

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
28 de enero de 2010 (28.01.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/010209 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 35/495 (2006.01) **H01L 41/187** (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/000377

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de julio de 2009 (17.07.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200802216 24 de julio de 2008 (24.07.2008) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Avenida Séneca, 2, E-28040 Madrid (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **TOTTES PARDO, Almudena** [ES/ES]; Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **GARCÍA GONZÁLEZ, Esther** [ES/ES]; Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **JIMÉNEZ RIOBOO, Ricardo** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **GONZÁLEZ CLABET, Jose María** [ES/ES]; Facultad de Químicas,

Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR MODULATING THE ELECTRICAL PROPERTIES OF SODIUM-NIOBATE-DERIVED OXIDES WITH A PEROVSKITE-TYPE STRUCTURE THROUGH THE CREATION OF CATION VACANCIES

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA MODULAR LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE ÓXIDOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DERIVADOS DEL NIOBATO DE SODIO MEDIANTE LA CREACIÓN DE VACANTES CATIONICAS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the controlled modification of the electrical properties of NaNbO_3 oxide through the creation of cation vacancies in subnetwork A of the perovskite-type structure. The gradual introduction of vacancies into subnetwork A by means of doping with an alkaline-earth ion, e.g. Sr^{2+} , or with a rare-earth ion, e.g. La^{3+} , enables the stabilisation of a ferroelectric material and continuous conversion from ferroelectric to ferroelectric relaxor behaviour characteristic of lead-free perovskite-type solid solutions. The invention relates to a method for obtaining oxides which, depending on the properties thereof, can be used in electronic devices and as piezoelectric and pyroelectric materials in sensors and actuators.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para modificar controladamente las propiedades eléctricas del óxido NaNbO_3 mediante la creación de vacantes catiónicas en la subred A de la estructura tipo perovskita. La introducción progresiva de vacantes en la subred A al dopar con un ion alcalinotérreo como por ejemplo Sr^{2+} o con un ion de tierra rara como por ejemplo La^{3+} permite la estabilización de un material ferroeléctrico, y el cambio continuo de comportamiento ferroeléctrico a ferroeléctrico-relaxor característico de las disoluciones sólidas tipo perovskita sin plomo. La presente invención incluye el procedimiento para la obtención de los óxidos que, en función de sus propiedades, pueden ser usados en dispositivos electrónicos como materiales piezoeléctricos y piroeléctricos en sensores y actuadores.

WO 2010/010209 A1

TÍTULO

Procedimiento para modular las propiedades eléctricas de óxidos con estructura tipo perovskita derivados del niobato de sodio mediante la creación de vacantes catiónicas.

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

Esta invención se enmarca, de manera general, en el sector de los Materiales Dieléctricos y Materiales Ferroeléctricos, y en particular se refiere a un método para modificar de forma controlada las propiedades funcionales de materiales polares pertenecientes a disoluciones sólidas derivadas de la perovskita niobato de sodio.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En el estudio y optimización de las propiedades de perovskitas cerámicas ferroeléctricas ha destacado en los últimos años el esfuerzo realizado para diseñar nuevos materiales sin plomo. Así, las perovskitas ABO_3 derivadas de $BaTiO_3$ y $NaNbO_3$ han sido los materiales prototipo generalmente elegidos para este propósito. La influencia de defectos puntuales en las transiciones de fase en perovskitas con propiedades ferroeléctricas ha sido 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 $BaTiO_3$ y $NaNbO_3$ 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. Numerosas composiciones derivadas del óxido ferroeléctrico $BaTiO_3$ por sustituciones homovalentes como $Ba(Ti_{1-x}M_x)O_3$ y $Ba_{1-x}Ca_x(Ti_{1-x}M_x)O_3$ (J. Ravez et al., J. Korean Phys. Soc.32, S955 (1998); Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34, 1199 (1997)) o heterovalentes ($Ba_{1-x}K_{x/2}La_{x/2}TiO_3$, $Ba_{1-x}A_{2x/3}\square_{x/3}TiO_3$ A= La, Bi, $Ba_{1-x}\square_{x/2}(Ti_{1-x}M_x)O_3$ M= Nb, Ta, $Ba_{1-x}A_x(Ti_{1-x}M_x)O_3$ A= Na, K, M= Nb, Ta, $Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$, $Ba_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_3$) (J. Ravez et al., Solid State Sci. 2, 525 (2000); Phys. status solidi a 178, 260 (2000); J. Solid State Chem. 162, 260 (2001); H. Khemaken et al., J. Phys.: Condens. Matter. 12,

15

20

25

30

5951 (2000)) han sido estudiadas. Estos materiales exhiben propiedades de ferroeléctrico clásico o de ferroeléctrico-relaxor en función de la composición. El cambio continuo de comportamiento ferroeléctrico a ferroeléctrico-relaxor es un rasgo diferenciador de las disoluciones sólidas tipo perovskita sin plomo (A. Simon et al., J. Phys.:Condens. Matter 16 (2004) 963), mientras que en las perovskitas de plomo sólo composiciones bien definidas conducen a comportamiento ferroeléctrico-relaxor. Este cambio continuo se ha investigado en disoluciones sólidas derivadas del BaTiO_3 , tanto en sustituciones que dan lugar a composiciones estequiométricas como no estequiométricas. La baja temperatura de transición ferro-paraeléctrica en este sistema añadido a sus bajas propiedades piezoeléctricas, hacen que las aplicaciones más habituales de estos materiales sean las relacionadas con su constante dieléctrica, es decir, para condensadores (a modo de ejemplo, ver los inventos descritos en las patentes más recientes US2007253145, JP2007165854, EP1897103 (2008/03/12) y WO2008018994).

La relativamente alta temperatura de transición ferro-paraeléctrica, las buenas propiedades piezoeléctricas y el descubrimiento de comportamiento ferroeléctrico-relaxor en disoluciones sólidas derivadas del niobato de sodio (I.P. Raevsky et al., J. Phys. Chem. Solids 63, 1939 (2002); Ferroelectrics 299, 95 (2004)), ha dado un fuerte impulso al estudio de nuevas composiciones basadas en NaNbO_3 . El niobato de sodio 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 ($T_c=366^\circ \text{C}$), 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 (R. Jiménez et al., J. Phys.: Condens. Matter 16, 7493 (2004); M. P.Ivliev et al., Phys. Solid State 45, 1984 (2003)), interesante para el desarrollo de dispositivos piezoeléctricos de alta temperatura.

Pero además de la inclusión de impurezas mediante sustitución isovalente con dopantes que modifiquen las propiedades de los cristales cerca de las transiciones de fase, también se han efectuado sustituciones que inducen la desviación controlada de la estequiometría. En los óxidos $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ (O.A. Zhelnova et al., Ferroelectrics

Letters 11 57 (1990)) y NaNbO_{3-x} (A. Molak, Solid State Commun. 62, 413 (1987)), se examina la influencia de la reducción de los iones Nb(V) y la formación de vacantes oxígeno en la conductividad electrónica del NaNbO_3 . Se analiza, además, su efecto sobre la variación en la temperatura del máximo de la permitividad, sin
5 observar modificación en el carácter antiferroeléctrico del niobato de sodio.

En realidad, la mayor parte de los trabajos más recientes realizados sobre materiales derivados del NaNbO_3 , han tenido como objetivo principal obtener nuevos materiales ferroeléctrico-relaxores. Los estudios dieléctricos (S.I. Raevskaya et al.; Ferroelectrics 340, 107 (2006)) se han centrado en diferentes composiciones
10 cerámicas pertenecientes a los sistemas $\text{NaNbO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$. La adición de LiNbO_3 a estas composiciones aumenta la dependencia del máximo de la permitividad con la frecuencia realzando la característica relaxora. El sistema Na-Sr lleva asociada la formación de una concentración progresiva de vacantes A, a medida que aumenta el contenido de estroncio. Este sistema fue previamente estudiado por
15 Mori (D. Mori et al.; Mat. Res. Bull. 8, 1089, (1973)) que estableció la formación de dos disoluciones sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ para los intervalos $(0 \leq x \leq 0.03)$ y $(0.14 \leq x \leq 0.5)$, coexistiendo ambas en el margen de composición intermedio. Esta discontinuidad se extiende a las propiedades, atribuyendo a la primera comportamiento antiferroeléctrico y ferroeléctrico a la segunda. Sin embargo, no se
20 asigna papel alguno a la concentración creciente de vacantes A generadas al introducir estroncio, ni a su influencia en la modificación de las propiedades ferroeléctricas.

De forma análoga, la creación de vacantes A en el óxido NaNbO_3 se ha llevado a cabo mediante la sustitución progresiva de sodio por lantano donde los óxidos de fórmula general $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$ $(0 \leq x \leq 1)$ presentan alta permitividad y bajas
25 pérdidas dieléctricas (D.O. Mishchuk et al.; Inorg. Mater., 40,1324, (2004)). Este estudio, sin embargo, no describe el comportamiento eléctrico de los materiales ni la influencia en el mismo de la concentración creciente de vacantes A. Por lo tanto, hasta el momento, el estudio de la influencia de la creación de vacantes catiónicas A en la variación del comportamiento eléctrico del óxido NaNbO_3 no tiene precedentes, ni
30 como invención recogida en forma de patente ni como referencia bibliográfica.

En la presente invención se ha encontrado una forma de variar de manera controlada las propiedades dieléctricas de las disoluciones sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ $(0 \leq$

$x \leq 0.4$) y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$. ($0 \leq x \leq 1$), correlacionando las propiedades dieléctricas con la composición de la subred A. La introducción progresiva de vacantes en la subred A al dopar con Sr^{2+} o La^{3+} permite la estabilización de la fase ferroeléctrica, y el cambio continuo de comportamiento ferroeléctrico a ferroeléctrico-relaxor característico de las disoluciones sólidas tipo perovskita sin plomo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención relata cómo variar de manera controlada las propiedades eléctricas mediante la creación de vacantes catiónicas en la subred A, en materiales cerámicos ferroeléctricos con estructura tipo perovskita ABO_3 derivados del niobato de sodio.

El procedimiento de dopaje objeto de la presente invención ha sido la sustitución del ión alcalino monovalente $A = \text{Na}^+$ por el ión alcalinotérreo divalente $A = \text{Sr}^{2+}$ en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.4$ del óxido $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ o por el ión de tierra rara trivalente La^{3+} del óxido $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\square_{x/2}\text{NbO}_3$. con $0 \leq x \leq 1$ ($\square =$ vacante). La sustitución gradual del sodio por estroncio o lantano permite la estabilización de fases con las composiciones generales mostradas, en las que el estado de oxidación del Nb(V) permanece invariable, a expensas de la formación de una concentración variable de vacantes catiónicas en la subred A.

En el caso concreto del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$, la generación progresiva de vacantes catiónicas provoca la estabilización, a temperatura ambiente, de un material ferroeléctrico (10% posiciones vacantes), de un ferroeléctrico tipo relaxor (15 % posiciones vacantes) y finalmente de un paraeléctrico (20 % posiciones vacantes).

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente correspondientes a los materiales de la serie $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$). Los índices de Miller asignados corresponden a la celda ortorrómbica descrita para la fase ferroeléctrica del niobato de sodio (Shuvaeva, V.A. et al. Ferroelectrics 141, 307 (1993)).

Figura 2. Variación de la parte real de la constante dieléctrica (K') en función de la temperatura a diferentes frecuencias para las muestras $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

Figura 3. Variación de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (K'') en función de la temperatura a diferentes frecuencias para las muestras $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

Figura 4. Ciclos de histéresis de las muestras $x = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 recogidos a $150, 125, 20$ y -123°C , respectivamente.

10 MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Se detalla el método de síntesis seguido para la obtención de los materiales.

Como reactivos de partida se han empleado Na_2CO_3 , SrCO_3 , La_2O_3 y Nb_2O_5 en cantidades adecuadas para obtener los óxidos de composición $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$, con $0 \leq x \leq 1$. Se prepara 1 g de cada material a partir de las cantidades estequiométricas necesarias. Los reactivos se homogenizan hasta obtener una mezcla uniforme en un mortero de ágata.

Los tratamientos térmicos de síntesis se realizan al aire en crisoles de platino, según la siguiente secuencia de reacción: un primer tratamiento a 900°C durante 24 h. A continuación, se realizan tratamientos a 1200°C (sistema Na-Sr-Nb-O) o 1100°C (sistema Na-La-Nb-O) con moliendas intermedias hasta completar un total de 96 h de tratamiento térmico en el primer caso y de 72 h en el segundo. Al final del proceso, las muestras se enfrían hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1°C/min .

El análisis por difracción de rayos X de polvo de los materiales obtenidos, muestra que son puros en todo el intervalo de composición (Ver figura 1 para los óxidos $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$). El análisis químico realizado (Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), dispersión de longitudes de onda de rayos X) indica que la composición de las cerámicas resultantes está de acuerdo con la composición nominal de las mismas, dentro del error experimental.

Una vez obtenidos los materiales, es necesario, para la medida de las propiedades eléctricas, su preparación en forma de pastilla con un espesor entre 0.5 y 1 mm. Estas pastillas se obtienen por prensado en frío en un troquel de acero de 13 mm de diámetro conectado a una bomba de vacío para optimizar la compactación, con

una presión aplicada de 10 Ton/cm². Las pastillas obtenidas se tratan durante 8 h al aire a 1200° C (sistema Na-Sr-Nb-O) o a 1100° C (sistema Na-La-Nb-O), y se enfrían hasta temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 1° C/min. Las pastillas sinterizadas son sometidas a un tratamiento de pulido hasta conseguir un acabado especular. Posteriormente, sobre las superficies pulidas se deposita pintura de Au (Dupont QG150) la cual se deja secar a temperatura ambiente durante 5 h, a 150° C durante 5 h y finalmente se sinteriza en un horno tubular en aire a 850° C 30 min con rampas de subida y bajada de la temperatura de 5° min⁻¹.

La medida de la evolución de la permitividad de las muestras en función de la frecuencia y de la temperatura se realizó empleando un LCR de precisión HP 4284 A acoplado a un criostato JANIS VPF 700 con un rango accesible de temperatura entre 76-700 K. Se emplearon nueve frecuencias entre 100Hz y 1MHz siendo la pendiente de calentamiento / enfriamiento de 1.5 K min⁻¹, realizada empleando un controlador de temperatura Lake Shore 331.

Los ciclos de histéresis de la polarización ferroeléctrica se realizaron empleando la técnica de masa virtual. El montaje experimental consta del generador de funciones HP 3325B acoplado a un amplificador bipolar de alto voltaje TREK 10/40 A, lo que permite llegar a voltajes aplicados de hasta 10 kV y frecuencias de excitación de hasta 1 kHz. El voltaje amplificado se aplica a la muestra montada en el criostato JANIS VPF 700 lo que permite el control de la temperatura durante la medida. La corriente de polarización producida por la excitación en la muestra es recogida en un sistema integrador de masa virtual desarrollado en el ICM-MSIC. Debido a la relativamente lenta cinética de conmutación de los dominios ferroeléctricos cuando implica relajaciones mecánicas en el interior de la muestra, la frecuencia de excitación empleada en el trazado de los ciclos de histéresis fue de 0.1 Hz.

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo, el cual no es limitativo de su alcance.

Ejemplo 1.

A modo de ejemplo, vamos a describir a continuación la variación de las propiedades eléctricas generada por efecto de la introducción de vacantes catiónicas A en el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$.

5

- Para la composición $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$ se observa un aumento de la estabilidad de la fase ferroeléctrica a temperatura ambiente, respecto del material sin dopar. Este material presenta una polarización remanente de $13.3 \mu\text{C cm}^{-2}$ con un campo coercitivo de 18 kV cm^{-1} a 150°C (Ver figuras 2-4). El carácter ferroeléctrico después de polarización, con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente ($T_c = 254^\circ \text{C}$) de este material, permite su aplicación como material piezoeléctrico en sensores y actuadores. (Y. Saito, H. Takao, R. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura Nature. 432, 84-87 (2004)).

15

- La presencia de un 10% de vacantes A en $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$ genera un material ferroeléctrico con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente. La polarización remanente a 125°C es de $12 \mu\text{C cm}^{-2}$ con un campo coercitivo de 9 kV.cm^{-1} (Ver figuras 2-4). El carácter ferroeléctrico con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente ($T_c = 175^\circ \text{C}$) de este material añadido a su transición ferro-paraeléctrica difusa, permite su aplicación como material piroeléctrico en sensores de radiación infrarroja a temperatura ambiente (R. W. Whatmore, A. Patel, N. M. Sorrocks, F. W. Aiger. Ferroelectrics 104, 269-283 (1990)).

25

- El material presenta comportamiento ferroeléctrico tipo relaxor cuando la concentración de vacantes alcanza el 15% de las posiciones A en $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ (Ver figuras 2-4). La aparición del carácter relaxor suele estar relacionado con un aumento de las propiedades de electrostricción lo que hace que esta composición tenga potencial uso como actuador. (A. Chen, Y. Zhi. Advanced Materials 18, 103-106 (2006)).

30

- En la composición $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$ con un 20% de vacantes, el máximo de permitividad se desplaza a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. La relajación del máximo no presenta el comportamiento Volguel-Fulcher habitual en ferroeléctricos relaxores. (Ver figuras 2-4). El carácter paraeléctrico a temperatura ambiente de esta composición añadido a la alta difusividad de la transición apuntan a un comportamiento dieléctrico no lineal (varactor) de esta composición a temperatura ambiente, con potencial aplicación en sistemas sintonizables de alta frecuencia. (A. Kozyrev, A. Ivanov, T. Samoilova, O. Soldatenkov, K. Astafiev, L. Sengupta. J. Appl. Phys. 88, 5334 (2000)).

La evolución de K' en función de la temperatura para los óxidos $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) muestra que la introducción progresiva de vacantes catiónicas A permite disminuir la temperatura de Curie desde $T = 360^\circ \text{C}$ ($x=0$) hasta $T = -25^\circ \text{C}$ ($x=0.4$) (ver figura 2).

El estudio microestructural llevado a cabo por microscopia electrónica de transmisión revela una disminución progresiva del tamaño de dominio coherente de la fase ferroeléctrica con la concentración de vacantes, lo que está de acuerdo con la evolución de las propiedades observadas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para modificar de forma controlada las propiedades eléctricas del óxido NaNbO_3 caracterizado por la creación progresiva de vacantes catiónicas en la subred A de la estructura tipo perovskita a través de la sustitución parcial de los iones Na^+ por iones alcalinotérreos AT^{2+} y/o lantánidos Ln^{3+} donde $\text{AT}=\text{Sr}$ y $\text{Ln}=\text{La}$.
2. Procedimiento para modificar de forma controlada las propiedades eléctricas del óxido NaNbO_3 , según reivindicación 1, donde se obtienen óxidos mixtos sustituidos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$ siguiendo las siguientes etapas:
 - Preparación de una mezcla con proporciones estequiométricas de SrCO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 y Na_2CO_3 apropiadas para obtener óxidos con composiciones $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$.
 - Los materiales se mezclan en un mortero de ágata o similar y se comprimen en forma de pastilla cilíndrica a una presión de 10 Ton.cm^{-2} .
 - La pastilla resultante se somete a tratamiento térmico a 1200°C (sistema Na-Sr-Nb-O) o a 1100°C (sistema Na-La-Nb-O) durante 8 h al aire, y se enfría hasta temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de $1^\circ \text{C.min}^{-1}$.
3. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$ obtenibles por el procedimiento según reivindicaciones 1 y 2.
4. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$, según reivindicación 3, caracterizados por provocar una disminución de la temperatura de Curie desde $T = 360^\circ \text{C}$ ($x=0$) hasta $T = -25^\circ \text{C}$ ($x=0.4$).

- 5 5. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$, según reivindicaciones 3 y 4, caracterizados porque contienen menos de un 10% de vacantes catiónicas en la subred A de la perovskita mediante la sustitución de sodio por estroncio lo cual aumenta la estabilidad de la fase ferroeléctrica de NaNbO_3 hasta una temperatura de 525 K.
- 10 6. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$, según reivindicaciones 3 y 4, caracterizados porque contienen un 10% de vacantes catiónicas en la subred A de la perovskita creadas mediante la sustitución de sodio por estroncio, haciendo estable a temperatura ambiente la fase ferroeléctrica del NaNbO_3 .
- 15 7. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$, según reivindicaciones 3 y 4, caracterizados porque contienen entre más de un 10 y hasta un 15% de vacantes catiónicas en la subred A de la perovskita creadas mediante la sustitución de sodio por estroncio, lo cual provoca la estabilización a Ta de una fase tipo ferroeléctrico-relaxor.
- 20 8. Óxidos mixtos, según reivindicaciones 3 y 4, caracterizados porque contienen entre más de un 15% y hasta un 20% de vacantes catiónicas en la subred A de la perovskita mediante la sustitución de sodio por estroncio, lo cual provoca la estabilización a temperatura ambiente de una fase paraeléctrica.
- 25 9. Uso de los óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$, según, reivindicación 5, como material piezoeléctrico en sensores y actuadores.
- 10 10. Uso de los óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$, según reivindicación 6, como material piroeléctrico en sensores de radiación infrarroja a temperatura ambiente.
- 30 11. Uso de los óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$, según reivindicación 7, como actuador.

12. Uso de los óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$, según reivindicación 8, en sistemas sintonizables de alta frecuencia.

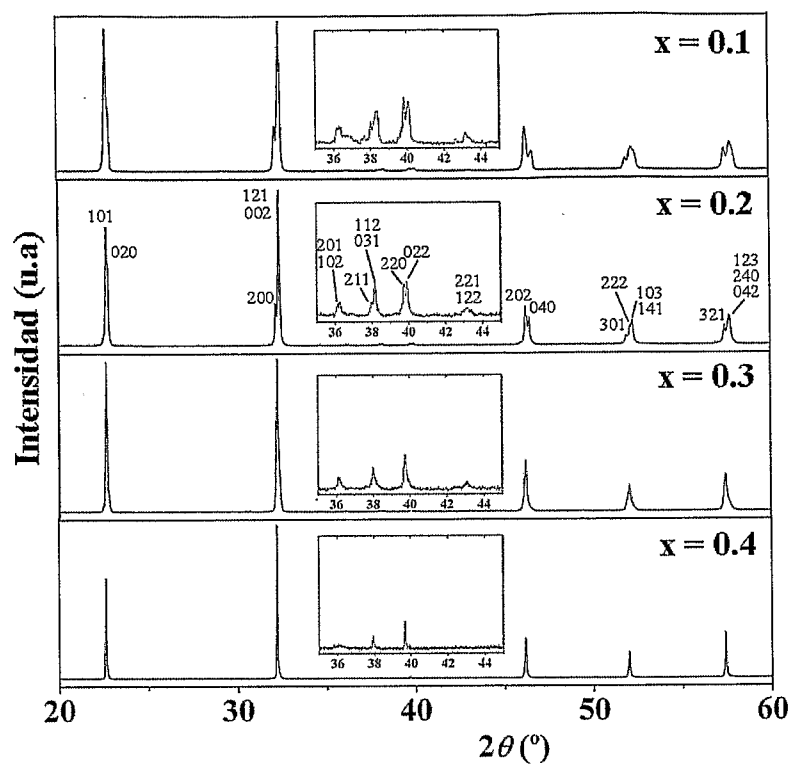


Figura 1.

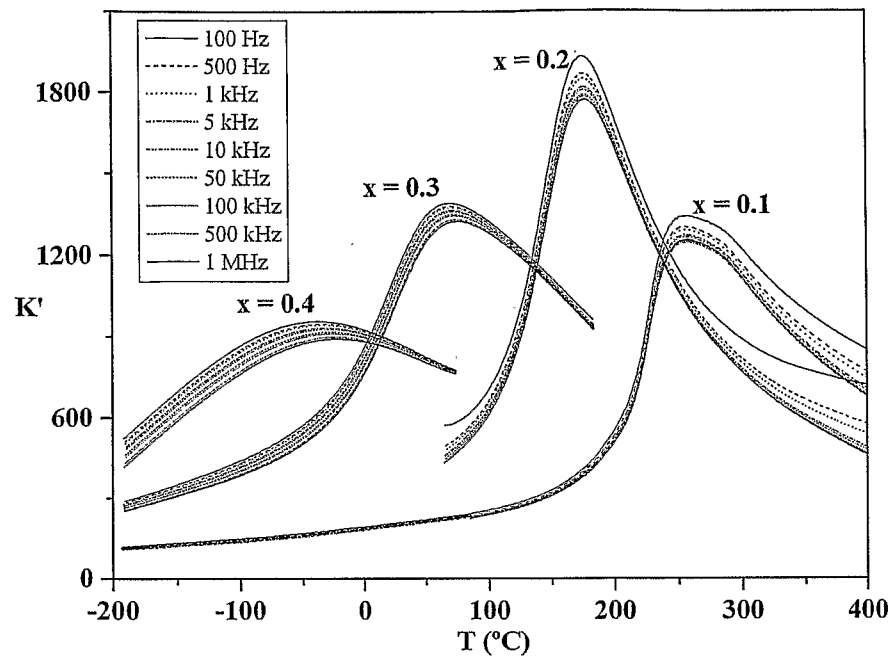


Figura 2.

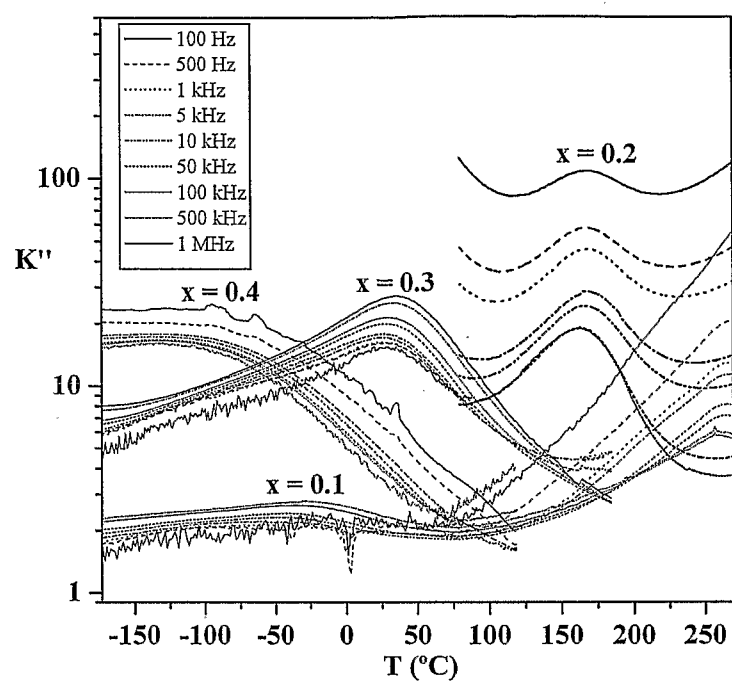


Figura 3.

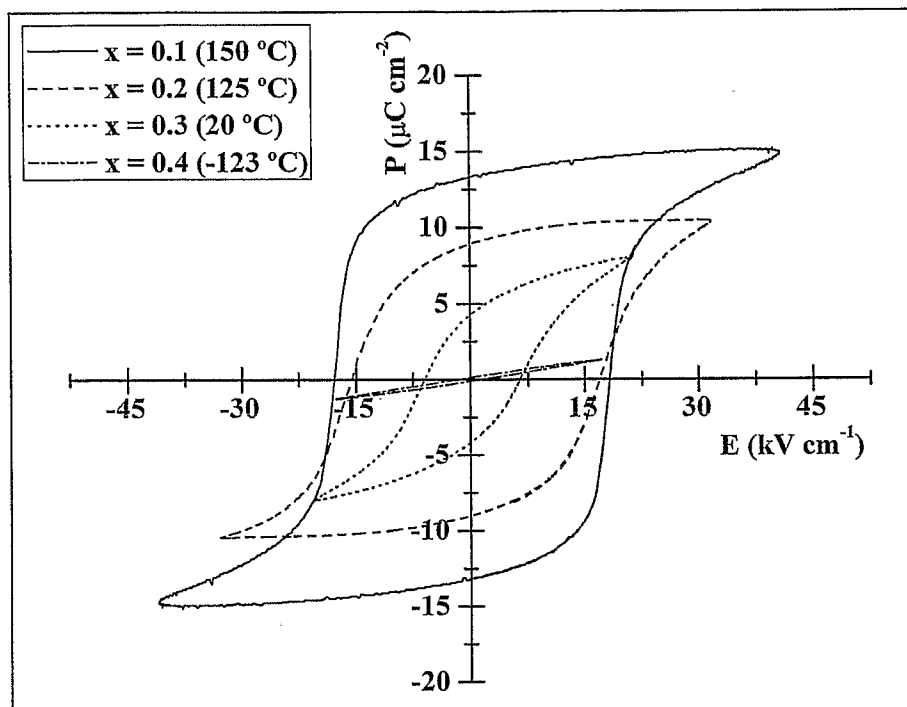


Figura 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/000377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, C01G, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,NPL,XPESP,CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BELOUS, A., et al., Effect of vacancies on the structural and relaxor properties of (Sr,Ba,Na)Nb ₂ O ₆ , J.Appl. Phys., 2007, Vol. 102, 014111.	1-3
A	MISHCHUK, D.O., et al., Structural and dielectric properties of solid solutions of sodium niobate in lanthanum and neodymium niobates, Inorganic Materials, 2004, Vol.40, pgs. 1508-1514.	1-3
A	ELLIS, B., et al., Conduction mechanism in polycrystalline Na _{1-x} Sr _x NbO ₃ niobium bronzes, Solid State Communications, 1984, Vol.51, pgs. 913-917.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15.December.2009 (15.12.2009)

Date of mailing of the international search report

(17/12/2009)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. García Poza

Telephone No. +34 91 349 55 68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/000377

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/495 (2006.01)

C01G 33/00 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/000377

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, C01G, H01L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, NPL, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	BELOUS, A., et al., Effect of vacancies on the structural and relaxor properties of (Sr,Ba,Na)Nb2O6, J.Appl. Phys., 2007, Vol. 102, 014111.	1-3
A	MISHCHUK, D.O., et al., Structural and dielectric properties of solid solutions of sodium niobate in lanthanum and neodymium niobates, Inorganic Materials, 2004, Vol.40, pgs. 1508-1514.	1-3
A	ELLIS, B., et al., Conduction mechanism in polycrystalline Na1-xSrxNbO3 niobium bronzes, Solid State Communications, 1984, Vol.51, pgs. 913-917.	1-12

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

15.Diciembre.2009 (15.12.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

17 de Diciembre de 2009 (17/12/2009)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. García Poza

N° de teléfono +34 91 349 55 68

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 35/495 (2006.01)

C01G 33/00 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)