

Estudio de las soluciones de los ferroeléctricos LiNbO_3 y LiTaO_3

M. E. VILLAFUERTE CASTREJÓN

Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México.
Ciudad Universitaria. Apartado Postal 70-360, C. P. 04510. México D. F. México

Los compuestos cerámicos 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 estas razones estos materiales se consideran excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas.

Una característica importante de estos compuestos, es la facilidad con la que forman series de soluciones sólidas, incorporando diferentes cationes en sus redes. Se han obtenido series de soluciones sólidas con cationes de diferente tamaño y diferente carga con la consiguiente variación de las propiedades eléctricas y ópticas.

En este trabajo se presenta un resumen de los estudios de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 , los mecanismos de formación y los sitios que ocupan los cationes en la celda unidad, así como algunas de sus propiedades físicas más representativas

Palabras clave: Niobato de litio, tantalato de litio, soluciones sólidas, ferroeléctricos

Study of the ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 solid solutions

Ceramic compounds LiNbO_3 and LiTaO_3 have been widely studied in the last years due to their interesting optical and electrical properties (piezoelectricity, piroelectricity, ferroelectricity). For this reason these materials are regarded excellent candidates for technological applications.

An important characteristic of these compounds is the facility to form solid solution series, a large number of cations can be accommodated in the lattice and thus different optical and electrical properties have been obtained.

In this work a review of LiNbO_3 and LiTaO_3 solid solutions is presented, the formation mechanisms, cation sites in the unit-cell and some of the most representative properties are also included.

Keywords: Lithium niobate, lithium tantalate, solid solutions, ferroelectrics.

1. INTRODUCCIÓN

El LiNbO_3 y el LiTaO_3 son compuestos muy versátiles. Desde los años setenta se han estudiado por sus numerosas aplicaciones y propiedades. En los ochenta, el enfoque principal se centró en los efectos producidos por la introducción de diversos cationes en solución sólida. En la última década se ha usado extensamente la técnica EXAFS (X ray absorption fine structure), además de métodos de simulaciones, para determinar los sitios que ocupan en la red estos diferentes cationes que forman las soluciones sólidas (1, 2).

Actualmente el interés principal es el establecer una correlación entre los defectos provocados en estas redes al introducir diferentes cationes y los cambios en las propiedades físicas antes mencionadas.

En principio, la determinación de los sitios que ocupan los cationes adicionados para formar soluciones sólidas en estos materiales no es un problema sencillo, debido a la estructura pseudo-ilmenita que presentan. Esta estructura, descrita por diversos autores (3, 4), puede considerarse como una superestructura del corindón, en la que se reemplazan dos Al^{3+} por un Li^+ y un Ta^{5+} , la cual está formada por cadenas de octaedros que comparten las caras a lo largo del eje polar c (Fig.1).

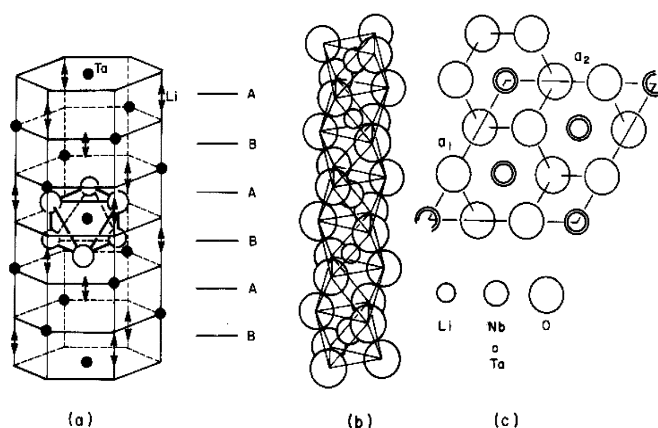


Figura 1. Estructura de LiNbO_3 y LiTaO_3 .

- a) Capas de aniones en estructura compacta hexagonal.
b) Secuencia de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar C.
c) Contenido idealizado de una celda unitaria, visto desde el eje C.

Los cationes ocupan en la red dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un empaquetamiento hexagonal compacto, de acuerdo a la siguiente secuencia: Li-Ta (Nb)- sitio vacante, Li-Ta (Nb)- sitio vacante. Si bien el empaquetamiento de los oxígenos se idealiza por simplicidad, en realidad, estos se encuentran ligeramente distorsionados y no forman columnas paralelas al eje c como en el empaquetamiento hexagonal compacto. Se puede concluir que existen tres tipos de sitios octaédricos en estas redes: el del Li, Nb o Ta y una vacante estructural. Además existen varios factores que influyen y complican el problema de la ocupación de los sitios. Así, en el diagrama de fases binario del sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, se puede detectar una región estrecha de solución sólida de la fase LiNbO_3 entre 44 a 50 mol % de Li_2CO_3 (5, 6). La composición de fusión congruente, que es la composición que adquiere un monocristal al crecerlo es: $(\text{Li}_2\text{O})_{48.6}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{51.4}$. En el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$, también existe una región de solución sólida de la fase LiTaO_3 en el intervalo de 46 a 50.4% de Li_2O , con una composición de fusión congruente: $(\text{Li}_2\text{O})_{48}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{52}$ para monocristales de LiTaO_3 . Por lo que la relación Li/Nb y Li/Ta varía dentro de un intervalo límite, conservándose la misma estructura pero variando la ocupación de los sitios.

El exceso o deficiencia de litio implica la creación de defectos

en las redes, esto es el alejarse de la estequiometría aumenta la cantidad de sitios que los cationes pueden ocupar y la determinación precisa de estos sitios se complica considerablemente. En este trabajo se reportan resultados de series de soluciones sólidas en monocristales y en polvos policristalinos. Aunque ya se han propuesto métodos alternativos para obtener monocristales de LiNbO_3 en la composición estequiométrica (7,8,9), todavía el control de esta estequiometría en monocristales no se ha resuelto totalmente, por lo que en este trabajo se presenta un panorama general de los estudios realizados en soluciones sólidas de monocristales, por diferentes técnicas. En policristales los resultados son sistemáticos y conducen a conclusiones generales, como se verá mas adelante.

En las tablas I y II se resumen los mecanismos de formación de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con diferentes cationes, la fórmula química, el radio iónico del catión huésped, el límite de solubilidad expresado en % en mol y en x en la línea estequiométrica de los respectivos diagramas de fases y en otras líneas que implican creación de defectos, ya sean vacantes o cationes intersticiales. Asimismo se incluyen algunos valores de la temperatura de Curie.

A continuación se describen algunas de estas soluciones sólidas de acuerdo con la carga de los cationes incorporados y se comentan algunas de sus propiedades.

TABLA I. SOLUCIONES SÓLIDAS DE LiNbO_3

	Mecanismo	Fórmula	Radio Iónico	Máximo % en Mol de Óxido	X Máxima	Fórmula del compuesto con el máximo límite de solubilidad	Dirección de la Solución Sólida en el diagrama ternario de fases	Temperatura de Curie °C
H^+	$\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$	$\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$			0.87	$\text{Li}_{0.13}\text{H}_{0.87}\text{NbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{HNbO}_3$	
Li^+	$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 5\text{Li}^+$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-x/5}\text{O}_3$	0.74	1.47	0.05	$\text{Li}_{1.05}\text{Nb}_{0.99}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$	
Cu^+	$\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$	$\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$	0.96	12	0.22	$\text{Li}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{NbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{CuNbO}_3$	
Co^{2+}	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Ni}^{2+}$	$\text{Li}_{1-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	0.7	≈23	0.06	$\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.95}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	
Ni^{2+}	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Co}^{2+}$	$\text{Li}_{1-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	0.65	≈25	0.08	$\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.92}\text{Nb}_{0.32}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	
Mg^{2+}	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Mg}^{2+}$	$\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_{4x}\text{O}_3$	0.72	32	0.095	$\text{Li}_{0.714}\text{Nb}_{0.905}\text{Mg}_{0.38}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{"Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{"}$	
Zn^{2+}	$2\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{NbZn}_{x/2}\text{O}_3$	0.75	12.5	0.25	$\text{Li}_{0.75}\text{NbZn}_{0.125}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{"ZnNb}_2\text{O}_6\text{"}$	
Mn^{2+}	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Mn}^{2+}$	$\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$	0.83	41	0.128	$\text{Li}_{0.606}\text{Nb}_{0.872}\text{Mn}_{0.512}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{"MnNb}_2\text{O}_6\text{"}$	
Fe^{3+}	$\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$	0.645	10	0.1	$\text{Li}_{0.9}\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Al^{3+}	$\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_{2x}\text{O}_3$	0.54	6	0.06	$\text{Li}_{0.94}\text{Nb}_{0.94}\text{Al}_{0.12}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	
Eu^{3+}	$\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 2\text{Eu}^{3+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$	0.947	1	0.01	$\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$	
Ti^{4+}	$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-5x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	0.6	5.66	0.06	$\text{Li}_{1.06}\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{TiO}_3$	1130
	$5\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 6\text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-5x}\text{Ti}_{6x}\text{O}_3$		7.95	0.014	$\text{Li}_{1.014}\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.084}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	1135
	$\text{Li}^+ 3\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Ti}^{4+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-3x}\text{Ti}_{4x}\text{O}_3$		26	0.075	$\text{Li}_{0.925}\text{Nb}_{0.775}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	1140
	$2\text{Li}^+ + 2\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 3\text{Ti}^{4+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_{3/2x}\text{O}_3$		17.6	0.125	$\text{Li}_{0.875}\text{Nb}_{0.875}\text{Ti}_{0.1875}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{TiO}_2$	1020
	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 2\text{Ti}^{4+}$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-x/3}\text{Ti}_{2x/3}\text{O}_3$		9.3	0.14	$\text{Li}_{0.86}\text{Nb}_{0.95}\text{Ti}_{0.093}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	1165
Zr^{4+}	$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{Li}^+$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-5x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	0.72	1.96	0.02	$\text{Li}_{1.01}\text{Nb}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{ZrO}_3$	
	$5\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 6\text{Zr}^{4+} + \text{Li}^+$	$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-5x}\text{Zr}_{6x}\text{O}_3$		5.77	0.01	$\text{Li}_{1.01}\text{Nb}_{0.95}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$	
	$\text{Li}^+ + 3\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 4\text{Zr}^{4+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-3x}\text{Zr}_{4x}\text{O}_3$		3.9	0.01	$\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.97}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_2\text{Zr}_4\text{O}_9$	
	$2\text{Li}^+ + 2\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 3\text{Zr}^{4+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_{3/2x}\text{O}_3$		3.7	0.025	$\text{Li}_{0.975}\text{Nb}_{0.975}\text{Zr}_{0.375}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{ZrO}_2$	
	$3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow 2\text{Zr}^{4+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x/3}\text{Zr}_{2x/3}\text{O}_3$		2	0.03	$\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Zr}_2\text{NbO}_9$	
Nb^{5+}	$5\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x/5}\text{O}_3$	0.64	2.64	0.85	$\text{Li}_{0.915}\text{Nb}_{1.017}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	
Ta^{5+}	$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$	$\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$	0.64	Solución sólida	Continua		$\text{LiNbO}_3 - \text{LiTaO}_3$	
W^{6+}	$\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{W}^{6+}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$	0.58	50	0.5	$\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{LiNbO}_3 - \text{WO}_3$	

TABLA II. SOLUCIONES SÓLIDAS DE LiTaO₃

	Mecanismo	Fórmula	Radio iónico	Máximo % en Mol de Óxido	x Máxima	Fórmula del compuesto con el máximo límite de solubilidad	Dirección de la Solución Sólida en el diagrama ternario de fases	Temperatura de Curie °C						
Li ⁺	Ta ⁵⁺ ↔ 5Li ⁺	Li _{1+5x} Ta _{1-x} O ₃	0.74	0.4	0.13	Li _{1.013} Ta _{0.997} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ O	690						
		Li _{1+x} Ta _{1-5x} O ₃												
Na ⁺	Li ⁺ ↔ Na ⁺	Li _{1-x} Na _x TaO ₃	1.02	3	0.06	Li _{0.94} Na _{0.06} TaO ₃	LiTaO ₃ – NaTaO ₃							
Ni ²⁺	3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 4Ni ²⁺	Li _{1-3x} Ta _{1-x} Ni _{4x} O ₃	0.7	» 23	0.06	Li _{0.72} Ta _{0.96} Ni _{0.24} O ₃	LiTaO ₃ – Ni ₄ Ta ₂ O ₉							
Co ²⁺	3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 4Co ²⁺	Li _{1-3x} Ta _{1-x} Co _{4x} O ₃	0.65	» 25	0.08	Li _{0.72} Ta _{0.92} Co _{0.32} O ₃	LiTaO ₃ – Co ₄ Ta ₂ O ₉							
Mg ²⁺	3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 4Mg ²⁺	Li _{1-3x} Ta _{1-x} Mg _{4x} O ₃	0.72	33.5	0.1	Li _{0.7} Ta _{0.9} Mg _{0.4} O ₃	LiTaO ₃ – “Mg ₄ Ta ₂ O ₉ ”	730						
		Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 3Mg ²⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Mg _{3x} O ₃	0.1	Li _{0.9} Ta _{0.9} Mg _{0.3} O ₃	LiTaO ₃ – MgO	700	
		2Li ⁺ ↔ Mg ²⁺							Li _{1-x} TaMg _{0.5} O ₃	0.3	Li _{0.7} TaMg _{0.15} O ₃	LiTaO ₃ – MgTa ₂ O ₆	710	
Zn ²⁺	3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 4Zn ²⁺	Li _{1-x} Ta _{1-3x} Mg _{4x/3} O ₃	0.75	42	0.4	Li _{0.6} Ta _{0.87} Zn _{0.53} O ₃	LiTaO ₃ – “Zn ₄ Ta ₂ O ₆ ”	520						
		Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 3Zn ²⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Zn _{3x} O ₃	13.6	Li _{0.95} Ta _{0.95} Zn _{0.15} O ₃	LiTaO ₃ – ZnO	610	
		2Li ⁺ ↔ Zn ²⁺							Li _{1-x} TaZn _{0.5} O ₃	25	Li _{0.5} TaZn _{0.25} O ₃	LiTaO ₃ – ZnTa ₂ O ₆	460	
Ca ²⁺	2Li ⁺ ↔ Ca ²⁺	Li _{1-x} TaCa _{0.5} O ₃	1.0	5	0.1	Li _{0.9} TaCa _{0.5} O ₃	LiTaO ₃ – CaTa ₂ O ₆							
Ni ²⁺	2Li ⁺ ↔ Ni ²⁺	Li _{1-x} TaNi _{0.5} O ₃	0.7	5	0.1	Li _{0.9} TaNi _{0.5} O ₃	LiTaO ₃ – NiTa ₂ O ₆							
Mn ²⁺	3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 4Mn ²⁺	Li _{1-3x} Ta _{1-x} Mn _{4x} O ₃	0.83	62	0.23	Li _{0.31} Ta _{0.77} Mn _{0.92} O ₃	LiTaO ₃ – “Mn ₄ Ta ₂ O ₄ ”	500						
Fe ³⁺	Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2Fe ³⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Fe _{2x} O ₃	0.645	12.5	0.125	Li _{0.875} Ta _{0.875} Fe _{0.25} O ₃	LiTaO ₃ – Fe ₂ O ₃	657						
		2Ta ⁵⁺ ↔ 3Fe ³⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-2x} Fe _{3x} O ₃	3.7	0.025	Li _{1.025} Ta _{0.95} Fe _{0.075} O ₃	LiTaO ₃ – LiFeO ₃	668
		3Li ⁺ ↔ Fe ³⁺							Li _{1-x} TaFe _{0.3} O ₃	0.2	Li _{0.8} TaFe _{0.07} O ₃	LiTaO ₃ – FeTa ₃ O ₉	560	
Al ³⁺	Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2Al ³⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Al _{2x} O ₃	0.54	14	0.5	Li _{0.75} Ta _{0.75} Al _{0.5} O ₃	LiTaO ₃ – Al ₂ O ₃							
		3Li ⁺ ↔ Al ³⁺							Li _{1-x} TaAl _{0.3} O ₃	3.6	0.2	Li _{0.8} TaAl _{0.7} O ₃	LiTaO ₃ – AlTa ₃ O ₉	635
Cr ³⁺	3Li ⁺ ↔ Cr ³⁺	Li _{1-x} TaCr _{0.3} O ₃	0.615	3.6	0.2	Li _{0.8} TaCr _{0.67} O ₃	LiTaO ₃ – CrTa ₃ O ₉	630						
In ³⁺	3Li ⁺ ↔ In ³⁺	Li _{1-x} TaIn _{0.3} O ₃	0.79	3.6	0.2	Li _{0.8} TaIn _{0.67} O ₃	LiTaO ₃ – InTa ₃ O ₉	545						
Eu ³⁺	Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2Eu ³⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Eu _{2x} O ₃	0.947	2	0.2	Li _{0.8} Ta _{0.98} Eu _{0.4} O ₃	LiTaO ₃ – Eu ₂ O ₃	No es Ferroeléctrico						
Ti ⁴⁺	Li ⁺ + 3Ta ⁵⁺ ↔ 4 Ti ⁴⁺	Li _{1-x} Ta _{1-3x} Ti _{4x} O ₃	0.6	30.50	0.09	Li _{0.91} Ta _{0.73} Ti _{0.36} O ₃	LiTaO ₃ – “Li ₂ Ti ₄ O ₉ ”	340						
		Ta ⁵⁺ ↔ Ti ⁴⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Ti _x O ₃	12.3	0.14	Li _{1.14} Ta _{0.86} Ti _{0.14} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ TiO ₃	205
		5Ta ⁵⁺ ↔ 6 Ti ⁴⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-5x} Ti _{6x} O ₃	15.1	0.02	Li _{1.028} Ta _{0.86} Ti _{0.168} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ Ti ₂ O ₅	362
		2Li ⁺ + 2Ta ⁵⁺ ↔ 3 Ti ⁴⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Ti _{3x/2} O ₃	12.9	0.09	Li _{0.91} Ta _{0.91} Ti _{1.35} O ₃	LiTaO ₃ – Ti ₂ O ₃ ”	340
		3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2 Ti ⁴⁺							Li _{1-x} Ta _{1-3x} Ti _{2x/3} O ₃	7.3	0.11	Li _{0.89} Ta _{0.963} Ti _{0.073} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ Ti ₂ O ₉ ”	500
		Li ⁺ + 3Ta ⁵⁺ ↔ 4 Zr ⁴⁺							Li _{1-x} Ta _{1-3x} Zr _{4x} O ₃	0.72	7.7	0.02	Li _{0.98} Ta _{0.94} Zr _{0.08} O ₃	LiTaO ₃ – “Li ₂ Zr ₄ O ₉ ”
Ta ⁵⁺ ↔ Zr ⁴⁺ + Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Zr _x O ₃	10.7	0.12	Li _{1.12} Ta _{0.88} Zr _{0.18} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ ZrO ₃	345								
5Ta ⁵⁺ ↔ 6Zr ⁴⁺ + Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x} Zr _{6x} O ₃	11.1	0.02	Li _{1.02} Ta _{0.9} Zr _{0.12} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ Zr ₂ O ₅	375								
2Li ⁺ + 2Ta ⁵⁺ ↔ 3Zr ⁴⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Zr _{3x/2} O ₃	8.74	0.06	Li _{0.94} Ta _{0.94} Zr _{0.09} O ₃	LiTaO ₃ – ZrO ₂	580								
3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2Zr ⁴⁺	Li _{1-x} Ta _{1-3x} Zr _{2x/3} O ₃	6	0.09	Li _{0.91} Ta _{0.97} Zr _{0.06} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ Zr ₂ O ₉	545								
Sn ⁴⁺	Li ⁺ + 3Ta ⁵⁺ ↔ 4Sn ⁴⁺	Li _{1-x} Ta _{1-3x} Sn _{4x} O ₃	0.69	3.9	0.01	Li _{0.99} Ta _{0.97} Sn _{0.04} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ Sn ₄ O ₉	670						
		Ta ⁵⁺ ↔ Sn ⁴⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Sn _x O ₃	7.4	0.08	Li _{1.08} Ta _{0.92} Sn _{0.08} O ₃	LiTaO ₃ – LiSnO ₃	» 500
		5Ta ⁵⁺ ↔ 6Sn ⁴⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-5x} Sn _{6x} O ₃	4.9	0.0085	Li _{1.0085} Ta _{0.9575} Sn _{0.051} O ₃	LiTaO ₃ – “Li ₂ Sn ₂ O ₅ ”	» 600
		2Li ⁺ + 2Ta ⁵⁺ ↔ 3Sn ⁴⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Sn _{3x/2} O ₃	4.4	0.03	Li _{0.97} Ta _{0.97} Sn _{0.045} O ₃	LiTaO ₃ – SnO ₂	» 600
3Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ 2Sn ⁴⁺	Li _{1-x} Ta _{1-3x} Sn _{2x/3} O ₃	2.7	0.04	Li _{0.96} Ta _{0.987} Sn _{0.027} O ₃	LiTaO ₃ – “Ta ₂ Sn ₂ O ₉ ”	» 630								
Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺ ↔ Nb ⁵⁺	LiTa _{1-x} Nb _x O ₃	0.64	Solución	Sólida	Continua	LiTaO ₃ – LiNbO ₃							
Ta ⁵⁺	5Li ⁺ ↔ Ta ⁵⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x} O ₃	0.64	2.76	0.127	Li _{0.873} Ta _{0.975} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ O ₅	510						
W ⁶⁺	2Ta ⁵⁺ ↔ W ⁶⁺ + 4Li ⁺	Li _{1+4x} Ta _{1-2x} W _x O ₃	0.58	6.9	0.08	Li _{1.32} Ta _{0.84} W _{0.08} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₆ WO ₆							
		5Ta ⁵⁺ ↔ 3W ⁶⁺ + 7Li ⁺							Li _{1+7x} Ta _{1-5x} W _{3x} O ₃	5.56	0.02	Li _{1.14} Ta _{0.9} W _{0.06} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₄ WO ₅	535
		4Ta ⁵⁺ ↔ 3W ⁶⁺ + 2Li ⁺							Li _{1+x} Ta _{1-2x} W _{3x/2} O ₃	4.5	0.031	Li _{1.031} Ta _{0.938} W _{0.0465} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ WO ₄	560
		5Ta ⁵⁺ ↔ 4W ⁶⁺ + Li ⁺							Li _{1+x} Ta _{1-5x} W _{4x} O ₃	5.45	0.014	Li _{1.014} Ta _{0.93} W _{0.056} O ₃	LiTaO ₃ – “Li ₆ W ₄ O ₁₅ ”	530
		Li ⁺ + 7Ta ⁵⁺ ↔ 6W ⁶⁺							Li _{1-x} Ta _{1-7x} W _{6x} O ₃	9.3	0.016	Li _{0.984} Ta _{0.888} W _{0.096} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₂ W ₂ O ₇	545
		Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ W ⁶⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} W _x O ₃	40	0.4	Li _{0.6} Ta _{0.6} W _{0.4} O ₃	LiTaO ₃ – WO ₃	615
		23Li ⁺ + 17Ta ⁵⁺ ↔ 18W ⁶⁺							Li _{1-23x} Ta _{1-17x} W _{18x} O ₃	18.4	0.23	Li _{0.77} Ta _{0.83} W _{0.18} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ W ₆ O ₂₃	
		14Li ⁺ + 8Ta ⁵⁺ ↔ 9W ⁶⁺							Li _{1-14x} Ta _{1-8x} W _{9x} O ₃	13.2	0.2	Li _{0.8} Ta _{0.886} W _{0.127} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ W ₂ O ₁₄	
11Li ⁺ + 5Ta ⁵⁺ ↔ 6W ⁶⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x/11} W _{6x/11} O ₃	22.2	0.38	Li _{0.62} Ta _{0.83} W _{0.21} O ₃	LiTaO ₃ – “Ta ₂ W ₃ O ₁₁ ”									
8Li ⁺ + 2Ta ⁵⁺ ↔ 3W ⁶⁺	Li _{1-8x} Ta _{1-2x} W _{3x} O ₃	5.4	0.139	Li _{0.861} Ta _{0.965} W _{0.052} O ₃	LiTaO ₃ – Ta ₂ WO ₈									
Mo ⁶⁺	5Ta ⁵⁺ + 3Mo ⁶⁺ + 7Li ⁺	Li _{1+x} Ta _{1-5x/7} Mo _{3x/7} O ₃	4	4	0.097	Li _{1.097} Ta _{0.931} Mo _{0.04} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₄ MoO ₅	700						
		5Ta ⁵⁺ ↔ 4Mo ⁶⁺ + Li ⁺							Li _{1-x} Ta _{1-5x} Mo _{4x} O ₃	4	0.01	Li _{1.01} Ta _{0.95} Mo _{0.04} O ₃	LiTaO ₃ – Li ₆ Mo ₄ O ₃	695
		Li ⁺ + Ta ⁵⁺ ↔ Mo ⁶⁺							Li _{1-x} Ta _{1-x} Mo _x O ₃	5.8	0.58	Li _{0.942} Ta _{0.942} Mo _{0.058} O ₃	LiTaO ₃ – MoO ₃	635

2 RESULTADOS

2.1 Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes monovalentes: Li, Na, Cu, Ni, H.

La solución sólida $\text{Li}_{1+5x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ se encuentra en la región rica en Li^+ del diagrama binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Estudios de RMN (9) suponen la formación de aglomerados de Li^+ distribuidos en sitios tetraédricos compartiendo caras con el sitio octaédrico vacante de Ta^{5+} , para composiciones con $x < 0.1$. Para $x > 0.1$ el Li^+ ocupa sitios octaédricos. Los Ta^{5+} y los Li^+ en la red de LiTaO_3 logran la máxima separación dentro de un empaquetamiento hexagonal compacto. Ambos, en sitios octaédricos, se repelen y sufren un desplazamiento creando un dipolo local. Si se introduce un exceso de cationes, éstos deben inhibir la participación de un ion Li^+ vecino en el ordenamiento ferroeléctrico. La poca disminución de la temperatura de Curie al aumentar la concentración del dopante Li^+ , apoya la hipótesis de la formación de aglomerados de Li^+ en sitios tetraédricos. Los estudios de RMN mostraron que el compuesto $\text{Li}_{1.065}\text{Ta}_{0.987}\text{O}_3$ presenta un desdoblamiento cuadrupolar igual al espectro de LiTaO_3 puro, ya que este desdoblamiento de primer orden se puede atribuir a los desplazamientos cooperativos de los cationes por debajo de T_c . Esta observación es consistente con una T_c que cambia muy poco con esta sustitución química.

Con Na^+ , se reportan estudios (10-15) de soluciones sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, en las cuales el Li ocupa el lugar del Na y se conserva la estructura de NaNbO_3 aún para valores de $0 < x < 0.7$, por lo que no se pueden considerar dentro de las soluciones sólidas de LiNbO_3 .

Otra serie de soluciones sólidas interesante es la formada con LiNbO_3 e H^+ . Esta serie no se sintetizó por reacción en estado sólido sino por una reacción de intercambio catiónico de LiNbO_3 en ácido benzoico y benzoato de litio. De acuerdo con el mecanismo propuesto, la solución sólida obtenida tiene una fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ en la cual el H^+ sustituye al Li^+ . Esta solución fue caracterizada por difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopia en el infrarrojo.

Korradí et al (16) reportan un estudio de ESR en monocristal de LiNbO_3 con Ni^+ incorporado en cantidades de 10^{-3} mol. Según los resultados, estos autores deducen un mecanismo que implica la sustitución de Ni^+ por Li^+ .

Un estudio de los diagramas de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Cu}-\text{O}$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Cu}-\text{O}$ (2) mostró que a 1000°C , el Cu entra en las estructuras de LiNbO_3 y LiTaO_3 inicialmente como Cu^+ con un mecanismo de sustitución: $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$. Este mecanismo se propone para las soluciones sólidas con los cationes monovalentes, exceptuando la solución sólida con exceso de Li, en donde la sustitución es $5\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}(\text{Nb}^{5+})$ con la consiguiente formación de defectos.

2.2 Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes divalentes: Mg, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Cu

El interés en utilizar Mg^{2+} como dopante radica en la mejoría observada de la resistencia al daño óptico, al aumento de la fotoconductividad y la difracción holográfica, además se considera un material muy importante en óptica integrada y para aplicarse como guía de onda.

Diversos autores han estudiado los efectos producidos por la incorporación de Mg en la red de LiNbO_3 (17-39). Se reportan medidas de conductividad térmica de la solución sólida

conteniendo 9% de Mg, en forma de monocristal. Estos resultados, así como las medidas de espectros Raman y de infrarrojo (20), mostraron que éste presenta una conducta similar a la del cristal de LiNbO_3 .

En otros estudios de monocristal de LiNbO_3 dopado con Mg, se detectó una anomalía óptica en la curva de birrefringencia y temperatura, atribuida posiblemente a una transición de fase (35, 36).

Estudios de ESR, absorción óptica y termoluminiscencia inducida por rayos X, aportaron información acerca de los defectos producidos por radiación y reducción en estas series de soluciones sólidas (18). Estos autores sugieren la existencia de un límite crítico de solubilidad de Mg y una nueva trampa de electrones que existe sólo en el material que contiene mayor cantidad de dopante. Esta nueva trampa consiste en una carga positiva efectiva al sustituir Mg^{2+} por Li^+ . Cuando los electrones se liberan durante la radiación o reducción, estos iones Mg^{2+} actúan como trampa de electrones y se transforman en "complejos Mg^{+} ".

L-J. Hu *et al* (37) reportan medidas de temperatura de Curie, la cual decrece al aumentar la concentración de MgO. Estos autores proponen una ocupación preferente de los iones de Mg^{2+} en el monocristal de LiNbO_3 , en los sitios de Nb^{5+} , esta teoría la respalda A. Kling *et al* (38), que utilizaron tunelaje de protones combinado con NRA, ambos trabajos se hicieron en monocristales. Grabmaier *et al* (28), proponen un modelo para explicar la incorporación del MgO en monocristales de LiNbO_3 en el cual a medida que se incorpora el Mg, inicialmente ocupa los sitios del Nb, después cada Mg forma una vacante de Li, hasta que después de llenar los sitios de Nb, comienza a ocupar los de Li. A concentraciones altas de Mg, este se incorpora en lugares de Li y de Nb indistintamente.

En estudios de polvos policristalinos de soluciones sólidas de LiNbO_3 y de LiTaO_3 con Mg^{2+} (39), los diagramas ternarios $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}$, la dirección de ambas zonas de soluciones sólidas parece dirigirse a los compuestos hipotéticos " $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ " y " $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", respectivamente: el mecanismo propuesto es el de la sustitución estequiométrica, esto es, 4Mg^{2+} sustituyen a 3Li^+ y Nb^{5+} o Ta^{5+} . Basado en el estudio de estos diagramas, West (40) propone que, de acuerdo al diagrama de fases, en los compuestos estudiados por Hu *et al*, a concentraciones mayores de MgO, la composición del cristal se aleja de la línea estequiométrica LiNbO_3 -" $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ " y simplemente se lleva a cabo un mecanismo de sustitución diferente a ambos lados de esta composición en los cristales preparados en la línea LiNbO_3 -MgO.

En las tablas I y II se presentan otros mecanismos de sustitución para Mg^{2+} y Zn^{2+} propuestas por otros autores que estudiaron estas soluciones sólidas línea por línea. Sin embargo, dada la forma de la zona de solubilidad en los diagramas ternarios y ya que en esa dirección se encuentra la fase que admite mayor cantidad de dopante, se propone el mecanismo de sustitución estequiométrica.

Torii et al (41) hicieron medidas de la constante dieléctrica en función de la temperatura y de la temperatura de Curie en función de la concentración del dopante (Ni, Cu, Mg y Zn). Estos autores proponen una correlación entre la tendencia de la T_c con x (concentración del dopante) y la relación de los parámetros de la red (c/a) con x . Este es uno de los intentos por explicar el cambio que sufren las propiedades ferroeléctricas de LiNbO_3 y LiTaO_3 al introducir en su red diferentes cationes.

En el caso de las soluciones sólidas de LiTaO_3 , resultados de estudios de RMN apoyan la hipótesis de una ocupación

estadística simultánea de Mg en las vacantes octaédricas de LiTaO_3 , mientras que en el caso del Zn, proponen que además de sustituir al Li y Ta, éste ocupa vacantes tetraédricas. El mecanismo que estos autores proponen es de la sustitución de un catión Zn^{2+} por dos Li^+ .

En soluciones sólidas con Ni^{2+} y Co^{2+} , Paul *et al* (42) proponen dos mecanismos de sustitución, uno el estequiométrico $3\text{Li} + \text{Nb}(\text{Ta}) \leftrightarrow 4 \text{Ni}(\text{Co})$, que es el más importante y el más extenso, y un segundo en el que los sitios de Nb (Ta) permanecen ocupados y la sustitución de Ni (Co) ocurre exclusivamente en los sitios de Li, esto es: $2\text{Li} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{Co})$. Estos resultados se basaron en una combinación de estudios de diagramas de fases, refinamiento por el método de Rietveld y EXAFS.

Las soluciones sólidas formadas con el ion Mn^{2+} son excepcionalmente extensas (43), de hecho, son las que tienen el mayor límite de solubilidad, el LiNbO_3 admite en su red 41% en mol de MnO y el LiTaO_3 , 63%. En ambos diagramas de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MnO}$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MnO}$ las regiones de solubilidad se dirigen hacia " $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ " y " $\text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ", respectivamente (Figs 2 y 3). El mecanismo de sustitución que se propone es el estequiométrico: 4Mn^{2+} por 3Li^+ y 1Ta^{5+} , este mecanismo es consistente con los resultados experimentales de soluciones sólidas en forma de polvos policristalinos.

2.3. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes trivalentes: Al, Fe, Cr, In, Eu, Gd

El mecanismo de sustitución que se propone para la formación de estas soluciones sólidas, es el mecanismo estequiométrico en el cual dos iones trivalentes sustituyen a un ion litio y a un niobio, o tántalo. La determinación de estos sitios ha sido objeto de gran número de estudios (44-69), por técnicas espectroscópicas, absorción óptica, luminiscencia, efecto fotorrefractivo, efecto Stark, daño óptico inducido, métodos Endor, cálculos teóricos de los niveles de energía y sus transiciones EXAFS y simulaciones por métodos computacionales. Hay que hacer notar que la mayoría de estos estudios han sido en monocristales, en la llamada composición congruente. En soluciones sólidas de polvos estequiométricos, resultados experimentales en estudios de diagramas ternarios mostraron un máximo en el límite de solubilidad en la línea de sustitución estequiométrica.

La variación de los parámetros de la celda en la solución sólida $\text{LiNbO}_3-\text{Fe}^{3+}$, presenta una conducta anómala (70), el volumen de la celda y el parámetro a decrecen al aumentar la cantidad del dopante mientras que c , se expande hasta que se incorpora 6% en mol de Fe_2O_3 y luego se contrae hasta un 11%. Este comportamiento se atribuye a la sustitución preferente de Fe por Nb. La energía de covalencia disminuye con el Fe y reduce la distorsión del octaedro metal-oxígeno, por lo tanto c se alarga mientras que a se contrae. Esta contracción también se explica por la ocupación del Fe en vacantes de Li después de haber llenado los sitios de Nb; el sitio del Fe^{3+} es menor que el del Li^+ . Estudios de espectroscopía Mössbauer (71) parecen apoyar esta hipótesis de la sustitución preferente del Fe^{3+} por el Nb^{5+} .

En estas soluciones sólidas con cationes trivalentes se observa una disminución de la temperatura de Curie en función de la concentración del dopante y una disminución de la temperatura de Curie en razón inversa al tamaño del ion: temperatura de Curie (T_c) de $\text{Al} < \text{Cr} < \text{Fe} < \text{In}$.

En otros trabajos (72-74) en soluciones sólidas de LiTaO_3 con Fe^{3+} , los autores proponen el mecanismo de sustitución

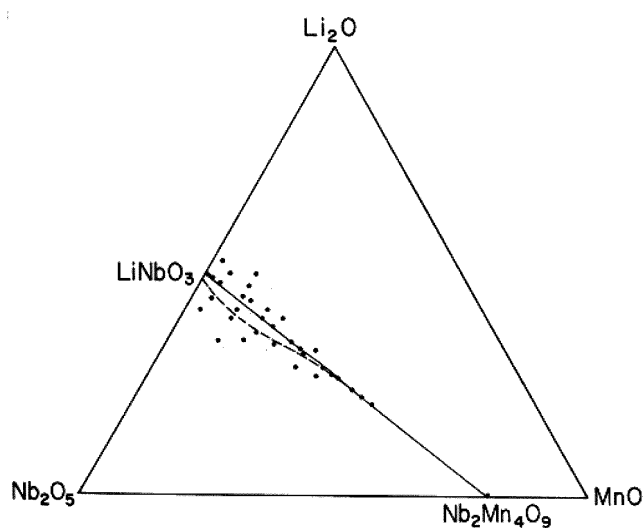


Figura 2. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MnO}$, en la línea estequiométrica LiNbO_3 -" $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ". En la línea punteada se indica un área de solución sólida deficiente de Li.

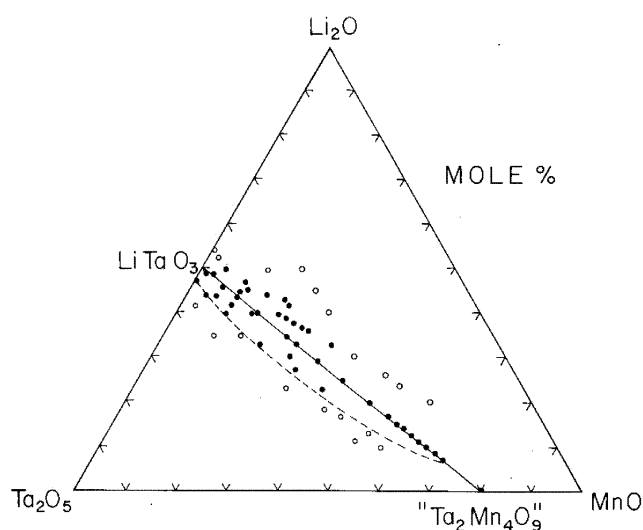


Figura 3. Solución sólida en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MnO}$ en la línea estequiométrica LiTaO_3 -" $\text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ". Existe una región con deficiencia de Li señalada por la línea punteada.

estequiométrica y reportan la misma tendencia anómala del cambio de parámetro c con la concentración que en la solución sólida de LiNbO_3 con Fe. Sin embargo, la interpretación de esta tendencia difiere a la explicada para LiNbO_3-Fe , ya que se atribuye a fuerzas de repulsión provocadas por la cercanía de los iones Fe^{3+} y Ta^{5+} debidas a la formación de aglomerados Ta-Fe-Ta para estas soluciones sólidas. La temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración del dopante.

Con Al^{3+} se reportan soluciones sólidas con LiTaO_3 , de acuerdo con los resultados anteriores, la línea con mayor límite de solubilidad es la estequiométrica (72, 75). En este caso la temperatura de Curie desciende conforme aumenta la concentración de Al^{3+} , esto ocurre en una línea no estequiométrica (76).

Con el ion Eu^{3+} , se sintetizaron dos series de soluciones sólidas con un intervalo de solubilidad muy limitado. Esto se debe al radio iónico del Eu^{3+} , aún así la dirección que sigue la región de solubilidad dentro del diagrama ternario de fases es hacia Eu_2O_3 , lo cual implica un mecanismo de formación estequiométrico. Resultados de experimentos de luminiscencia (77, 78) mostraron la existencia de dos especies luminiscentes diferentes de Eu^{3+} en polvos de composición estequiométrica de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} , estas señales corresponden a iones Eu^{3+} ocupando tanto sitios de Li^+ como de Nb^{5+} (Ta^{5+}), de acuerdo con el mecanismo de formación estequiométrico propuesto. Medidas de conductividad mostraron que las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Eu^{3+} no son ferroeléctricas (79).

2.4. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes tetravalentes: Ti, Zr, Sn, Mn

Entre estos cationes, las soluciones sólidas estudiadas más extensamente son las de Ti^{4+} , por sus interesantes propiedades ópticas y ferroeléctricas (80-95). La aplicación más interesante para las soluciones sólidas de LiNbO_3 con Ti^{4+} es como guía de onda óptica.

De igual manera que con los cationes divalentes y trivalentes, la zona de solubilidad en los diagramas ternarios de fases parece dirigirse hacia el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ con el correspondiente mecanismo de sustitución estequiométrico (96). De la misma manera, la fase de las soluciones sólidas con el máximo límite de solubilidad se encuentra en la línea estequiométrica, tanto para la solución sólida de LiNbO_3 como para la de LiTaO_3 .

En ambas series de soluciones sólidas, la temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración de Ti (93, 94). La fase con menor temperatura de Curie es $\text{Li}_{1.14}\text{Ta}_{0.86}\text{Ti}_{0.14}\text{O}_3$ ($T_c=205^\circ\text{C}$) y está situada en la línea $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ con el siguiente mecanismo de sustitución: $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+$, que implica un exceso de cationes (Li^+) en la red, colocados parcialmente como agregados en sitios tetraédricos y octaédricos (98). Este decremento de la temperatura de Curie también se observa en soluciones sólidas de LiTaO_3 con Sn^{4+} (97, 98).

Las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Zr^{4+} son menos extensas y, al igual que las soluciones sólidas con Ti^{4+} , la zona de solubilidad también se dirige al compuesto hipotético " $\text{Li}_2\text{Zr}_4\text{O}_9$ ", que implica una sustitución estequiométrica (99).

Con LiTaO_3 y Mn^{4+} la solución sólida es extensa, pero menor que la reportada con Mn^{2+} . En esta solución sólida la temperatura de Curie desciende al aumentar la concentración del dopante (100).

2.5. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes pentavalentes: Nb, Ta

Existe una serie continua de soluciones sólidas en el sistema binario $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$ (101). La sustitución que se propone es la más simple, la sustitución estequiométrica: $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$.

2.6. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con cationes hexavalentes: W, Mo

En estudios de soluciones sólidas policristalinas de LiTaO_3 con W^{6+} (72, 102-104), los autores proponen diferentes mecanismos de sustitución, los cuales se resumen en la tabla II.

El máximo límite de solubilidad se encuentra en la línea binaria $\text{LiTaO}_3\text{-WO}_3$, que implica la formación de una vacante de cationes por cada W^{6+} que se incorpora en la red. La temperatura de Curie disminuye al aumentar la concentración del dopante.

Con LiNbO_3 , se reporta la respuesta en óptica no lineal de $\text{Li}_{1-x}(\text{Nb,Ta})_x\text{W}_x\text{O}_3$ la cual aumenta con el valor de x (105). Asimismo Lakeman et al (106) obtuvieron películas delgadas de $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{W}_x\text{O}_3$ preparadas por precursores utilizando alcóxidos.

Estas series de soluciones sólidas con W^{6+} son las únicas entre las reportadas en las que se propone un mecanismo de formación diferente al estequiométrico: $\text{Li}^+ + \text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{W}^{6+}$.

3. CONCLUSIONES

Los ferroeléctricos LiNbO_3 y LiTaO_3 son compuestos con una enorme tendencia a formar soluciones sólidas. Los cationes que admiten en sus redes varían en tamaño de 0.53 \AA (Al^{3+}) a 0.950 \AA (Eu^{3+}), (valores de radio iónico efectivo (107)), esta diferencia significa que el ion Eu^{3+} es un 48% mayor que el Nb^{5+} y el Ta^{5+} y 28% mayor que el Li^+ ; en teoría, para soluciones sólidas de sistemas no metálicos, la diferencia entre los radios iónicos no debe ser mayor de un 15% (108).

Los límites de solubilidad de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 no tienen correlación con la valencia del catión ni con el tamaño de este y varían desde un 1 % en mol de óxido del catión huésped, como en el caso del Eu^{3+} , hasta un 62 % en mol en las soluciones sólidas con MnO , siendo esta solución la de más alto límite de solubilidad. Tampoco existe una preferencia por una valencia del catión huésped, la red forma soluciones sólidas con cationes desde monovalentes hasta hexavalentes.

En cuanto a la temperatura de Curie, la más baja reportada (205°C) se encuentra en soluciones sólidas formadas con LiTaO_3 y Ti^{4+} y no en la línea estequiométrica, sino en la región rica en Li^+ . Siempre la temperatura de Curie disminuye con la concentración del dopante al formar soluciones sólidas.

Se puede generalizar que cuando se forman soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con un mismo catión, siempre el límite de solubilidad es mayor en las soluciones sólidas de LiTaO_3 .

En la mayoría de las soluciones sólidas estudiadas, el límite de solubilidad es mayor en la línea del diagrama de la dirección estequiométrica, como se mencionó anteriormente. Se han llevado a cabo diversos estudios para determinar el sitio que ocupan los cationes en la red, las teorías indican aglomerados de litio, vacante, etc., sin embargo, este hecho experimental indica la preferencia de la sustitución estequiométrica. Determinar con precisión los sitios que ocupan los cationes en la red fuera de esta línea es muy complicado, debido a que al alejarse de la estequiometría aumentan los defectos, esto incrementa las posibilidades de ocupación y por lo tanto complica el problema.

En la figura 4 se muestra un diagrama (109) en el que se indica la dirección de la formación de las soluciones sólidas con cationes con diferente carga, todas ellas en la dirección preferencial, la estequiométrica.

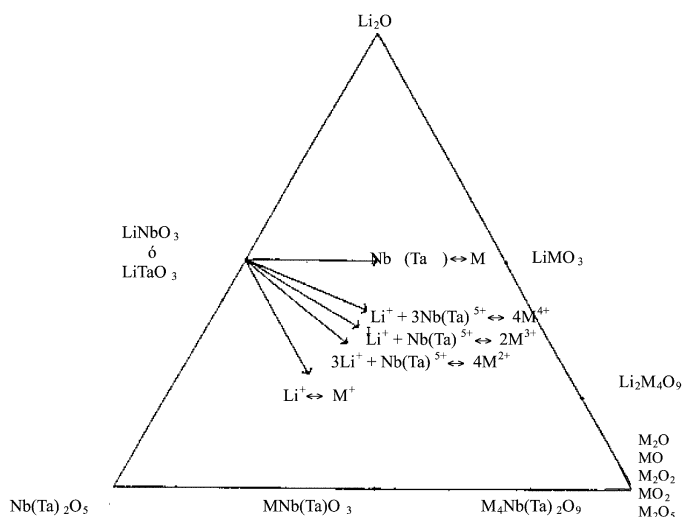


Figura 4. En este diagrama se indica los principales mecanismos y direcciones de la formación de soluciones sólidas de LiNbO₃ y LiTaO₃ con diferentes cationes, desde monovalentes hasta pentavalentes. (West y Paul)

BIBLIOGRAFÍA

1. T. S. Bush, C. Richard A. Catlow, A. V. Chadwick, M. Cole, R. M. Geatches, G. Neville Greaves and S. M. Tomlinson, "Studies of Cation Dopant Sites in Metal Oxides by EXAFS and Computer-simulation Techniques" J. Mater. Chem. , 2 (3), 309-316, 1992
2. M. Paul, A. V. Chadwick and A.R. West, "Stoichiometry and Structure of Copper-doped LiNbO₃ and LiTaO₃". J. Mater. Chem, 5, (7), 1043-1047, 1995
3. Räuber. "Chemistry and Physics of Lithium Niobate" Current Topics in Materials Science. Vol. I. North Holland Publ. Co. 1978.
4. S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. "Ferroelectric Lithium tantalate 1. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C". J. Phys. Chem. Solids., 28, 1682-1692, 1967.
5. H. M. O' Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle. "Congruent Composition and Li-rich phase boundary of LiNbO₃". J. Am. Ceram. Soc. 68, 9, 493-496, 1985.
6. R. S. Roth, H. S. Parker, W. S. Brower and J. L. Waring. "Phase equilibria, crystal chemistry and crystal growth of alkali oxide-metal oxide systems. Fast ion transport in solids". Ed. W. Van Gool, North Holland, 217, 1973.
7. K. Kitamura, Y. Furukawa, "Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal", Ceram. Jap. 32, 5, 384-386, 1997.
8. P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt and M. M. Fejer. "Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals". J. Appl. Phys. 71 (2), 875-879, 1992.
9. M. Zriouil, J. Senegas, B. Elouadi and B. J. B. Goodenough. "NMR study of the cation distribution in the systems Li_{1-5x}Ta_{1-x}O₃ and Li_{1+5x}Ta_{1-x}Ti_xO₃". Mat. Res. Bull 20, 679-686, 1985.
10. R. von der Mühl, A. Sadel, J. Ravez et P. Hagenmüller. "Etude des transitions ferroélectrique-paraelectrique des composés du système NaNbO₃-LiNbO₃". Sol. State Comm. 31, 151-156, 1979.
11. A. Sadel, R. Von der Mühl, J. Ravez, J. P. Chaminade et. P. Hagenmüller. "Synthese et étude des transitions de phases de ceramiques et de cristaux de composition Li_{0.02}Na_{0.98}NbO₃". Sol. State Comm. 44, 33, 345-349, 1982.
12. C. Kus, M. J. Dambekalne, I. V. Brante. K. J. Bormanis and A. V. Plaude. "Production and properties of ferroelectric materials based on NaNbO₃ and solid solutions Na_{1-x}Li_xNbO₃". Ferroelectrics 81, 281-284, 1988.
13. A. Sadel, R. Von der Mühl et J. Ravez. "Etude optique et couplage ferroélectrique-ferroélastique de cristaux de composition Li_{0.02}Na_{0.98}NbO₃". Mat Res. Bull 18, 45-51, 1983.
14. J. B. Kim and J. N. Kim. "Phase transition of new solid solution crystal Li_{0.2}Na_{0.8}NbO₃". J. Appl. Phys. 76 (3), 1983-1985, 1994.
15. R. C. R. Franco, E. R. Camargo, M. A. L. Nobre, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. "Dielectric properties of Na_{1-x}Li_xNbO₃". Ceramic International 25, 455-460, 1999.
16. G. Korradi, K. Polgar, A. A. Bugni, I. M. Zaritskiĭ, L. G. Rakitina, V. G. Grachev and N. I. Denjugina. "Models of Ni²⁺ and Cu²⁺ impurity centers in LiNbO₃". Sov. Phys. Solid State 28 (3), 1986.
17. D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tomaschke. "Increased optical damage resistance in lithium niobate" Appl. Phys. Lett 44, 847 1984.
18. K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Brayon, R.R. Rice, R. Gerson and H. E. Tomaschke. "Point defects in Mg-doped lithium niobate" J. Appl. Phys 57, 4, 1985.
19. J. Wen, L. Wang, Y Tang and H. Wang. "Enhanced resistance to photorefracton

and photovoltaic effect in Li-rich LiNbO₃:Mg crystals" Appl. Phys. Lett. 53, 4, 1988.

20. G. Burns, F. H. Dacol, J. J. de Yoreo, R. O. Pohl, and D. A. Bryan. "LiNbO₃ + 9% Mg²⁺" Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroelectricity. Kobe 1985. Jpn. J. Appl. Phys. 24 Suppl. 24-2, 977-978, 1985.
21. B.M. Jin, I. W. Kim, W.B. White, A. S. Bhalla, "Modification of UV-VIS Optical Absorption Properties caused by MgO Incorporation in Mg-doped LiNbO₃ Crystals". Mater. Lett. 30, 5/6, 385-388
22. W. Que, S. Lim, X. Yao and A.Q. Liu, "Study on Magnesium Diffusion into LiNbO₃ Single Crystal by x-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis, and Scanning Electron Microscopy". J. Mater. Res., 12, 12, 3380-3385, 1997
23. I. W. Kim, B.C. Park, B. M. Jin A.S. Bhalla and J. W. Kim, "Characteristics of MgO-doped LiNbO₃ Crystals". Mater. Lett., 24, 1/2/3, 157-160, 1995.
24. J. B. Thomson, C. Small, P. Lightfoot, P. G. Bruce, "Combined X-Ray and Neutron Powder Diffraction Study of Magnesium-Doped Lithium Niobate". J. Mater. Chem. 5, 7, 1039-1041, 1995.
25. D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomaschke, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton "Magnesium doped lithium niobate for higher optical power applications" Optical Engineering 24, 138-143, 1985
26. B. C. Grabmaier, F. Otto, "Growth and investigation of MgO doped LiNbO₃". J. Of Crystal Growth 79, 982-688, 1986.
27. R. Sommerfeldt, L. Holtmann, E. Krätzig, B. C. Grabmaier "Influence of Mg doping and composition on the light-induced charge transport in LiNbO₃". Phys. Stat. Sol. (a) 106, 89-98, 1988.
28. J. Koppits, O. F. Schirmer, M. Wöhlecke, A. I. Kuznetsov, B. C. Grabmaier, "Threshold effects in LiNbO₃:Mg caused by change of electron lattice coupling" Ferroelectrics 92, 233-241, 1989.
29. W. Rossner, B. C. Grabmaier, W. Wersing, "Dielectric high-temperature behaviour of undoped and MgO-doped LiNbO₃ single crystals" Ferroelectrics 93, 57-65, 1989.
30. B. C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler, "Properties of undoped and MgO-doped LiNbO₃; correlation to the defect structure" J. of Crystal Growth 110, 339-347, 1991.
31. K. Wulf, H. Müller, O. F. Schirmer, B. C. Grabmaier "Ac response of reduced undoped and Mg-doped LiNbO₃" Radiation effects and defects in solids 119-121, 687-692, 1991.
32. A. Kling, D. Kollwe, B. C. Grabmaier "Lattice site investigations for Mg in LiNbO₃ by combined RBS-PIXE-NRA channeling experiments" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B64, 232-236, 1992.
33. N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato, "Defect structure model of MgO-doped LiNbO₃". J. of Solid State Chemistry 118, 148-152, 1995.
34. H. Donnerberg, "Comments on the defect chemistry of magnesium-doped lithium niobate (LiNbO₃)". J. of Solid State Chemistry 123, 208-214, 1996.
35. Ch. Jiaping and W. Lamei. "Study of phase transition in doped LiNbO₃ crystal by optical method" Kobe 1985. Jap J of Appl Phys 24 Supplement 24-2, 248-249, 1985.
36. R. J. Holmes, Y. S. Kim, C. D. Brandle and D. M. Smyth. "Evaluation of crystals of LiNbO₃ doped with MgO or TiO₂ for electrooptic devices". Ferroelectrics 51, 41-45, 1983.
37. L-J. Hu, Y-H. Chang, I-N. Lin, S-L- Tu and S-J. Yang. "Effects of heavy doping of MgO on characteristics of LiNbO₃". Jpn. J. Appl. Phys., 30, 7, 1412-1417, 1991
38. A. Kling, D. Kollwe and B. C. Grabmaier. "Dependence of the ⁷Li(p, α)⁴He minimum yield on the Mg-concentration for proton channeling in LiNbO₃:Mg". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 85, 490-493, 1994.
39. M.E. Villafuerte-Castrejón, R. Valenzuela and A. R. West "Solid Solutions of LiNbO and LiTaO with Mg²⁺ and Ti⁴⁺" Proceedings of the World Congress on High Tech Ceramics, Milán, Italia, Junio 1986.
40. A. R. West, "Mg-Doped lithium niobate: Some comments on stoichiometry, structure and properties". Jpn. J. Appl. Phys., 31, 1492-1425, 1992.
41. Y. Torii, I. T. Sekiya, T. Yamamoto, K. Koyabashi and Y. Abe. "Preparation and properties of LiTaO₃-based solid solutions with cation vacancies". Mat. Res. Bull. 18, 1569-1574, 1983.
42. M. Paul, M. Tabuchi and A. R. West. "Defect Sstructure of Ni, Co-doped LiNbO₃ and LiTaO₃". Chem. Mater. 9, 3206-3214, 1997.
43. M. E. Villafuerte-Castrejón, J. A. Azamar-Barrios and P. Bartolo - Pérez. "A study of the solid solutions of LiNbO₃ and LiTaO₃ with Mn²⁺". J. Solid State Chemistry 140, 168-174, 1998.
44. H. H. Towner, Y. M. Kim and H. S. Story. "EPR studies of crystal field parameters in Fe³⁺: LiNbO₃". J. Chem. Phys. 56, 7, 3676-3679, 1972.
45. J. B. Herrington, B. Dischler and J. Schneider. "An EPR investigation of Fe³⁺ and Mn²⁺ in LiNbO₃". Sol. St. Comm. 10, 509-511, 1972.
46. G. I. Malovichko, V. G. Grachev and S. N. Lukins. "EPR of axial and low symmetry Cr²⁺, Fe³⁺, and Mn²⁺ centers in LiNbO₃". Sov. Phys. Solid State 28 (4) 553-557, 1986.
47. V. G. Grachev, G. I. Malovichko and V. V. Troitskiĭ. "Investigation of the charge compensation mechanisms of Cr²⁺ ions in LiNbO₃ by ESR and ENDOR methods" Sov. Phys Solid State 29 (2) 349-350, 1987.
48. L. Arizmendi and J. M. Cabrera. "Optical absorption, excitation, and emission spectra of Eu³⁺ in LiNbO₃". Phys Rev. B 31, 11, 7138-45, 1984.
49. L. Arizmendi, F. Abella and J. M. Cabrera. "About the Eu³⁺ site in the LiNbO₃ lattice" Ferroelectrics 56, 75-78, 1984.
50. B. Dischler, J. R. Herrington, A. Räuber and J. Schneider. "An EPR study of different Gd³⁺ centers in LiNbO₃". Sol. St. Com. 12, 737-740, 1973.
51. G. I. Malovichko, A. A. Karmazin, I. P. Bykov, V. V. Layuta and V. P. Yarusichev. "Electron spin resonance investigation of the temperature dependence of the axial

- crystal field parameters in Mn^{2+} and Cr^{3+} doped $LiNbO_3$ ” *Sov Phys, Solid State* 25 (12) 2038-2041, 1983.
52. G. I. Malovichko, M. D. Glinchuk, A. A. Karmazin, I. P. Bykov and V. P. Yarunichev. “Electron spin resonance investigation of imperfections in the structure of lithium niobate crystals containing Mn^{2+} and Cr^{3+} impurities” *Sov. Phys. Solid State* 27, (1) 97-100, 1985.
 53. V. G. Grachev and G. I. Malovichko. “Determination of the point symmetry of defects in crystals exhibiting structural phase transitions, using the temperature dependence of the ESR spectra. Impurities in $LiNbO_3$ ” *J Sov. Phys Solid State* 27 (3) 424-426, 1985.
 54. G. I. Malovichko, V. G. Grachev, U. T. Gabrielgan and E. P. Kokanyan. “Widths and intensities of ESR lines of iron group impurities in nonstoichiometric lithium niobate crystals” *Sov. Phys Solid State* 28 (9) 1453-1455, 1986.
 55. G. I. Malovichko and V. G. Grachev. “Use of nuclear quadrupole splitting in determination of positions of iron group impurities in ferroelectric $LiNbO_3$ ” *Sov. Phys Solid. State* 27 (9) 1678-1679, 1985.
 56. A. Garcia-Cabañes, L. Arizmendi, J. M. Cabrera and F. Agulló-Lopez. “New aspects of reduction treatments on Fe-doped $LiNbO_3$ ” *Cryst. Latt Def. and Amorph. Mat* 15, 131-135, 1987.
 57. D. G. Rexford, Y. M. Kim and H. S. Story. “Electron-Spin resonance studies of Cr^{3+} in $LiNbO_3$ ” *J. Chem. Phys* 52, 2. 860-863, 1970.
 58. R. C. Powell and E. E. Freed. “Laser time-resolved studies of exciton migration in doped lithium niobate” *J. Chem Phys* 70 (10) 4681-685, 1979.
 59. H. G. Brittain and W. A. Mc Allister “Luminescence of Eu(III) activated niobates” *Spectrochimica Acta*, 41, 9 1041-1046, 1985.
 60. A. M. Glass. “Optical spectra Cr^{3+} impurity ions in ferroelectric $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ ” *J. of Chem. Phys* 50, 4 1501-1510, 1968.
 61. D. F. Baisa and A. V. Bobyl’. “Optical absorption by multiply charged iron impurity in $LiNbO_3$ crystals” *Sov Phys Solid State* 27 (2). 313-316, 1985.
 62. M. G. Clark, F. J. Di Salvo, A. M. Glass and G. E. Peterson. “Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate” *J. Chem. Phys* 59, 12, 6209-6219, 1973.
 63. L. Hafid, F. M. Michel-Calendini. “On the photorefractive mechanisms in $LiNbO_3$: Fe crystals” *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 97-102, 1987.
 64. B. Dischler, J. R. Herrington, A. Räuber and H. Kurz. “Corelation of the photorefractive sensitivity in doped $LiNbO_3$ with chemically induced changes in the optical absorption spectra” *Sol. St. Comm.* 14, 1233-1236, 1974.
 65. K. Polgar and A. P. Skvortsov. “Stark effect in $f-f$ spectra of $LiNbO_3:Er^{3+}$ ” *Opt. Spectrosc (USSR)* 58, 1 140-141, 1985.
 66. Kh. S. Bagdasarov, N. Ya Bodanov. E. M. Uyukin and M. N. Filippor. “Nature of thermally induced optical damage in lithium niobate crystals doped with rare-earth ions” *Sov. Phys Solid State* 29 (8) 1370-1374, 1987.
 67. J. P. Vitton, A. Ouedraogo and G. Ghanussot. “Excited state dipole moment interactions $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ in the ferroelectric $LiNbO_3$ ” *Ferroelectrics* 29, 91-94, 1980.
 68. F. M. Michel-Calendini, P. Moretti and H. Chermette. “Optical transitions in Cr^{3+} doped $LiNbO_3$ crystals” *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 15, 65-69, 1987.
 69. F. Agulló-López and K. A. Müller. “Superposition-model calculations for Fe^{3+} in $LiNbO_3$ ” *Crist Latt. Def. and Amorph. Mat.* 89-95, 1987.
 70. H. Takei and T. Katsumata “A phase relation between congruently melting $LiNbO_3$ and Fe_2O_3 ” *Mat. Res. Bull* 17, 111-116, 1982.
 71. W. Keune, S. K. Date, I. Dezi and U. Gonser. “Mössbauer effect study of Co^{3+} and Fe^{3+} impurities in ferroelectric $LiNbO_3$ ” *J. Appl. Phys* 46, 9. 3914-3924, 1975.
 72. J. Ravez, G. T. Joo, J. Senegas and J. Hagenmüller. “The ferroelectric non-stoichiometric $LiTaO_3$ phases”. Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroelectricity, Kobe, 1985. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24, Supplement 24-2, 1000-1002, 1985.
 73. B. Elouadi and F.E. Mouahid. “Investigation of ferroelectric transitions in the binary system $LiTaO_3$ and Fe_2O_3 ” *Phase Transitions* 9, 221-224, 1987.
 74. B. Elouadi and F.E. Mouahid. “Effect of iron stoichiometry and ferroelectric properties of lithium metatantalate”. *Mat. Res. Bull* 23, 241-248, 1988.
 75. C-D. Kim, K-S Hong, G-T Joo, “Structure and Properties of $LiTaO_3$ Type Solid Solutions in $Li_2O-Al_2O_3-Ta_2O_5$ Ternary System”. *J. Korean Ceram. Soc.* 33,4, 405-410, 1996
 76. G. T. Joo, J. Ravez and P. Hagenmüller. “Crystallographic and dielectric properties of $LiTaO_3$ -based non-stoichiometric solid solutions substituted by trivalent ions”. *Revue de Chimie minérale*, 22, 18-23, 1985.
 77. M.E.Villafuerte-Castrejón, A. R. West and J. Rubio O. “Optical properties of $Li_{1-x}Nb_{1+x}Eu_xO_3$ solid solution.” *Radiations Effects Defects in Solids* 114, 175-187, 1990.
 78. M.E.Villafuerte-Castrejón, A. R. West, A. Muñoz F and J. Rubio O. “Crystallographic and Optical Properties of $Li_{1-x}Ta_{1+x}Eu_xO_3$ Solid Solutions.” *Radiation Effects and Defects in Solids* 124, 341-347, 1992.
 79. M.E.Villafuerte, V. Sánchez and A. Huanosta. “Estudio de la Relajación Dieléctrica de las Soluciones Sólidas de $LiTaO_3$ y $NaTaO_3$ con Eu^{3+} ”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 30, 5, 382-385, 1991
 80. M. Fukuma, J. Noda and H. Iwasaki. “Optical properties in titanium-diffused $LiNbO_3$ strip waveguides” *J. Appl Phys* 49 (7) 3693-3698, 1978.81. K. Sugii, M. Fukuma and H. Iwasaki. “A study on titanium diffusion into $LiNbO_3$ waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods” *J. Mat. Sc.* 13, 523-533, 1978.
 82. M. Minakata, S. Saito, M. Shibita and S. Miyazawa. “Precise determination of refractive-index changes in Ti-diffused $LiNbO_3$ optical waveguides”. *J. Appl. Phys* 49 (9) 4677-4682, 1978.
 83. M. Minakata, S. Saito and M. Shibata. “Two-dimensional distribution of refractive-index changes in Ti-diffused $LiNbO_3$ strip waveguides”. *J. Appl. Phys.* 50 (5) 3063-3067, 1979.
 84. S. Miyazawa. “Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused $LiNbO_3$ optical waveguide”. *J. Appl. Phys* 50 (7) 4599-4603, 1979.
 85. W. K. Burns, P. H. Klein, E. J. West and L. E. Plew. “Ti diffusion in $Ti:LiNbO_3$ planar and channel optical waveguides”. *J. Appl. Phys* 50 (10) 6175-6182, 1979.
 86. M. N. Armenise, C. Canali, M. de Sario, A. Camera, P. Mazzoldi and G. Celotti. “Characterization of TiO_2 , $LiNb_3O_8$ and $(Ti_{0.65}Nb_{0.35})_2O_2$ compound growth observed during $Ti:LiNbO_3$ optical waveguide fabrication”. *J. Appl. Phys* 54 (11) 6223-6231, 1983.
 87. R. J. Holmes and D. M. Smyth. “Titanium diffusion into $LiNbO_3$ as a function of stoichiometry”. *J. Appl. Phys.* 55 (10) 3531-3534, 1984.
 88. P. Skeath, W. T. Ealm, W. K. Burns, F. A. Stevie and T. H. Briggs. “Concentration dependence of the octahedral Ti^{4+} center in $LiNbO_3$: Its effect on refractive indices” *Phys Rev. Lett.* 59 (17) 1950-1953, 1987.
 89. K. K. Deb. “Investigation of the dielectric and thermal properties of sintered $Li_{1-x}Ta_{1+x}Ti_xO_3$ solid solution ceramics” *J. Mater Res.* 2 (5) 588-594, 1987.
 90. K. Kikuta, Y. Isobe, T. Yogo, S. Ono, and S. Hirano “Orientation Control and Laser-Beam-Assisted Crystallisation of Sol-Gel-Derived, Titanium-Doped $LiNbO_3$ Thin Films”. *J. Am. Cer. Soc.* 79, 9, 2289-2292, 1996
 91. H. Nagata, K. Kiuchi, S. Shimotsu, J. Ogiwara and J. Minowa. “Estimation of direct current bias and drift of $Ti:LiNbO_3$ optical modulators”. *J. Appl. Phys.* 76, 3, 1405-8, 1994.
 92. H. Hayashi, K. Urabe and K. Niihara. “Preparation of stoichiometric crystalline $Li(Nb, Ti)O_3$ solid solutions by sol-gel processing with metal alkoxides”. *Science of Engineering Ceramics. Pt. 2 Proc. 2nd Int. Symp. Osaka,* 161-163, 501-504 Key Engineering Materials (1998).
 93. J. Ravez, R. Von der Mühl, B. Elouadi and M. Zriouil. “Crystallographic and dielectric properties of a new non-stoichiometric phase with a $LiTaO_3$ related structure” *Mat. Res. Bull* 15, 483-487, 1980.
 94. B. Guenais, M. Baudet, M. Minier, M. Le. Cun. *Mat.* “Phase equilibria and Curie temperature in the $LiNbO_3-xTiO_2$ system, investigated by DTA and X-ray diffraction” *Res. Bull* 16, 643-653, 1981.
 95. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmüller. “Variation of the ferroelectric Curie temperature with the non-stoichiometric in $LiTaO_3$ ”. *Ferroelectrics* 38, 793-793, 1981.
 96. M. E. Villafuerte-Castrejón, A. Aragón-Piña, R. Valenzuela and A. R. West. “Compound formation in the system $Li_2O-Nb_2O_5-TiO_2$ ” *J. Sol. St. Chem.* 71, 103-108, 1987.
 97. B. Eluadi and M. Zriouil, “Investigation of the crystal chemical and ferroelectric properties in the vicinity of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ inside the ternary systems $Li_2O-Nb_2O_5-(TiO_2)$ and $Li_2O-Ta_2O_5-(SnO_2)_2$ ”. *J. Sol. St. Chem.* 64, 22-29, 1986.
 98. B. Eluadi and M. Zriouil. “A comparative study of cationic distribution in the systems $Li_{1-x}M'_xO_3$ and $Li_{1-x}M'_xM''_xO_3$ ($M=Nb, M'=Ti; M=Ta, M'=Ti, Zr, Sn$)” *Phase Transitions*, 9, 215-219, 1987.
 99. M.E.Villafuerte-Castrejón, C. Kuhliger, R. Ovando, R. I. Smith and A. R. West. “New Perovskite Phases in the Systems $Li_2O-(Nb_2O_5, Ta_2O_5)-ZrO_2$ ”. *J. Materials Chemistry* 5, 747-750, 1991.
 100. M.E.Villafuerte-Castrejón, J. L. Pineda and A. Huanosta. “Dielectrics Properties of the Solid Solution formed in the System $LiTaO_3-Li_2Mn_4O_9$ ”. *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 293. Solid State Ionics III*, 423-429, G.A. Nazari, J.M. Tarascon, M. Armand, editors. 1993.
 101. R. Garavito, M. E. Villafuerte-Castrejón, R. Valenzuela and A. R. West. “Phase equilibria in the system $Li_2O-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ ”. *Br. Ceram. Trans. J.*, 84, 104-108, 1985.
 102. S. Kawakami, A. T. Suzuki, T. Sekiya, T. Ishikuro, M. Masuda and Y. Torii “Structural and dielectric properties in the system $LiTaO_3-WO_3$ ”. *Mat. Res. Bull* 20, 1435-1440, 1985.
 103. G. T. Joo, J. Ravez and P. Hagenmüller. “Some new non-stoichiometric ferroelectric phases with composition close to $LiTaO_3$ in the ternary system $Li_2O-Ta_2O_5-(WO_3)_2$ ”. *Ferroelectrics Letters* 4, 73-99, 1985.
 104. B. Elouadi and E. Lotfi. “Investigation of nonstoichiometry and ferroelectric properties in the ternary system $Li_2O-Ta_2O_5-(WO_3)_2$ at 1250°C under atmospheric pressure”. *J. Sol. St. Chem.* 67, 308-315, 1987.
 105. M. Wiegel, M. H. J. Emond, T. H. M. De Bruin and G. Blasse. “Nonlinear Optical Properties and Luminescence of Solid Solutions of $Li_{1-x}(Nb,Ta)_{1+x}W_3O_{12}$ ”. *Chem. Mater.* 6, 973-976, 1994.
 106. C. D. E. Lakeman, Y. Xia, J-H. Kim, X. Wu, H. G. Eckert and F. F. Lange. “Epitaxial films of $Li_{1-x}Nb_{1+x}W_3O_{12}$ ”. *J. Mater. Res.* , 13, 6, 1596-1606, 1998.
 107. R. D. Shannon and C. T. Prewitt. “Effective ionic radii in oxides and fluorides”. *Acta Cryst.* B25, 925-946, 1969.
 108. A. R. West. “Solid State Chemistry and its Applications” Ed. Wiley & Sons, 1984.
 109. A.R. West, “Phase Diagrams of Inorganic Materials: Applications to Complex Solid-Solutions Systems, Site Substitutions and Stoichiometry-Property Correlations”. *J. Mater. Chem.*, 3, (5) 433-440, 1992.

Recibido: 02.06.00

Aceptado: 21.01.02