



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 332 083**

② Número de solicitud: 200802216

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/495 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)
H01L 41/187 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **24.07.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
25.01.2010

⑦ Solicitante/s: **Universidad Complutense de Madrid
Avda. Séneca, 2
28040 Madrid, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑧ Inventor/es: **García González, Esther;
Jiménez Rioboo, Ricardo;
González Calbet, José María y
Torres Pardo, Almudena**

⑩ Agente: **No consta**

⑮ Título: **Procedimiento para modular las propiedades eléctricas de óxidos con estructura tipo perovskita derivados del niobato de sodio mediante la creación de vacantes catiónicas.**

⑯ Resumen:

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

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 ión alcalinotérreo como por ejemplo Sr_{2+} o con un ión 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.

ES 2 332 083 A1

DESCRIPCIÓN

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 ABO₃ derivadas de BaTiO₃ y NaNbO₃ 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 BaTiO₃ y NaNbO₃ 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 BaTiO₃ por sustituciones homovalentes como Ba(Ti_{1-x}M_x)O₃ y Ba_{1-x}Ca_x(Ti_{1-x}M_x)O₃ (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}TiO₃, Ba_{1-x}A_{2x/3}□_{x/3}TiO₃ A= La, Bi, Ba_{1-x}□_{x/2}(Ti_{1-x}M_x)O₃ M= Nb, Ta, Ba_{1-x}A_x(Ti_{1-x}M_x)O₃ 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)O₃) (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, 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 un comportamiento ferroeléctrico-relaxor. Este cambio continuo se ha investigado en disoluciones sólidas derivadas del BaTiO₃, 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).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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 NaNbO₃. 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 NaNbO₃ es antiferroeléctrico a temperatura ambiente (T_c=366°C), es transformable en ferroeléctrico estable por polarización en caliente y mediante la formación de disoluciones sólidas. Entre ellas las del tipo NaNbO_{3-x}-ABO₃ (ABO₃ = LiNbO₃, KNbO₃) 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 Na_{1-x}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 NaNbO₃. Se analiza, además, su efecto sobre la variación en la temperatura del máximo de la permitividad, sin 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 NaNbO₃, 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 cerámicas pertenecientes a los sistemas NaNbO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ y NaNbO₃-Sr_{0.5}NbO₃. La adición de LiNbO₃ 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 Mori (D. Mori *et al.*; Mat. Res. Bull. 8, 1089, (1973)) que estableció la formación de dos disoluciones sólidas Na_{1-x}Sr_{x/2}NbO₃ para los intervalos (0 ≤ x ≤ 0.03) y (0.14 ≤ x ≤ 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 asigna

60

65

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 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 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 invención

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 $\text{A} = \text{Na}^+$ por el ión alcalinotérreo divalente $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$ en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.4$ del óxido $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ o por el ión de tierra rara trivalente La^{3+} del óxido $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$. 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.

Modo de realización de la invención

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 $0 \leq x \leq 0.4$. 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 molindas 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 $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

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.

ES 2 332 083 A1

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 100 Hz y 1 MHz 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 ICMM-CSIC. 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 NaNbO₃-SrNb₂O₆.

- Para la composición Na_{0,9}Sr_{0,05}NbO₃ 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 μC 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°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)).
- La presencia de un 10% de vacantes A en Na_{0,8}Sr_{0,1}NbO₃ genera un material ferroeléctrico con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente. La polarización remanente a 125°C es de 12 μC 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°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)).
- El material presenta comportamiento ferroeléctrico tipo relaxor cuando la concentración de vacantes alcanza el 15% de las posiciones A en Na_{0,7}Sr_{0,15}NbO₃ (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)).
- En la composición Na_{0,6}Sr_{0,2}NbO₃ 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. Kozyvev, 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 Na_{1-x}(Sr_{x/2}NbO₃) (0.1 ≤ x ≤ 0.4) muestra que la introducción progresiva de vacantes catiónicas A permite disminuir la temperatura de Curie desde T = 360°C (x=0) hasta T = -25°C (x=0.4) (ver figura 2).

El estudio microestructural llevado a cabo por microscopía 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

- 5 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 $\text{Ln}=\text{La}$.
- 10 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 $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$ siguiendo las siguientes etapas:
- 15 • 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 $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$.
 - 20 • 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°C.min^{-1} .
- 25 3. Óxidos mixtos de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ y $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{NbO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$ obtenibles por el procedimiento según reivindicaciones 1 y 2.
- 30 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 $T = -25^\circ\text{C}$ ($x=0.4$).
- 35 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.
- 40 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 .
- 45 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 T_a de una fase tipo ferroeléctrico-relaxor.
- 50 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.
- 55 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. 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.
- 60 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.
- 65 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.

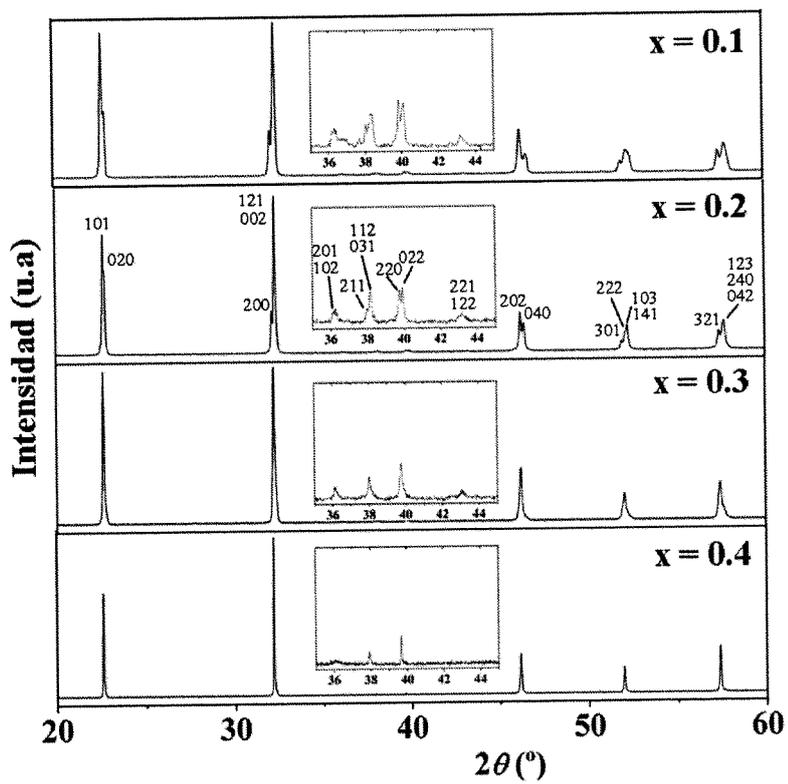


Figura 1.

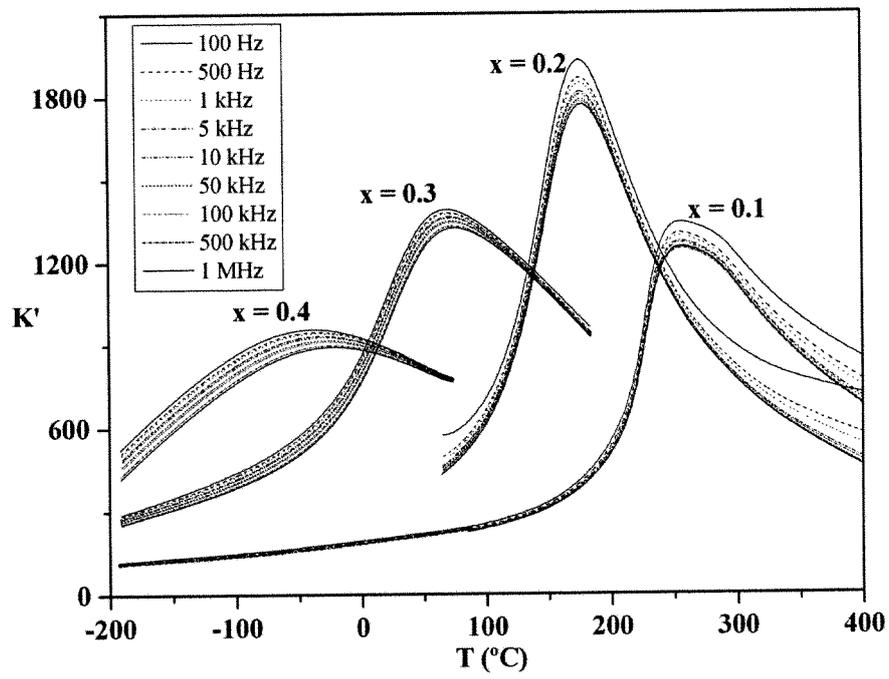


Figura 2.

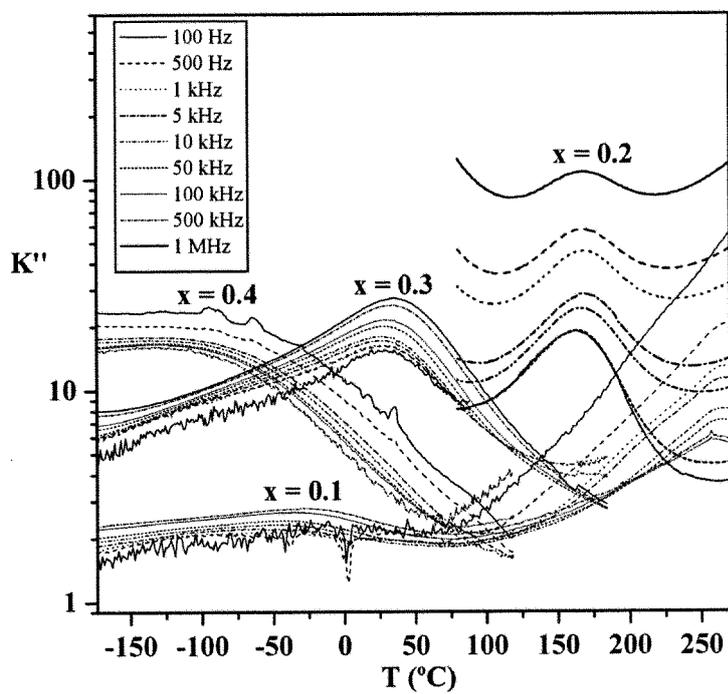


Figura 3.

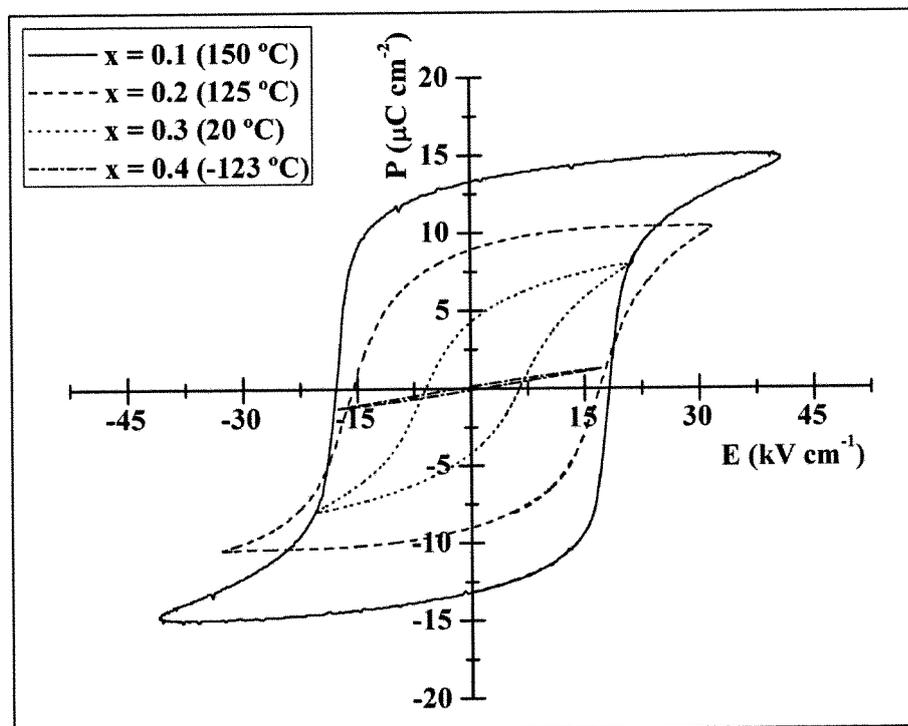


Figura 4.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 332 083

② Nº de solicitud: 200802216

③ Fecha de presentación de la solicitud: 24.07.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
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.	1-12
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.	1-12
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

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

16.01.2010

Examinador

M. García Poza

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 35/495 (2006.01)

C01G 33/00 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)

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

C04B, C01G, H01L

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

INVENES, EPODOC, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.01.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	BELOUS, J.Appl.Phys.	2007
D02	MISHCHUK, Inorganic Materials.	2004
D03	ELLIS, Solid State Communications.	1984

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para modificar las propiedades eléctricas del NaNbO_3 , los óxidos de NaNbO_3 , donde el Na ha sido parcialmente sustituido por Sr o por La, y sus usos como material piezoeléctrico o piroeléctrico.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

El documento D01 divulga el óxido $\text{Sr}_{0,6-x}\text{Ba}_{0,4}\text{Na}_2\text{xNb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0,3$) que se prepara a partir de Nb_2O_5 , SrCO_3 , Na_2CO_3 y BaCO_3 , mezclando y sinterizando a temperaturas de 1100-1200°C.

El documento D02 divulga el óxido $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_3\text{xNb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0,24$) que se prepara a partir de Nb_2O_5 , Na_2CO_3 y La_2O_3 , mezclando y sinterizando a temperaturas de 1100-1200°C.

El documento D03 divulga el óxido $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento para preparar el óxido $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x/2\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) o el óxido $\text{Na}_{1-x}\text{La}_x/3\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), ni dichos óxidos. Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 12 es nuevo.

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

El documento D01 estudia el efecto de la disminución de las vacantes existentes en el óxido $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ por la incorporación de Na y su efecto en las propiedades dieléctricas del material, concretamente el material deja de ser un material ferroeléctrico-relaxor con la adición de Na en el rango indicado. La explicación es que en una sustitución parcial aliovalente de los iones de Sr por iones de Na, debido a la condición de electroneutralidad, se requiere la sustitución de un ion de Sr por dos iones de Na por lo que se reduce la concentración de vacantes.

El documento D02 estudia el efecto de la disminución de las vacantes existentes en el óxido $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_3\text{xNb}_2\text{O}_6$ por la incorporación de Na y su efecto en las propiedades dieléctricas del material. En este caso se sustituye cada ion de La por tres de Na. Así, la permitividad dieléctrica, aumenta ligeramente con el contenido de Na, debido a la reducción de la concentración de vacantes catiónicas.

A la vista del estado de la técnica no sería obvio para el experto en la materia un procedimiento para modificar de forma controlada las propiedades eléctricas del NaNbO_3 mediante la creación progresiva de vacantes catiónicas en la subred A de la estructura tipo perovskita a través de la sustitución parcial de los iones de sodio por iones alcalinotérreos (estroncio) y/o por iones lantánidos (lantano).

Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 12 es nuevo y tiene actividad inventiva.