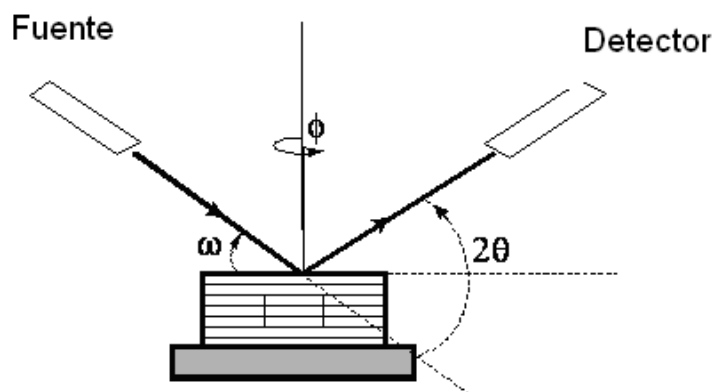
Con este proceso se obtiene el compuesto que es denominado como **DNaLi-1.1**, esta muestra no se somete a ensayos de DRX.

6 RESULTADOS Y ANALISIS

6.1 DRX: INDIVIDUALES Y COMPARATIVOS

La cristalinidad de las muestras de $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, producidas mediante el método descrito en el aparte anterior, fue estudiada por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANanalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. La figura 7 muestra una representación esquemática del difractómetro de doble círculo utilizado para la caracterización de las muestras.

Figura 19. Descripción esquemática de un difractómetro de rayos X.

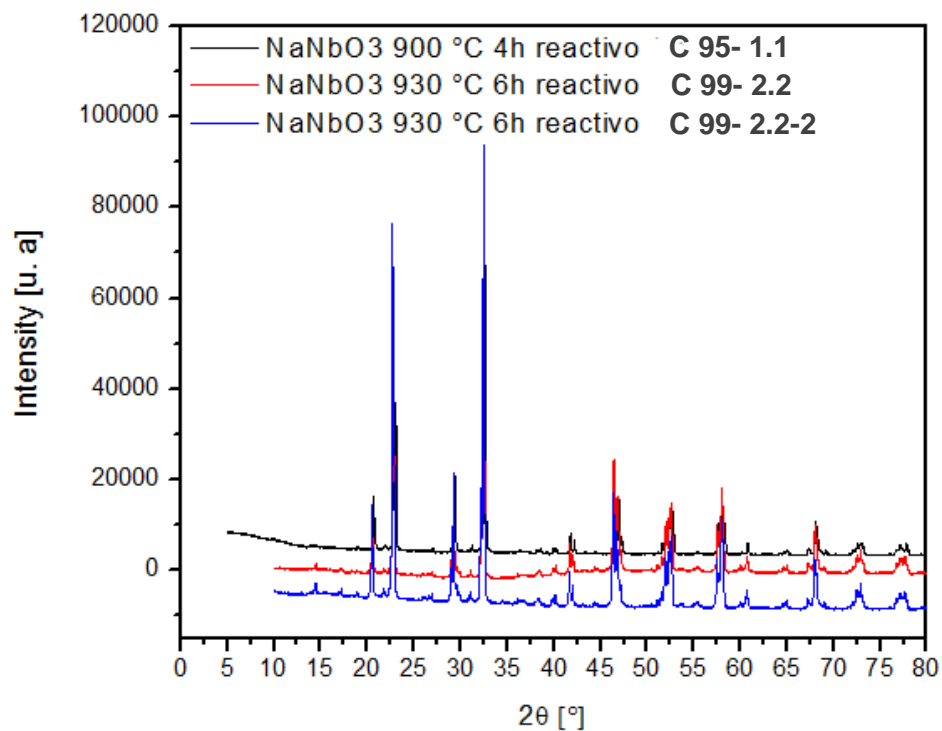


Los difractogramas θ - 2θ fueron tomados en una geometría Bragg-Brentano con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm). Aquí, 2θ corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector siendo θ correspondiente al ángulo de Bragg. Los difractogramas fueron tomados en un rango comprendido entre 15 - 80° con pasos

de 0.013° . En este tipo de medición, el detector se mueve con un paso que es el doble de la muestra.

6.1.2 DRX NaNbO_3 a diferentes temperaturas de sinterización

Figura 20. DRX NaNbO_3 con diferente pureza y tratamientos térmicos



Para el NaNbO_3 , se realizaron diferentes temperaturas de sinterización con el fin de encontrar la fase deseada del material; es decir, su estructura a partir del ensayo de DRX y se comparan estos resultados con aquellos encontrados en la literatura sinterizados a partir de diferentes técnicas de sinterización, como son:

Métodos químicos:

- Sol gel
- Reacción hidrotermal

Método mecánico:

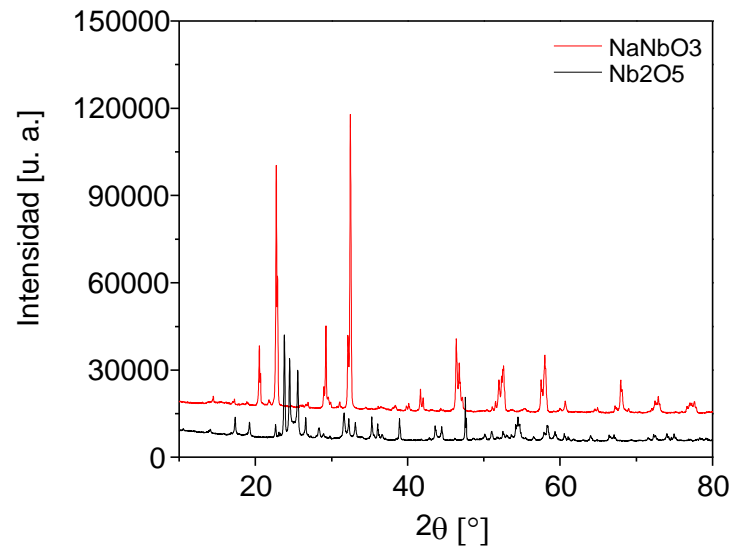
- Ball-milling

Obteniéndose con nuestra técnica de reacción en estado sólido, valores muy similares a los obtenidos por los métodos antes mencionados. Hasta ahora no hemos encontrado reporte en la literatura donde se haya obtenido este sistema por reacción en estado sólido.

6.1.3 COMPARACIÓN DEL ESPECTRO NaNbO_3 CON Nb_2O_5 .

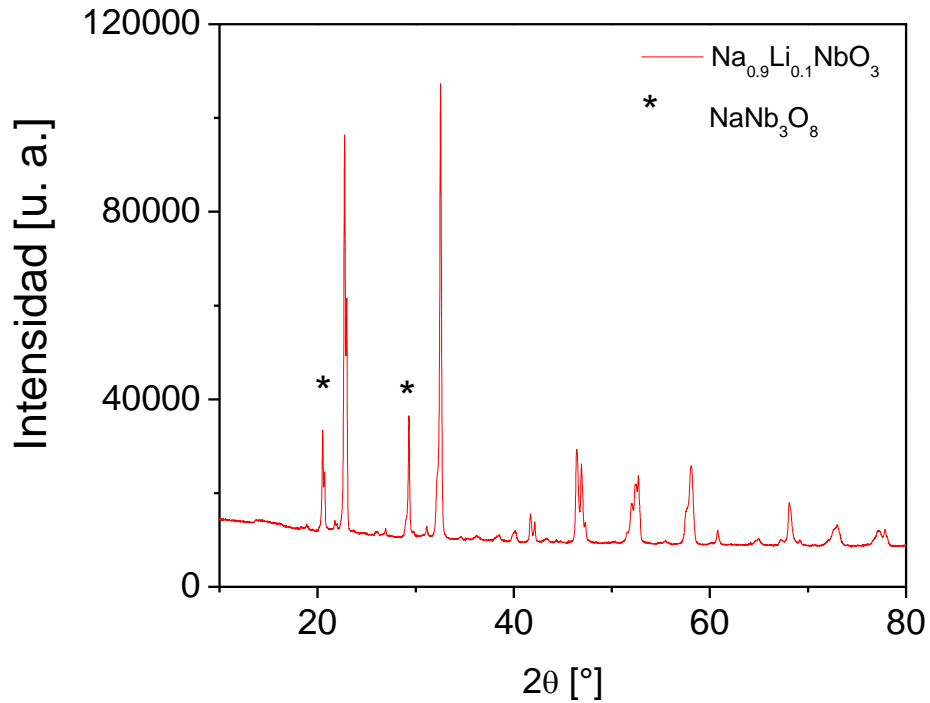
Se observa en la figura 21 donde se hace un análisis de comparación de los espectros NaNbO_3 Y Nb_2O_5 , encontramos que la cantidad estequiometrica de Nb_2O_5 reaccionó totalmente con el compuesto Na_2CO_3 .

Figura 21. DRX NaNbO_3 , 930°C 6h (2.1.2) y DRX Nb_2O_5 .



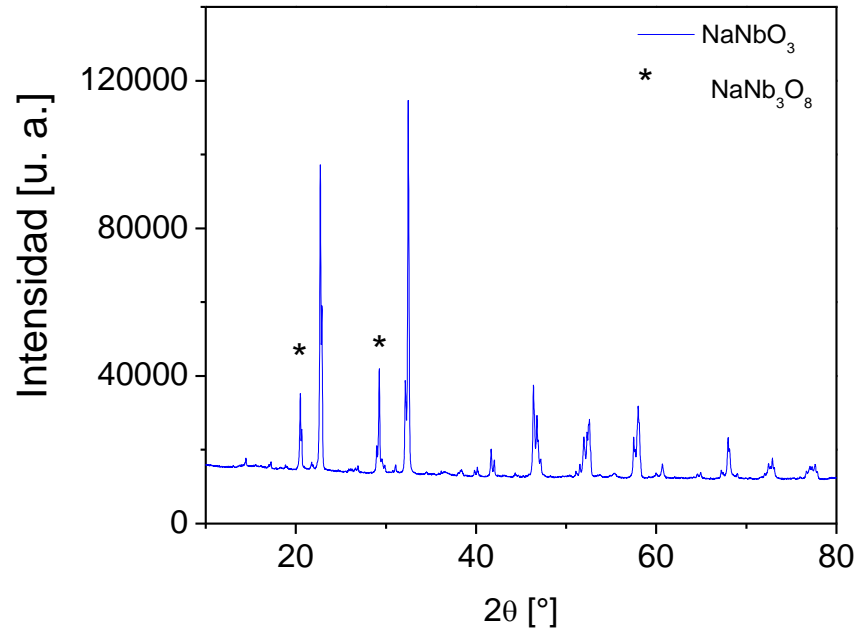
6.1.4 DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ y comparativo con DRX NaNbO_3

Figura 22. DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$



Se realiza el DRX del dopaje $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ esperando que la estructura inicial de Niobato de Sodio, dejará ingresar de manera atómica, el compuesto de Niobato de Litio, esto como se mencionaba anteriormente para mejorar sus propiedades ferroelectricas, se observará a continuación la comparación con respecto a Niobato de Sodio.

Figura 23. DRX NaNbO_3 930 °C 6h (2.1.2).



6.1.5 Comparación DRX NaNbO_3 , 930°C 6h (2.1.2) CON DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$.

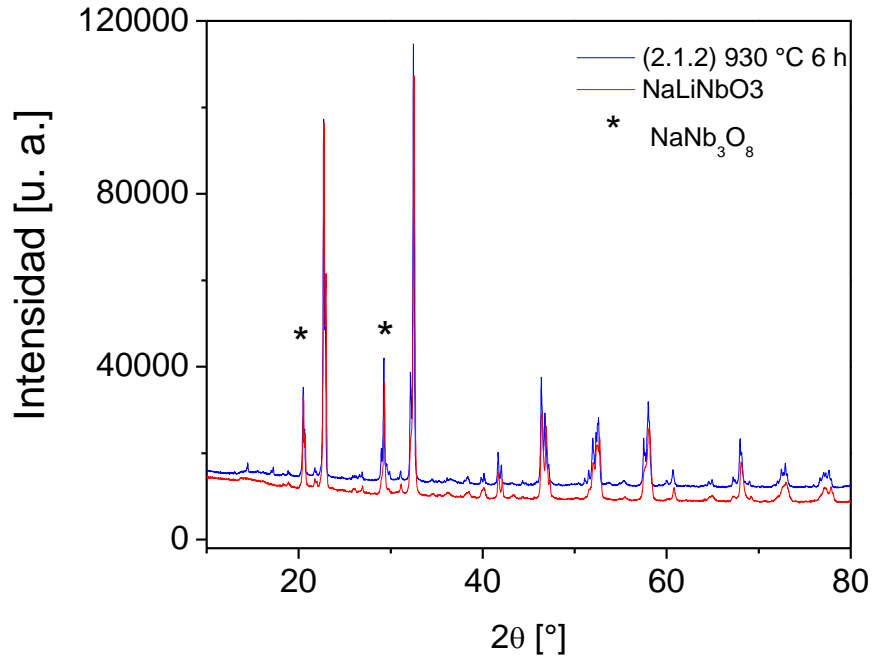
Se observa a continuación en el diagrama los dos espectros de NaNbO_3 930 °C 6h y $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$. Existen criterios para analizar el espectro resultante con respecto al otro, tal como el radio iónico, que es quien nos indica cómo se reorganizará nuestra estructura en cuestión.

Radio iónico del Na = $r(\text{Na}^+) = 1.18 \text{ \AA}$

Radio iónico del Li = $r(\text{Li}^+) = 1.08 \text{ \AA}$

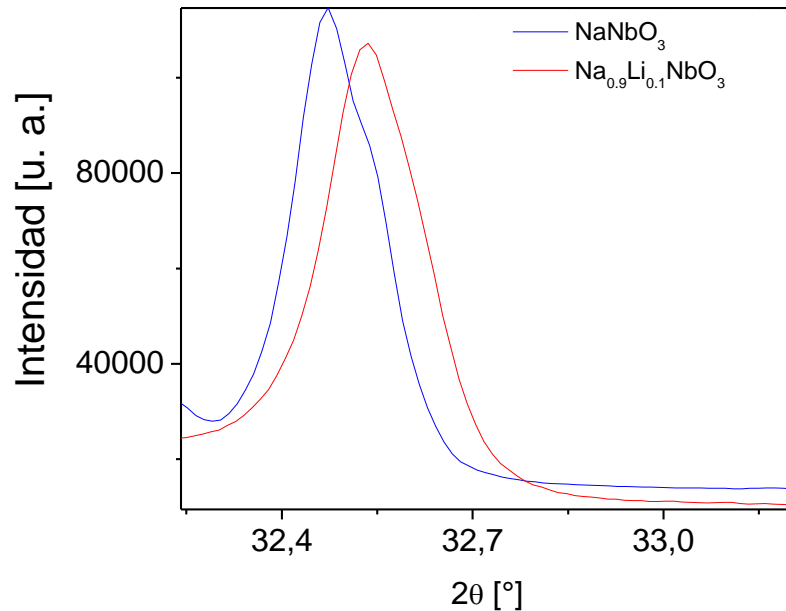
Se considera el radio iónico del litio menor que el de sodio, lo cual se concluye que la estructura tendrá una distancia interplanar menor y el espectro reflejado será orientado a moverse hacia la derecha.

Figura 24. Comparación de DRX NaNbO_3 930 °C 6h y DRX $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$.



Se realiza un zoom al pico principal del espectro DRX de la superposición de los espectros dopado y no dopado (NaNbO_3 y $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$) con el propósito de garantizar el reemplazo parcial de iones de Li por iones de Na (10%). Se observa un corrimiento del espectro dopado hacia la derecha (ángulos mayores) con respecto al no dopado y teniendo en cuenta la relación de radio iónico $r(\text{Na}^+) = 1.18 \text{ \AA}$ y $r(\text{Li}^+) = 1.08 \text{ \AA}$ y teniendo en cuenta la ley de reflexión de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) este fenómeno se puede interpretar como una disminución de la distancia interplanar de iones, d , en la estructura del compuesto original. La estructura se contrae diferencia grande de radio iónico y es de esperar ahora que los parámetros de red del compuesto dopado disminuyan.

Figura 12. Ampliación pico DRX comparativo $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ y NaNbO_3 930 °C.



6.2 REFINAMIENTO RIETVELD

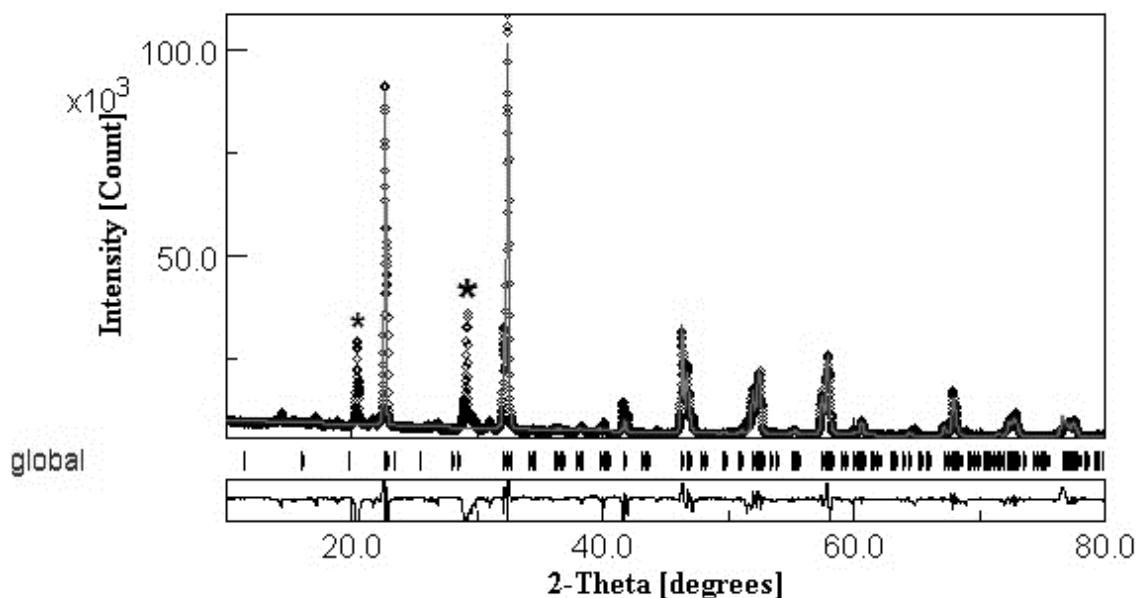
6.2.1 Refinamiento Rietveld NaNbO_3 2.1.2 con (NaNbO_3 300 K.CIF)

El refinamiento Rietveld es una técnica para estudiar la estructura cristalina de los materiales. En base a difractogramas obtenidos por la técnica DRX se realizó una simulación estructural por medio del software Maud a través de un espectro teórico encontrado en la base de datos ICSD. Los resultados de este procedimiento indican que las muestras cerámicas sinterizadas usando el proceso descrito previamente, poseen estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pbma:bca) con parámetros de red $a = 5,5683403 \text{ \AA}$, $b = 15,553115 \text{ \AA}$, $c = 5,510123 \text{ \AA}$, muy cercanos a los reportados en la literatura. Los espectros de rayos X mostraron evidencia de

la presencia de fase secundarias probablemente NaNb_3O_8 en un porcentaje muy pequeño ($< 5\%$). Este resultado apunta a la dificultad de obtener la fase NaNbO_3 pura en esta clase de compuestos por la ruta de reacción en estado sólido.

Sin embargo, se logró obtener la fase buscada por este método de manera exitosa. En la estructura es probable que la reacción entre los reactivos escogidos promueva la formación de la fase secundaria. Un factor que puede llevar a la formación de fases secundarias es el tiempo insuficiente de calcinación. Este factor fue descartado en el presente estudio luego de someter a la muestra a un segundo tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por otras 8 horas (no mostrado).

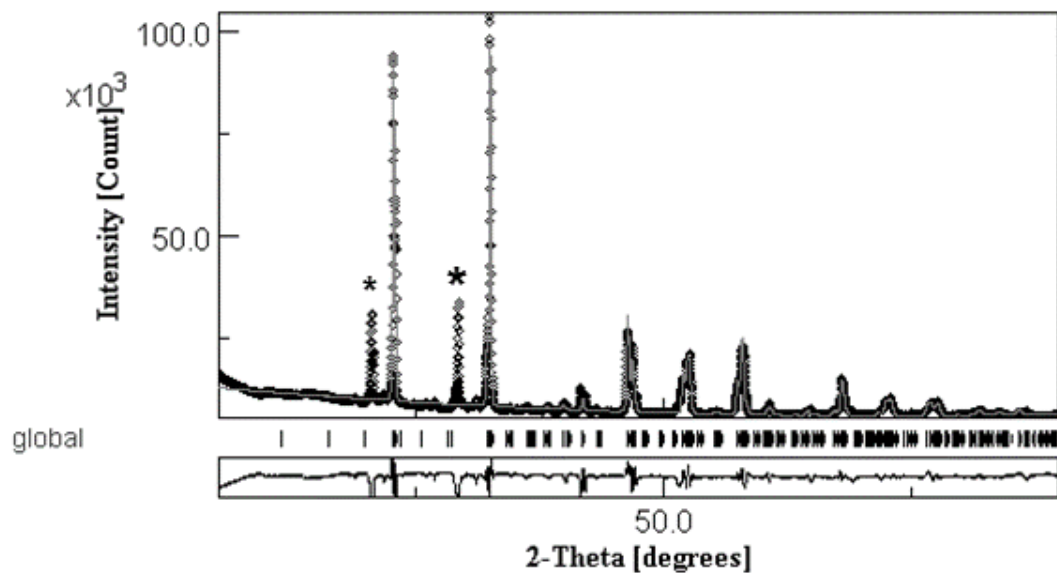
Figura 25. Refinamiento Rietveld NaNbO_3 2.1.2 con respecto al teórico.



6.2.2 Refinamiento Rietveld $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$

Se realiza el refinamiento Rietveld al compuesto dopado en base al espectro teórico. Resultados de este refinamiento son observados en la figura 14.

Figura 26. Refinamiento Rietveld NaNbO_3 2.1.2 con respecto al teórico.



Los resultados de este procedimiento indican que las muestras cerámicas sinterizadas usando el proceso descrito previamente, poseen estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pbma:bca) con parámetros de red disminuidos, $a=5.565593 \text{ \AA}$, $b = 15,513135 \text{ \AA}$, $c = 5,503976 \text{ \AA}$, observándose que se contrae la estructura del compuesto dopado comparado con la muestra no dopada.

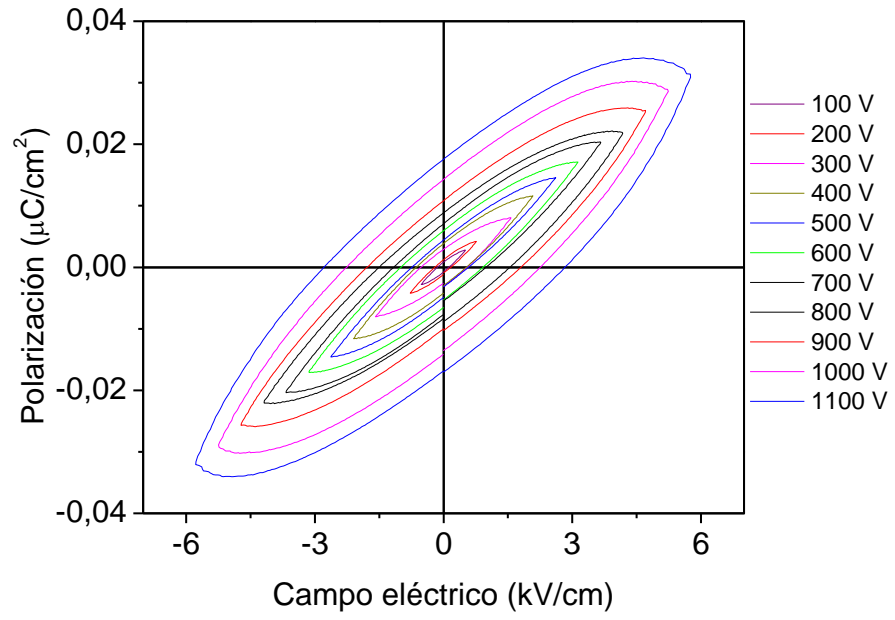
6.3 POLARIZACIÓN LiNbO_3

Es conocido que el compuesto NaNbO_3 presenta propiedades antiferroelectricas a temperatura ambiente, en este trabajo también se obtuvo el compuesto dieléctrico-ferroeléctrico LiNbO_3 el cual es ferroelectrico a temperatura ambiente, cuya característica es deseada para sistemas para aplicaciones tecnológicas. Esto permitió buscar un acople de esta propiedad ferroelectrica en el sistema NaNbO_3 por la alta constante dieléctrica que posee NaNbO_3 .

Muestras de NaNbO_3 fueron dopadas con Li en un porcentaje del 10% (reemplazando iones de Na por iones de Li). Curvas de polarización eléctrica de LiNbO_3 fueron obtenidas usando un sistema Radiant Technologies RT66A para mediciones de propiedades ferroelectricas. Resultados de las mediciones de polarización eléctrica como función del campo aplicado sobre muestras de LiNbO_3 muestran un comportamiento histerético a temperatura ambiente (300K), el cual es característico de los materiales ferroeléctricos. Una onda bipolar estándar con periodo de 10 ms fue aplicada a una pastilla cilíndrica de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Estas pastillas fueron situadas entre electrodos de plata simulando un capacitor de placas paralelas. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de 100 V a 1100 V conservándose el comportamiento ferroelectrico dentro de este rango con una polarización máxima ($P_{\text{max}} = 2 \times 10^{-3} \text{ uC/cm}^2$) y ($P_{\text{max}} = 2 \times 10^{-2} \text{ uC/cm}^2$), respectivamente, con una capacitancia constante de $C = 8 \text{ pF}$ (figura 15). Estos resultados motivan a que las muestras dopadas de NaNbO_3 con Li puedan obtener esta propiedad ferroelectrica a temperatura ambiente.

Figura 27. Curvas de histéresis ferroeléctrica de LiNbO₃.



7. CONCLUSIONES

Resultado de la sinterización de muestras policristalinas con estructura perovskita NaNbO_3 puro y su dopaje $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ que fueron preparadas a partir del método de reacción en estado sólido y sus propiedades estructurales fueron analizadas detalladamente. Los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de rayos X, mostraron picos principales de la estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 5,5683403 \text{ \AA}$, $b = 15,553115 \text{ \AA}$, $c = 5,510123 \text{ \AA}$ (grupo espacial Pbma:bca), con indicios de encontrar la presencia de fases secundarias en un porcentaje muy pequeño (<5%).

Este resultado apunta a la dificultad de obtener la fase NaNbO_3 pura en esta clase de compuestos por la ruta de reacción en estado sólido debido al difícil control de la uniformidad del tamaño de grano de la muestra mediante este método, probablemente la fase secundaria se promueve de la no conservación de la relación molar 1:1 en cantidades muy pequeñas en el sistema. Sin embargo, se logró obtener la fase deseada por este método. La fase secundaria presente en la síntesis de las muestras obtenidas, NaNb_3O_8 , hasta lo consultado es no ferroeléctrica en el rango de temperatura deseado (temperatura ambiente), en principio no afectaría las propiedades eléctricas deseadas en esta investigación (ferroelectricidad a temperatura ambiente).

Cabe resaltar que finalmente se dieron las fases y condiciones ferroelectricas a temperatura ambiente, ya que con el dopaje se configuró la estructura inicial para cambiar sus propiedades.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Y. Guo, K.-I. Kakimoto, H. Ohsato, *Mater.Lett.*59 (2005) 241.

D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, H.Yan, L. Li, *Mater. Lett.* 58 (2004) 61.

L.E. Cross, B.J.Nicholson, *Philos. Mag.* 46 (1955) 453.

T. Arioka, H. Taniguchi, M.I.K. Oka, R. Wang, D. Fu, *Ferroelectrics* 401 (2010) 51.

D. Fu, T. Arioka, H. Taniguchi, T. Taniyama, M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 012904

Y. Xu, W. Hong, Y. Feng, X. Tan, *Appl. Phys. Lett.*104 (2014) 052903.

Seidel, P. B. omas, H. and Hoffmann, W., Temperature dependence of the birefringence at the phase transition of NaNbO₃ P- NaNbO₃ No. *Ferroelectrics*, 1978, 18, 243.

Megaw, H. D., The seven phases of sodium niobate. *Ferro- electrics*, 1974, 7, 87.

Glazer, A. M. and Megaw, H. D., The structure of sodium niobate (T₂) at 600°C, and the cubic-tetragonal transition in relation to soft-phonon modes. *Phil. Mag.*, 1972, 25, 1119.

Ahtee, M., Glazer, A. M. and Megaw, H. D., The structures of sodium niobate between 480 and 575C, and their relevance to soft-phonon modes. *Phil. Mag.*, 1972, 26, 995.

Nitta, T., Properties of sodium-lithium niobate solid solution ceramics with small lithium concentrations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, 51 (11), 626.

Hardiman, B., Henson, R. M., Reeves, C. P. and Zeyfang, R. R., Hot pressing of sodium lithium niobate ceramics with perovskite- type structures. *Ferroelectrics*, 1976, 12, 157.

Henson, R. M., Zeyfang, R. R. and Kiehl, K. V., Dielectric and electromechanical properties of (Li, Na)NbO₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, 60 (1-2), 15.

Zeyfang, R. R., Henson, R. M. and Maier, W. J., Temperature- and time-dependent properties of polycrystalline (Li, Na)NbO₃ solid solutions. *J. Applied Phys.*, 1977, 48 (7), 3014.

Von der Mühl, R., Sadel, A., Ravez, J. and Hagenmüller, P., Etude des transitions ferroélectrique-paraelectrique des composés du système NaNbO₃-LiNbO₃. *Solid State Comm.*, 1979, 31, 151.

I.P. Raevsky et al., *J. Phys. Chem. Solids* 63, 1939 (2002); *Ferroelectrics* 299, 95 (2004).

R. Jiménez et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 7493 (2004); M. P. Ivliev et al., *Phys. Solid State* 45, 1984 (2003).