

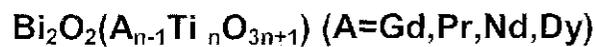
00351  
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE  
COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE LOS COMPUESTOS



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A :

M. en C. JOSE LUIS PINEDA FLORES

DIRECTOR DE TESIS: DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

MEXICO, D.F.

ENERO DE 2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A mis hijos José Luis, Carolina y Guillermo Iván.

A mi esposa Yadira por la comprensión y apoyo

que me brindó durante todo el tiempo

que utilicé para la elaboración de este trabajo.

A la memoria de mi madre.

A mi padre con agradecimiento y amor.

A mis hermanos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera por todo su apoyo, asesoría, enseñanzas, por su infinita paciencia y por su dedicación en la dirección de esta Tesis. Gracias también Alfonso porque siempre que lo necesité, me tendiste la mano. Gracias por tu amistad.

Al Dr. José Reyes Gasga por su invaluable asesoría, por sus enseñanzas, por sus comentarios y por su constante ayuda durante toda la investigación y principalmente aquella que me dio en el área de la microscopía electrónica. Gracias también por formar parte de mi Comité Tutorial.

Al Dr. Raúl A. Valenzuela Monjarás por haber aceptado formar parte de mi Comité Tutorial y por sus comentarios y sugerencias.

A la M. en C. Leticia Baños por todo el apoyo que me brindó en el área de la caracterización de muestras por difracción de rayos X.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por su constante apoyo y enseñanzas en la operación de los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión.

A los señores Pedro Mexía y Carlos Flores del Instituto de Física por haberme enseñado la forma de preparar muestras para microscopía electrónica y los trucos para obtener buenas fotografías. Agradezco también al Dr. Luis Rendón por su asistencia durante el trabajo de microscopía electrónica de alta resolución.

Mi agradecimiento muy especial al CONACYT (registro No. 94054) por el apoyo económico que recibí para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física por permitirme utilizar sus instalaciones.

A la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán por su colaboración y apoyo en la caracterización, mediante la técnica fotoacústica, de los materiales investigados en el presente trabajo.

A todas las personas que de una o de otra forma colaboraron para que este trabajo pudiera realizarse.

A los Doctores José Saniger Blesa, Mayo Villagrán Muniz, Gonzalo Gonzáles Reyes y Dwighth Roberto Acosta Najarro por haber aceptado formar parte del jurado y por sus valiosos comentarios y sugerencias durante la revisión de este trabajo.

## INDICE.

<b>DEDICATORIA</b>	I
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	II
<b>INDICE</b>	III
<b>INDICE DE FIGURAS</b>	V
<b>INDICE DE TABLAS</b>	VIII
<b>OBJETIVO, HIPÓTESIS DE TRABAJO Y JUSTIFICACIÓN</b>	1
<b>RESUMEN</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	6
1.1 Comportamiento dieléctrico de los materiales aislantes	7
1.1.1 Campo eléctrico macroscópico producido por un dieléctrico polarizado.	7
1.1.2 Campo eléctrico local.	11
1.1.3 Polarizabilidad y mecanismos de polarización	12
1.1.4 Campos eléctricos que varían con el tiempo.	14
1.1.5 Procesos de conducción, conductividad y movilidad.	18
1.1.6 Conducción por bandas.	20
1.1.7 Conducción eléctrica en semiconductores	21
1.1.8 Conducción iónica	23
1.1.9 Materiales ferroeléctricos	23
1.2 Estructuras moduladas	24
1.2.1 Entidades que pueden modificarse	25
1.2.2 Fuerzas generadoras de las estructuras moduladas	26
1.3 Las fases de Aurivillius	27
1.4 El titanato de bismuto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	29
<b>CAPITULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	31
2.1 Preparación de muestras.	32
2.2 Caracterización por difracción Rx.	33
2.3 Caracterización dieléctrica	34
2.4 Mediciones Fotoacústicas.	36
2.5 Caracterización topográfica por microscopía electrónica de barrido.	35
2.6 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución.	37
<b>CAPITULO 3 RESULTADOS</b>	41
3.1 Análisis por difracción de Rx.	40
3.2 Parámetros de red.	49
3.2.1 Cálculo de los parámetros de red.	52
3.3 Estudio topográfico por SEM de muestras sinterizadas.	53
3.4 Tamaño de grano en función de la composición	57
3.5 Análisis EDS.	60
3.6 Curvas en el plano de impedancias.	63
3.6.1 Comportamiento a temperaturas bajas	63
3.6.2 Comportamiento a temperaturas altas	66

3.7 Conductividad del grano y fronteras de grano.	69
3.8 Estudio de conductividad Specimen Current Measurement (SCM) de microscopía electrónica de barrido.	76
3.9 Comportamiento ferroeléctrico.	81
3.10 Comportamiento Curie-Weiss.	93
3.11 Dependencia de la conductividad con la frecuencia.	94
3.12 Experimentos Fotoacústicos.	96
3.12.1 Respuesta fotoacústica del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .	97
3.12.2 Las soluciones $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .	99
3.13 Microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución.	103
3.13.1 Difracción de electrones	103
3.13.2 Defectos estructurales en los compuestos $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .	108
3.13.3 Imágenes de campo claro y campo oscuro.	113
3.13.4 Imágenes de alta resolución.	120
<b>CAPITULO 4 DISCUSIÓN</b>	124
4.1 Estudio de difracción de Rx.	125
4.2 Estudio por SEM de forma y tamaño de grano y análisis EDS.	126
4.3 Estudio de espectroscopia de impedancias.	127
4.3.1 Curvas en el plano de impedancias.	127
4.3.2 Conductividad de los compuestos $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .	128
4.3.3 Comportamiento relaxor.	132
4.4 Experimentos fotoacústicos.	135
4.5 Microscopía electrónica de transmisión convencional y HR.	139
4.5.1 Difracción de electrones	139
4.5.2 Imágenes de campo claro y campo oscuro.	142
4.5.3 Imágenes de alta resolución.	143
<b>CAPITULO 5 CONCLUSIONES</b>	146
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	149
<b>APENDICE 1</b>	155
<b>APENDICE 2</b>	157
<b>APENDICE 3</b>	160
<b>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA OBTENIDA APARTIR DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS</b>	162

## INDICE DE FIGURAS.

- Fig 1.1. Una muestra de un dieléctrico en un campo E, mostrando las densidades de carga  $\sigma^+$  y  $\rho^+$ . 9
- Fig 1.2.- Comportamiento ideal de las funciones (a)  $\epsilon'$ , (b)  $\epsilon''$ , (c)  $\tan\delta$ , todas ellas en función de  $\omega\tau$ , para un material dieléctrico con un único tiempo de relajación. 17
- Fig 1.3. La mitad de la celda unitaria pseudotetragonal de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( de  $z\approx 0.25$  a  $z\approx 0.75$ ). E denota la capa tipo perovskita  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ , D la capa de óxido de bismuto  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , y G las celdas unitarias de una hipotética estructura de perovskita  $\text{BiTiO}_3$  ( tomada de la referencia 29 ). 29
- Fig 2.1. Dispositivo experimental utilizado para efectuar la caracterización dieléctrica de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  36
- Fig. 2.2 Esquema del diseño experimental utilizado para realizar las mediciones fotoacústicas. BS= Divisor de haz, M=muestra, SR= sistema de refrigeración, GPIB= interfase. 37
- Fig 2.3. Representación esquemática de una muestra cerámica colocada sobre portamuestras de aluminio y pegada a el mediante película conductora de carbón. La unión conductora fue mejorada por la aplicación de una pintura de plata. 39
- Fig 3.1. Patrón de difracción de Rx ( polvos ) de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para (a) R = Pr, Nd, Gd, Dy con  $x=0.4$  ; (b) R = Pr y  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ .(c)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 43
- Fig 3.2.- Difractogramas de polvos para (a)  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Indexados en base a las referencias 75 y 84. 45
- Fig 3.3 Parámetros de red de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( R= Pr, Nd, Gd, Dy ) como función de x. (a) parámetro de red a, (b) parámetro de red b, (c) parámetro de red c. 51
- Fig 3.4. Difractograma de polvos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  .El barrido de la muestra se hizo solamente en el intervalo  $2\theta$  entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . El pico más intenso corresponde a NaCl que se usó como patrón interno y los picos cuyas distancias interplanares son 2.75, 2.715 y 2.704 Å corresponden respectivamente a los planos (0012),(200) y (002). 53
- Fig 3.5. Difractograma de polvos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  registrado en el intervalo angular  $2\theta$  entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . Las reflexiones de los planos (200) y (020) aparecen muy juntas formando un solo pico. 54
- Fig 3.6. Micrografía SEM de electrones retrodispersados para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ella se muestran las características típicas de la topografía en las muestras fracturadas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La flecha señala un grano donde se aprecia la estructura laminar de estos compuestos. 55
- Fig 3.7. Micrografía SEM de electrones secundarios para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ella, al igual que en la figura 3.6, se muestran las características topográficas típicas de las muestras fracturadas. La amplificación es de 5000X. Las flechas muestran granos donde se aprecia la estructura laminar característica de estos compuestos. 56
- Fig 3.8. Micrografías obtenidas con el detector de electrones retrodispersados para muestras cerámicas fracturadas de los compuestos (a)  $\text{Bi}_{3.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (d)  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (e)  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En la imagen 3.8b se observan dos regiones en la muestra cuyo contraste es más claro que en el resto. Esto se debe a que, por su interacción con el haz, la muestra se cargó eléctricamente. 60
- Fig 3.9.Espectro de rayos X característicos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en (a) Parte central del grano, punto A de fig. 3.10, (b) Orilla del grano, punto B de la misma figura 61
- Fig 3.10. Micrografía de electrones secundarios de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Los puntos A y B señalados en el grano (de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de largo) corresponden a los puntos donde se efectuó análisis EDS y cuyos espectros se muestran respectivamente en las figuras 3.9a,b. 62
- Fig 3.11. Curvas de impedancias para compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a temperaturas similares, valores de x seleccionados y abarcando todas las tierras raras sustituidas:  $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ . Se presenta también el circuito usado para modelar la respuesta eléctrica de las muestras. 64
- Fig 3.12. La figura muestra dos semicírculos hipotéticos. El semicírculo 1 o de frecuencias altas, se le asigna un circuito  $\text{R}_1\text{C}_1$ , al segundo semicírculo o de frecuencias bajas, un circuito  $\text{R}_2\text{C}_2$  . 65
- Fig 3.13. Evolución característica que presentan las curvas de impedancias al aumentar la temperatura. El semicírculo grande está en realidad formado por la respuesta eléctrica del bulto y fronteras de grano, mientras que el semicírculo de frecuencias bajas, proporciona la respuesta de la región muestra/electrodo. A temperaturas mayores a  $700^\circ\text{C}$  comienza la aparición de un "pico" que es característico de la presencia de una corriente iónica. 67

- Fig 3.14. Curvas de impedancias a temperaturas superiores a 700 °C para  $R_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$  y valores seleccionados de  $x$ . Se aprecia claramente la presencia de picos bien formados. 68
- Fig 3.15. Familia de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . 70
- Fig 3.16. Familia de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ . 70
- Fig 3.17. Gráfica de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observa que alrededor de 604 °C se inicia un cambio en la pendiente. Este cambio de pendiente parece estar asociado a la transición ferro-paraeléctrica del compuesto. 71
- Fig 3.18. Familia de gráficas de Arrhenius para el bulto de los compuestos  $\text{Bi}_{3.2}\text{R}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $R = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ . 73
- Fig 3.19. Familia de gráficas de Arrhenius para el bulto de los compuestos  $\text{Bi}_{3.6}\text{R}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $R = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ . 74
- Fig 3.20. (a) Comportamiento típico de la conductividad como función de la temperatura del bulto y las fronteras de grano de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Comportamiento en función de la temperatura de  $\sigma_b$  y  $\sigma_{fg}$  para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 75
- Fig 3.21. (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Microfotografía de electrones retrodispersados de la misma muestra. 78
- Fig 3.22. (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica pulida del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Microfotografía de electrones retrodispersados de la misma muestra. 79
- Fig 3.23. (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Microfotografía de electrones retrodispersados de la misma muestra. 80
- Fig 3.24. (a) Familia de curvas  $\epsilon_b$  vs T para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $0 \leq x \leq 0.6$ . (b) familia de curvas  $\epsilon'_b$  vs T para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $0 \leq x \leq 0.8$ . En esta última se incluye la correspondiente curva para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 83
- Fig 3.25 Curva  $\epsilon_b$  vs T para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  84
- Fig 3.26. Curvas  $\epsilon_b$  vs T para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ . 85
- Fig 3.27. Constante dieléctrica del bulto en función de la temperatura para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , con  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . 85
- Fig 3.28. Curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs. T para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y frecuencias (a) 10 kHz, (b) 100 kHz, (c) 1000 KHz. 88
- Fig 3.29. Familia de curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs. T del compuesto (a)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para frecuencias de 10, 100 y 1000 kHz, (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a 100 y 1000 kHz. 89
- Fig 3.30 .Familia de curvas  $\log \chi'$  vs.  $\log f$  para distintas temperaturas del compuesto (a)  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b)  $\text{Bi}_{2.8}\text{Dy}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  91
- Fig 3.31. Familia de curvas  $\log \chi'$  vs.  $\log f$  para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observa como algunas de las curvas cambian su posición respecto a los valores de temperatura al pasar de la región de frecuencias bajas a la de frecuencias altas. 93
- Fig 3.32. Comportamiento de  $(\epsilon_b)^{-1}$  como función de la temperatura. La gráfica no presenta un comportamiento lineal para temperaturas superiores a  $T_c$ . 94
- Fig 3.33. Familia de curvas  $\log \sigma_b$  vs.  $\log f$  del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para siete temperaturas distintas. La forma de estas curvas señala claramente hacia un mecanismo de conducción por saltos. 95
- Fig 3.34. Familia de curvas  $\log \sigma_b$  vs  $\log f$  para 11 diferentes temperaturas para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 95
- Fig 3.35. Curvas de correlación y de la constante dieléctrica del bulto en función de la temperatura para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El aumento en la conductividad del compuesto después de 600 °C, impide que espectroscopia de impedancias registre el comportamiento relaxor. 98
- Fig 3.36. Curvas de correlación normalizada  $S_{tn}$  y Diff en función de la temperatura para los compuestos (a)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (d)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 101
- Fig 3.37. Curvas de correlación normalizada y de permitividad en función de la temperatura para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 102
- Fig 3.38. Curva que muestra la dependencia de la parte real de la permitividad con la temperatura (registrada a 1000 kHz). 103

- Fig 3.39. Patrón de difracción de electrones para  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en eje de zona  $[001]$ . Se nota la aparición de reflexiones que en principio no corresponden a una celda ortorrómbica centrada en B como por ejemplo  $(110)$ . 104
- Fig 3.40. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[100]$ . Patrón correspondiente al compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Nuevamente se observa la aparición de reflexiones que no corresponden a la celda ortorrómbica centrada en B. 105
- Fig 3.41 Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[310]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 106
- Fig 3.42. Patrón de difracción de electrones con eje de zona cercano a  $[210]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 106
- Fig 3.43. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[110]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 107
- Fig 3.44 . Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[010]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  107
- Fig 3.45. Modelo de la celda unitaria de la red recíproca para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  construida a partir de los patrones de difracción electrónicos experimentales. 108
- Fig 3.46. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[12\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra claramente líneas difusas uniendo puntos intensos. 109
- Fig 3.47. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[11\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{5.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra, igual que en la figura anterior, líneas difusas uniendo puntos intensos. 110
- Fig 3.48. . Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[\bar{3}\ 0\ 1]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra, igual que en las figuras anteriores, líneas difusas uniendo puntos intensos, sin embargo la intensidad de las líneas es ahora mucho menor. 110
- Fig 3.49. Patrón de difracción con eje de zona  $[34\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La gran mayoría de los puntos en este patrón están formados por dos o más reflexiones muy próximas entre sí. Este efecto es causado por maclado y otros defectos. 111
- Fig 3.50. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[50\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En este patrón se observa, como en los patrones anteriores, que la mayoría de los puntos están formados por varias reflexiones muy próximas entre si (maclas y otros defectos). 111
- Fig 3.51. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[12\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Los puntos en el patrón de difracción se forman a partir de dos o más reflexiones muy próximas entre si. En este caso no se observa dispersión difusa como en la figura 3.46. 112
- Fig 3.52. (a) Imagen de campo claro de un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observan una gran cantidad de defectos. (b) Imagen de campo oscuro; el contraste corresponde a micromaclado. (c) Patrón de difracción obtenido en la dirección  $[001]$ . La flecha señala la reflexión  $[110]$  con la que se obtuvo la imagen de campo oscuro. 113
- Fig 3.53. Imágenes de (a) campo claro, (b) campo oscuro, (c) patrón de difracción de un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En el patrón de difracción se muestra la reflexión  $(11\bar{1})$  a partir de la cual se obtuvo la imagen de campo oscuro presentada en (b). Las flechas en (a) y (b) señalan contrastes correspondientes a maclas. 114
- Fig 3.54. Imágenes de (a) campo claro, (b) campo oscuro y (c) patrón de difracción en un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La imagen de campo oscuro se obtuvo utilizando la reflexión  $(002)$ .y el eje de zona en el cual se hicieron las observaciones es el  $[\bar{1}\ 10]$ . 115
- Fig 3.55. (a) Imagen de campo claro y (b) patrón de difracción sobre un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón de difracción fue obtenido en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ . En este cristal se manifiesta el efecto de moiré que es algo muy común en cristales con estructura laminar, como es el caso de los compuestos estudiados. 115
- Fig 3.56. (a) Imagen de campo claro, (b) patrón de difracción. Monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en el eje de zona  $[001]$ . En la imagen de campo claro se observa claramente el contraste característico de la macla. Así mismo, los puntos en el patrón de difracción se muestran rasgados a consecuencia de este y otros defectos presentes. 116

Fig 3.57.- (a) Imagen de campo claro, (b) patrón de difracción de monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ . 117

Fig 3.58. (a) Imagen de campo claro (b) campo oscuro y (c) patrón de difracción de un cristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en la dirección  $[13\bar{1}]$ . En el patrón de difracción se señala la reflexión (101) con la que se obtuvo la imagen de campo oscuro. 118

Fig. 3.59 Los defectos en la red cristalina de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  podrían mostrarse como regiones que se extienden en la red cristalina de tal forma que si estas se proyectan sobre el plano a-b, se obtiene una sombra extensa, pero si se proyectan por ejemplo sobre el plano a-c o sobre b-c, lo que se observa es una curva. 118

Fig. 3.60. Imagen de alta resolución de un grano del compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en la dirección  $[110]$ . Se muestra también imagen simulada por el método de multicapas, correspondiendo la imagen a un grano de 150 Å de espesor y un desenfoque de -705 Å. 120

Fig 3.61. En esta figura se muestra un sector más pequeño de la imagen presentada en la figura 3.60. En ella se presenta la celda unitaria de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la que se aprecia la forma en que se colocan los iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  en las posiciones obtenidas de las referencias 52 y 53. Se señala también las regiones de la imagen correspondientes a las capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) y capas tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) 121

Fig 3.62. (a) Imagen de alta resolución de un monocristal orientado en la dirección  $[100]$  del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La imagen fue registrada a 400 Kv. Las flechas señalan algunos de los lugares donde la secuencia en el apilamiento de capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) y capas tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) se ve perturbada. (b) Patrón de difracción. 122

Fig 3.63. Imagen de alta resolución del mismo cristal mostrado en la figura anterior, con el mismo eje zonal pero mostrando una región más amplia y donde se muestran también espesores distintos. 123

Fig 4.1. (a) Curvas de análisis de correlación y  $\epsilon_b$  vs T para el compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (b) curvas de análisis de correlación diferencial para los compuestos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  138

Fig. A1.1 Distribuciones de tamaño de grano de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . 156

Fig A2.1. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8a para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 157

Fig A2.2 . Microfotografía SC correspondiente a a figura 3.8b para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 158

Fig A2.3. . Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8c para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  158

Fig A2.4. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8d para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  159

Fig A2.5. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8e para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  159

Fig A3.1 Patrón de difracción simulado en la dirección  $[001]$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 160

Fig A3.2 Patrón de difracción simulado en la dirección  $[100]$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 161

Fig A3.3. Patrón de difracción simulado en la dirección  $[110]$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . 161

### Indice de Tablas.

Tabla I	33
Tabla II	46
Tabla III	47
Tabla IV	52
Tabla V	72

## OBJETIVO DE TRABAJO, HIPÓTESIS DE TRABAJO Y JUSTIFICACIÓN.

**Objetivo de trabajo.**- El presente trabajo tiene la finalidad de sintetizar, estudiar y caracterizar microestructural y dieléctricamente al conjunto de compuestos laminares de bismuto ( fases de Aurivillius )  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1})$  (  $\text{A}=\text{Pr},\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  con  $n = 3$  ) que resultan de introducir iones de tierra rara  $\text{R}^{3+}$ , en diferentes cantidades  $x$ , en sitios A en lugar de iones  $\text{Bi}^{3+}$  para dar lugar al conjunto de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

**Hipótesis de trabajo.**- Algunas de las propiedades físicas del titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  tales como conductividad, constante dieléctrica, energía de activación o temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica deben verse notablemente modificadas al sustituir átomos de bismuto por átomos de tierra rara.

**Justificación.**- Los compuestos laminares de bismuto o fases de Aurivillius poseen características físicas importantes que los hacen excelentes candidatos para ser utilizados en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas<sup>30,48,49,87,119</sup>. Uno de los miembros más estudiados de esta familia, es el titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ ). La peculiar estructura cristalográfica de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ <sup>52,81,82</sup>, así como muchas de sus propiedades físicas importantes, resultan determinadas por los amarres fuertemente direccionales que el ión  $\text{Bi}^{3+}$  establece con los oxígenos que lo rodean así como de la presencia en su configuración electrónica de un par de electrones “solitarios”

El titanato de bismuto es actualmente utilizado<sup>5,120,121,122</sup> en la construcción de dispositivos de memoria óptica, como piezoeléctrico de alta temperatura, o por su alta constante dieléctrica, en la elaboración de capacitores de elevada capacitancia. Sin embargo, una de las desventajas que este material presenta, por ejemplo, en aplicaciones de altas temperaturas es que su conductividad aumenta notablemente<sup>82</sup> a temperaturas próximas a su temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica (  $T_c = 675$  °C).

De esta forma, tanto desde el punto de vista práctico como desde el punto de vista teórico, resulta importante estudiar las propiedades físicas de los compuestos que resultan de la inclusión de tierras raras en lugares de bismutos en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización microestructural y de comportamiento dieléctrico del conjunto de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , en las cuales R representa un ión de tierra rara entre las posibilidades  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo mediante reacción en estado sólido<sup>20,21</sup>. Se determinó que el valor del límite de solubilidad de el catión  $\text{R}^{3+}$  en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  disminuye al disminuir el radio iónico del catión de tierra rara que sustituye a  $\text{Bi}^{3+}$ . Así, el valor de  $x$  para las distintas tierras raras utilizadas, varían en el intervalo  $0 \leq x \leq 0.8$  para Gd y Dy mientras que para Nd  $0 \leq x \leq 1.6$  y para Pr  $0 \leq x \leq 2$ . El análisis cristalino de fases se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X por el método de polvos.

Se fabricaron muestras cerámicas sinterizadas en forma de disco a partir de los polvos obtenidos como producto de la reacción para cada una de las soluciones sólidas sintetizadas.

La caracterización topográfica de las muestras cerámicas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello, se utilizaron los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios. Se obtuvieron también, utilizando el microscopio electrónico de barrido, imágenes de la muestra utilizando a esta como detector de corriente eléctrica (SCM). En ellas se pueden observar las regiones de la muestra por donde las cargas electrónicas encuentran trayectorias de conducción de baja resistividad. La caracterización microestructural de los compuestos se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución.

Se efectuaron experimentos de espectroscopia de impedancias ( o espectroscopia AC ) sobre muestras cerámicas sinterizadas de cada uno de los compuestos sintetizados, y se obtuvieron resultados del comportamiento de conductividad en función de la temperatura para el bulto y fronteras de grano. Se obtuvo también información del comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura así como del comportamiento de la parte real de la permitividad, parte real de la susceptibilidad y conductividad del bulto en función de la temperatura y la frecuencia

Se registró la respuesta fotoacústica del conjunto de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con el fin obtener el análisis de correlación estándar y diferencial de la señal fotoacústica en

función de la temperatura para así registrar los cambios, de cualquier naturaleza, que ocurrieran en la red cristalina como consecuencia de la variación de la temperatura.

Como resultado de los estudios realizados se encontró que, bajo las condiciones de síntesis y sinterizado manejadas en el presente trabajo: (1) el tamaño de grano disminuye al aumentar el contenido de tierra rara, (2) la conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  disminuye al aumentar el valor de  $x$ ; (3) existe una marcada tendencia a un cambio de simetría en la celda unitaria de ortogonal a ortorrómbico, al aumentar el valor de  $x$ . Esta tendencia se acentúa al aumentar el radio iónico de la tierra rara sustituida; (4) el compuesto padre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  resulta ser un material relaxor y no un ferroeléctrico clásico; (5) todos los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  estudiados resultan ser relaxores, acentuando este carácter el aumento en el valor de  $x$ .

## INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos poseen propiedades piezoeléctricas, térmicas y ópticas de amplia aplicación. Los materiales ferroeléctricos, y en particular los cerámicos ferroeléctrico pueden ser utilizado en dispositivos variados realizando funciones como dieléctricos de alta permitividad, sensores piroeléctricos, condensadores, transductores electromecánicos, actuadores electromecánicos, detectores de radiación infrarroja, termistores, memorias óptica, etc<sup>5,6,7</sup> Esto hace importante el estudio de estos materiales, tanto a nivel básico como tecnológico, con el fin de encontrar nuevas y mejores propiedades, principalmente variando las composiciones de los mismos

La familia de compuestos conocidos como fases de Aurivillius fue descubierta por Bengt Aurivillius hace más de cuarenta años<sup>29,32</sup>. Desde entonces, se han sintetizado más de 70 compuestos con esta estructura. Muchos de estos compuestos presentan transiciones ferroeléctricas de tipo desplazativo<sup>31</sup>. Hoy en día el interés por las fases de Aurivillius se ha visto renovado debido a que poseen interesantes propiedades físicas, algunas de las cuales se mencionan a continuación. Los compuestos laminares de bismuto, como también se conoce a las fases de Aurivillius, tienen una alta resistencia a la fatiga<sup>119</sup>, lo que los hace excelentes candidatos a ser utilizados en dispositivos de almacenaje de información, ya que soportar una gran cantidad de ciclos de inversión completa de polarización sin deterioro a corto plazo de sus propiedades ferroeléctricas. Existen otras características importantes que hacen de las fases de Aurivillius objeto de potenciales aplicaciones tecnológicas, entre ellas pueden mencionarse: (a) la gran anisotropía de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, (b) la buena capacidad de conducción iónica que muchos de ellos presentan<sup>48,49,87</sup>, (c) poseen temperaturas de Curie relativamente altas<sup>30</sup> (d) Valores de constante dieléctrica bajos a temperatura ambiente<sup>31</sup>, 100-200 con pérdidas dieléctricas menores al 1 %, (e) Grado menor de envejecimiento de las principales propiedades ferroeléctricas<sup>119</sup>. (f) Anisotropía mayor del factor de acoplamiento electromecánico<sup>120</sup> (g) Campos coercitivos altos.

Debido a estas propiedades, varios de los compuestos laminares de bismuto son candidatos a ser utilizados<sup>121,122,123</sup> como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electroópticos y, actualmente, se prevee su uso como sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas. Sin embargo todavía se deben de superar ciertos

problemas antes de extender la aplicación tecnológica de materiales cerámicos de la familia de las fases de Aurivillius.

Sin embargo, y a pesar de las buenas perspectivas de utilización de los ferroeléctricos laminares de bismuto, el volumen de estudios realizados sobre los mismos es bajo. Particularmente, la caracterización ferroeléctrica es escasa y, por consiguiente, existen pocos datos de polarización espontánea. Desde un punto de vista básico, los mecanismos de conducción eléctrica y el origen de la ferroelectricidad son campos abiertos al estudio y a la discusión.

CAPITULO 1  
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1- COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE LOS MATERIALES AISLANTES.

Cuando se aplica un campo eléctrico externo a un aislante, se produce en el una polarización de la carga eléctrica a nivel atómico, molecular y macroscópico. El estudio de las propiedades dieléctricas de un material implica investigar la manera en la cual el material responde a la aplicación de este campo eléctrico el cual, puede ser un campo estático o un campo que varía con el tiempo.

Es conocido<sup>8,9</sup> que la respuesta de un material a un campo eléctrico exterior puede describirse mediante una función dieléctrica apropiadamente definida. Si el campo exterior es un campo estático, basta con conocer la constante eléctrica relativa  $\epsilon_r$ . Pero si se trata de un campo que varía con el tiempo, tal como un campo alterno o aún una onda electromagnética, es necesario contar con funciones dieléctricas complejas que tomen en cuenta una diferencia de fase entre el campo aplicado y la polarización inducida así como las pérdidas de energía en el dieléctrico

En este capítulo se describirán brevemente los conceptos, términos y funciones dieléctricas más utilizadas en el estudio del comportamiento dieléctrico de los materiales aislantes.

### 1.1.1 CAMPO ELÉCTRICO MACROSCÓPICO PRODUCIDO POR UN DIELECTRICO POLARIZADO.

Un dieléctrico polarizado, aunque sea eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico en puntos interiores y exteriores a él. El campo eléctrico en el interior de un dieléctrico, al que se referirá en esta sección, es el campo eléctrico macroscópico o campo medio  $\vec{E}$  en una pequeña región del dieléctrico.

La polarización del dieléctrico depende del campo eléctrico total del medio, pero una parte del campo eléctrico se produce por el dieléctrico mismo. A su vez, el campo eléctrico distante del dieléctrico puede modificar a distancia la distribución de carga libre en los conductores que están produciendo el campo eléctrico exterior que polariza al dieléctrico. Así mismo, esto modificará el campo eléctrico en el interior del dieléctrico. El campo eléctrico  $\vec{E}$  en el interior de un dieléctrico se compone entonces por la contribución del campo eléctrico proveniente del exterior y otra debida a la carga de polarización dentro del dieléctrico.

Supongamos que se cuenta con una porción de un dieléctrico, el cual se encuentra ya polarizado por la acción de un campo externo. Bajo la acción de este campo, cualquier

elemento  $\Delta v$  de este medio sufrirá una separación de cargas positivas y negativas y adquirirá un momento dipolar eléctrico dado por

$$\Delta \vec{p} = \int_{\Delta v} \vec{r} dq \quad (1)$$

Dado que  $\Delta \vec{p}$  dependerá del tamaño de  $\Delta v$ , se define  $\vec{P}$  el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen como

$$\vec{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta v} \quad (2)$$

Esta es una función que define el valor de  $\vec{P}$  en una región muy pequeña dentro del dieléctrico y es conocida como polarización eléctrica. En el sistema MKS sus dimensiones son C/m<sup>2</sup>. La energía potencial del conjunto ( dada en joules ) de dipolos eléctricos, contenidos en  $\Delta v$ , en presencia del campo eléctrico  $\vec{E}$  (N/C) se obtiene como

$$dU = -\vec{P} \cdot \vec{E} dv \quad (3)$$

y la energía para un dieléctrico de volumen V es

$$U = -\iiint_V \vec{P} \cdot \vec{E} dv \quad (4)$$

Escribiendo el campo eléctrico en función del potencial  $\Phi$  (x,y,z) (Volt) como  $\vec{E} = -\nabla\Phi$  y utilizando la relación del cálculo vectorial  $\nabla \cdot \vec{A}f = \vec{A} \cdot \nabla f + f\nabla \cdot \vec{A}$  para la divergencia del producto de una función vectorial  $\vec{A}$  y una función escalar f, la ecuación (4) se puede escribir como

$$U = -\iiint_V \Phi \nabla \cdot \vec{P} dv + \iiint_V \nabla \cdot \vec{P} \Phi dv \quad (5)$$

Usando el teorema de la divergencia, el último término de esta ecuación puede escribirse en función de una integral de superficie como

$$U = -\iiint_V \Phi \nabla \cdot \vec{P} dv + \iint_S \Phi \vec{P} \cdot \hat{n} dS \quad (6)$$

En ella,  $S$  es la superficie total que limita el volumen  $V$  del dieléctrico y  $\hat{n}$  es el vector unitario normal en cada punto de la superficie y dirigido hacia fuera del volumen del dieléctrico. Esta misma energía se puede expresar como una suma de productos de carga inducida y potencial eléctrico  $\Phi(x,y,z)$ .

Debido a la polarización, una densidad de carga inducida latente o ligada  $\rho_v^i$  ( $C/m^3$ ) puede, en general, originarse en el volumen y una  $\sigma_s^i$  sobre la superficie ( $C/m^2$ ), fig 1.1. Estas cargas inducidas están ligadas y pueden ser positivas o negativas. La carga  $\sigma_s^i$  se origina a causa de la polarización y la discontinuidad de la superficie, la carga  $\rho_v^i$  tiene por causa una posible falta de uniformidad dieléctrica en el volumen. Así entonces se puede escribir

$$U = \iiint_V \Phi \rho_v^i dv + \iint_S \Phi \sigma_s^i \hat{n} dS \quad (7)$$

La comparación de las ecuaciones (6) y (7) demuestra que

$$\rho_v^i = -\nabla \cdot \tilde{P} \quad (8)$$

$$\sigma_s^i = P_n = \tilde{P} \cdot \hat{n} \quad (9)$$

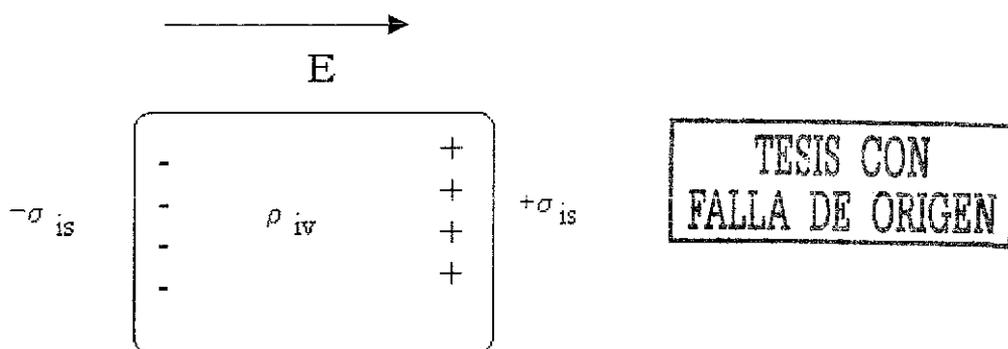


Fig 1.1. Una muestra de un dieléctrico en un campo  $E$ , mostrando las densidades de carga  $\sigma_s^i$ , y  $\rho_v^i$ .

En el caso particular de que el dieléctrico y el campo sean uniformes,  $\tilde{P}$  es independiente de las coordenadas y de esta forma para un dieléctrico uniforme  $\rho_v^i = -\nabla \cdot \tilde{P} = 0$ . No obstante, aún en este caso, aparece una densidad superficial de carga  $\sigma_s^i$ .

Como se ha dicho anteriormente, el campo eléctrico  $\tilde{E}$  en el interior del dieléctrico, se debe tanto al campo eléctrico externo producido por cargas libres como a las cargas inducidas o ligadas  $\sigma_s^i$ ,  $\rho_v^i$ . Se puede demostrar<sup>1,3,4</sup> usando la ley de Gauss, que en el volumen del dieléctrico,  $\tilde{E}$  debe satisfacer la ecuación de Poisson

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho + \rho'_v}{\epsilon_0} \quad (10)$$

en la cual,  $\rho$  representa la densidad volumétrica de carga en exceso o carga verdadera en el dieléctrico y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío en F/m. Si se utiliza en (10) la ecuación (8) se obtiene

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho \quad (11)$$

La cantidad vectorial entre paréntesis se conoce como vector de desplazamiento  $\vec{D}$ , así

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (12)$$

y la ecuación (11) se escribe

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (13)$$

En la mayoría de los materiales  $\vec{P}$  se anula cuando  $\vec{E}$  se anula ( esto no sucede en los ferroeléctricos ). Si se consideran solamente este tipo de dieléctricos y fenómenos dieléctricos lineales, la polarización inducida será proporcional al campo eléctrico en el interior del dieléctrico y se puede escribir

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (14)$$

en la cual la cantidad  $\chi$  se llama susceptibilidad eléctrica ( F/m) del material y en este caso se trata de una cantidad escalar. En el caso general, la susceptibilidad es un tensor. Sustituyendo en (14) el valor de  $\vec{P}$  dado por (12) se obtiene

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (15)$$

en la cual  $\epsilon$  se conoce como permitividad del material (F/m) y está dada por

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (16)$$

La permitividad es escalar solamente en medios isotrópicos. En el caso general,  $\epsilon$  es un tensor de rango dos relacionando las magnitudes físicas  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$ . Las cantidades  $\chi$ ,  $\epsilon$  son muy importantes en la caracterización dieléctrica de un material, y la información que una u otra reporta es equivalente en virtud de la ecuación (16). Sin embargo, en general, es más conveniente trabajar con una cantidad adimensional  $\epsilon_r$ , la **constante dieléctrica relativa** o simplemente **constante dieléctrica**, definida como

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (17)$$

Experimentalmente esta cantidad puede determinarse, obteniendo la capacitancia  $C$  de un condensador de placas paralelas cuando se introduce entre ellas una placa del dieléctrico y dividir esta cantidad entre la capacitancia  $C_0$  del dispositivo sin dieléctrico.

Haciendo uso de las ecuaciones (16) y (17) se obtiene que

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (18)$$

### 1.1.2 CAMPO ELÉCTRICO LOCAL

Se llama campo eléctrico local al campo en un punto cualquiera  $A$  dentro del dieléctrico. El campo local es diferente al campo macroscópico o medio  $\vec{E}$  ( que es el campo en el interior del dieléctrico pero en una pequeña región del dieléctrico, como se calcula en (14), no en un solo punto) a causa de los efectos de los dipolos vecinos

Para calcular el campo local  $\vec{E}_{loc}$  en punto  $A$ , se recurre al siguiente procedimiento ficticio: se quita una pequeña porción de dieléctrico, dejando una cavidad esférica que tenga como centro al punto  $A$ ; el dieléctrico restante se considera como un continuo y su contribución al campo local es  $\vec{E}$ . El dieléctrico en el interior de la esfera se toma en consideración como un sistema de dipolos cuyo orden toma en cuenta la estructura microscópica propia del material. Al quitar la esfera de dieléctrico, se genera una superficie  $S$  que separa el dieléctrico que se encuentra en el interior de la cavidad y el que está fuera de ella

El cálculo de  $\vec{E}_{loc}$  toma en cuenta tres contribuciones:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (19)$$

en la cual:

$\vec{E}$  = campo macroscópico en la pequeña región (considerada vacía ) en el interior de la esfera.

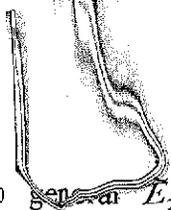
$\vec{E}_1$  = campo eléctrico debido a la carga latente en la superficie de la cavidad  $S$

$\vec{E}_2$  = campo debido a todos los dipolos en el interior de  $S$ .

Se puede demostrar que<sup>3,4</sup>  $\vec{E}_1 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$  y en una gran cantidad de dieléctricos, como son los

dieléctricos con estructura cristalina cúbica,  $\vec{E}_2 = 0$  ; con esto la ecuación (19) se escribe

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (20)$$



En el caso general  $E_2$  es observable  $E_{loc}$  es mayor que

distinto de cero como sucede con la calcita<sup>21</sup>. Como puede verse el campo eléctrico macroscópico.

**1.1.3 POLARIZABILIDAD**

La obtención del campo eléctrico produce la polarización de los elementos polarizables de un material. Se define la polarizabilidad dieléctrica, como el momento eléctrico  $\vec{p}$ , es decir

**MECANISMOS DE POLARIZACIÓN**

El campo eléctrico local es importante porque a final de cuentas es el quien carga a nivel microscópico, actuando sobre los distintos materiales dieléctricos: átomos, moléculas, iones etc.

$\alpha$  ( $\text{cm}^2/\text{volt}$  ó  $\text{farad m}^2$ ) de un elemento polarizable del momento dipolar  $\vec{p}$  inducido en el elemento por unidad de campo

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (21)$$

Existen básicamente cuatro tipos de polarización: iónica, de orientación e inducción. A cada uno de estos procesos le corresponde una polarizabilidad. En general, la polarizabilidad total de un dieléctrico es la suma de las polarizabilidades presentes.

Mecanismos de polarización en los dieléctricos<sup>2,3</sup> (electrónica, iónica, de orientación e inducción o carga espacial). A cada uno de estos procesos le corresponde una polarizabilidad.

**Polarización electrónica**  $\alpha_e$  La aplicación de un campo eléctrico  $\vec{E}$  desplaza los centros de gravedad de la carga positiva  $+Ze$  y la carga negativa  $-Ze$  en un átomo por una distancia  $d$ . Puede demostrarse<sup>2,5,6</sup> que  $\alpha_e$  depende básicamente de la temperatura, entonces  $\alpha_e$  no depende de la temperatura.

La polarización total de un dieléctrico es la suma de las polarizabilidades presentes.

La aplicación de un campo eléctrico  $\vec{E}$  desplaza los centros de gravedad de la carga positiva  $+Ze$  y la carga negativa  $-Ze$  en un átomo por una distancia  $d$ . Puede demostrarse<sup>2,5,6</sup> que  $\alpha_e$  depende básicamente de la temperatura, entonces  $\alpha_e$  no depende de la temperatura.

$$\alpha_e = \frac{4\pi}{3} Ze^2 R^3 \quad (22)$$

donde  $\alpha_e$  es la polarizabilidad electrónica y  $R$  es el radio de la nube electrónica. Dado que  $\alpha_e$  depende básicamente de la temperatura, entonces  $\alpha_e$  no depende de la temperatura.

La polarización iónica  $\alpha_i$  en una molécula diatómica tal como el NaCl, existe una separación de equilibrio  $l_0$  entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Cuando se aplica un campo eléctrico, los iones se desplazan de sus posiciones de equilibrio, de tal manera que el dipolo formado por  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se elonga. La polarización resultante del desplazamiento de los iones es llamada polarización iónica  $\alpha_i$ , la cual, es también independiente de la temperatura.

**Polarización Iónica  $\alpha_i$**  En una molécula diatómica tal como el NaCl, existe una separación de equilibrio  $l_0$  entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Cuando se aplica un campo eléctrico, los iones se desplazan de sus posiciones de equilibrio, de tal manera que el dipolo formado por  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se elonga. La polarización resultante del desplazamiento de los iones es llamada polarización iónica  $\alpha_i$ , la cual, es también independiente de la temperatura.

La polarización iónica  $\alpha_i$  en una molécula diatómica tal como el NaCl, existe una separación de equilibrio  $l_0$  entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Cuando se aplica un campo eléctrico, los iones se desplazan de sus posiciones de equilibrio, de tal manera que el dipolo formado por  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se elonga. La polarización resultante del desplazamiento de los iones es llamada polarización iónica  $\alpha_i$ , la cual, es también independiente de la temperatura.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**Polarización de orientación**  $\bar{p}_o$ . Una molécula polar es aquella que tiene un momento dipolar permanente en ausencia de un campo eléctrico. Una molécula polar está formada por, al menos, dos especies distintas de átomos<sup>18,19</sup> ( como por ejemplo la molécula de H<sub>2</sub>O o bien la de CH<sub>3</sub>Cl ) En ausencia de un campo eléctrico externo, una porción de un dieléctrico polar no presenta un momento dipolar resultante pues, por efectos térmicos, los dipolos permanentes están orientados al azar

Si se aplica sobre el dieléctrico un campo eléctrico  $\vec{E}$  ( a final de cuentas el campo eléctrico local ) en la dirección  $x$ , este tenderá a alinear los dipolos permanentes  $\vec{p}_p$  a lo largo de esta dirección. Bajo estas circunstancias, los momentos  $\vec{p}_p$  forman un ángulo  $\theta$  con la dirección del campo eléctrico. La energía potencial  $U$  de un dipolo de momento  $\vec{p}_p$  en el campo  $\vec{E}$  está dada por

$$U = - p_p E \cos\theta \quad (23)$$

El efecto de alineamiento del campo sobre los dipolos es contrarrestado por la acción desorientadora de la temperatura. El número de dipolos  $dN$  apuntando dentro de un ángulo sólido  $d\Omega$  está dado por la expresión de Boltzman

$$dN = e^{-U/kT} d\Omega \quad (24)$$

donde  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ .

Cada uno de los dipolos contribuye a la polarización de orientación en una cantidad  $p_p \cos\theta$  en la dirección  $x$ . La componente promedio del momento dipolar por molécula en la dirección del campo aplicado a una temperatura  $T$  está dada por la expresión

$$\langle p_p \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi p_p \cos\theta e^{p_p E \cos\theta / kT} 2\pi \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{p_p E \cos\theta / kT} 2\pi \sin\theta d\theta} \quad (25)$$

al efectuar las integrales, nombrando como  $x = \frac{p_p E}{kT}$ , se obtiene

$$\langle p_p \cos\theta \rangle = p_p \left[ \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \right] = p_p L(x) \quad (26)$$

donde  $L(x)$  es la función de Langevin. Es sabido<sup>1,3</sup> que para valores grandes de  $x$  ( temperaturas bajas y valores grandes del campo )  $L(x)$  se aproxima a 1 que es el valor de

saturación y entonces  $\langle p_p \cos\theta \rangle = p_p$  lo cual corresponde a un alineamiento total en la dirección del campo.

Para valores ordinarios de temperatura y campo eléctrico se cumple la condición  $x \ll 1$  y bajo estas circunstancias  $L(x) \approx x/3$  y así

$$\langle p_p \cos\theta \rangle = \frac{p_p^2 E}{3kT} \quad (p_p E \ll kT) \quad (27)$$

Bajo estas condiciones la polarizabilidad de orientación  $\alpha_0$  es

$$\alpha_0 = \frac{p_p^2}{3kT} \quad (28)$$

Como puede observarse, la polarización de orientación es dependiente de la temperatura.

**Polarización espacial de carga.**  $\bar{p}_s$ . Hasta aquí, los desplazamientos de cargas responsables de la polarización, son desplazamientos menores que un diámetro atómico. En materiales que no son dieléctricos perfectos o en los que constan de varias fases, los portadores de carga pueden migrar distancias considerables bajo la acción de un campo eléctrico. En el NaCl, por ejemplo, los iones  $\text{Cl}^-$  migran hacia el electrodo positivo a través de las vacancias presentes en la red cristalina. Estas cargas pueden acumularse en las interfases o en los electrodos y dar lugar a un campo eléctrico. Pueden medirse en estos casos<sup>21</sup> constantes dieléctricas aparentes del orden de  $10^6$  o  $10^7$ , pero estos valores no tienen un significado en el sentido convencional de un dieléctrico.

#### 1.1.4 CAMPOS ELÉCTRICOS QUE VARÍAN CON EL TIEMPO.

Cuando un campo eléctrico de frecuencia angular  $\omega$  de la forma

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (29)$$

se aplica a un dieléctrico, la respuesta no es totalmente instantánea, de manera que el desplazamiento no puede seguir instantáneamente al campo eléctrico. Existen siempre efectos inerciales y pérdidas asociadas con los entes polarizables del dieléctrico, lo que implica una diferencia de fase entre el campo aplicado y la respuesta del sistema.

El retraso temporal puede ser representado por un ángulo de fase  $\delta$  de tal manera que

$$D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (30)$$

Así entonces, la constante de proporcionalidad que aparece en la ecuación (15) debe ser una cantidad compleja  $\epsilon^*$ . De esta forma la ecuación (15) se escribirá

$$D = \epsilon^* E \quad (31)$$

donde

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (32)$$

siendo  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  las partes real e imaginaria, respectivamente, de la permitividad. La parte imaginaria surge como consecuencia del retraso en el tiempo entre la respuesta y el estímulo.

De las relaciones (29)- (32) se obtiene

$$\epsilon^* = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{E_0} (\cos\delta - i\sin\delta) \quad (33)$$

De esta forma la relación  $\epsilon''/\epsilon'$  viene dada por

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (34)$$

Puede demostrarse<sup>3</sup> que la energía disipada en el dieléctrico en forma de calor, por unidad de volumen y por unidad de tiempo  $\langle P \rangle$  está dada por

$$\langle P \rangle = \frac{\omega E_0^2 \epsilon''}{2} \left( \frac{\text{Watt}}{m^3} \right) \quad (34)$$

y dado que, según (33)  $\epsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \sin\delta$ , la anterior expresión resulta

$$\langle P \rangle = \frac{\omega D_0 E_0}{2} \sin\delta \quad (35)$$

Como se puede ver, las pérdidas de energía son proporcionales a  $\sin\delta$ . Por esta razón,  $\sin\delta$  es conocido como el factor de pérdidas y  $\delta$  como el ángulo de pérdidas. Sin embargo en muchas ocasiones se habla de  $\tan\delta$  como la tangente de pérdidas, esto es así porque para  $\delta$  pequeña  $\sin\delta \cong \tan\delta$  y la ec. (34) da directamente el factor de pérdidas.

Dado que  $E$  es función de  $\omega$  y el tiempo  $t$ , ec. (29), las partes real e imaginaria de la permitividad compleja ( $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ ) también lo serán.

La dependencia con el tiempo, se caracteriza por una constante de tiempo o **tiempo de relajación**  $\tau$ , que es igual al tiempo en el cual la respuesta eléctrica ( $D$  o  $P$ ), cae hasta  $1/e$  de su valor original cuando el campo eléctrico se suprime.

Al describir la ecuación (32) para hacer evidente la dependencia de  $\varepsilon^*$  con la frecuencia y el tiempo se obtiene<sup>8,9,10</sup>

$$\varepsilon^* = \left( \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + i \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (36)$$

en la cual es  $\varepsilon_s$  la permitividad estática ( o a frecuencias bajas ) del dieléctrico y  $\varepsilon_\infty$  es la permitividad óptica o de frecuencias altas donde  $n^2 = \varepsilon_\infty$  con n el índice de refracción del dieléctrico. De la ecuación anterior se puede ver que

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (37)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (38)$$

Frecuentemente se refiere en la literatura a (37) y (38) como las ecuaciones de Debye

Al combinar las ecuaciones (34), (37) y (38) se obtiene

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2 + \varepsilon_s} \quad (39)$$

En la figura 2 se representan  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  y  $\tan \delta$  como funciones de  $\omega \tau$ . Como se observa, al tender  $\omega$  a cero,  $\varepsilon'$  se aproxima a  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon''$  a cero y  $\tan \delta$  a  $1/\varepsilon_s$ . A frecuencias altas, formalmente cuando  $\omega$  tiende a infinito,  $\varepsilon'$  tiende a  $\varepsilon_\infty$ , mientras que  $\varepsilon''$  y  $\tan \delta$  van hacia

cero. A frecuencias intermedias, cuando  $\omega = 1/\tau$ ,  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$   $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$  y

$\tan \delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}$ . Así mismo, en  $\omega \tau = 1$ , se observa una inflexión en  $\varepsilon'$  y un pico de altura

$\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$  en  $\varepsilon''$ . En la gráfica de  $\tan \delta$  contra  $\omega \tau$ , se observa un pico de valor  $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}}$  en  $\omega \tau$

$= \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}}$ . Los procesos de polarización en materiales reales no están caracterizados por un

único tiempo de relajación, sino más bien por un espectro de tiempos de relajación. En estos casos, las gráficas de las ecuaciones de Debye se alejan del comportamiento ideal mostrado en la figura 1.2 y como consecuencia, la gráfica  $\varepsilon''$  vs  $\omega \tau$  sufre un ensanchamiento y aplastamiento de tal forma que su semiancho se aleja de su valor teórico de 1.144 décadas<sup>10</sup>.

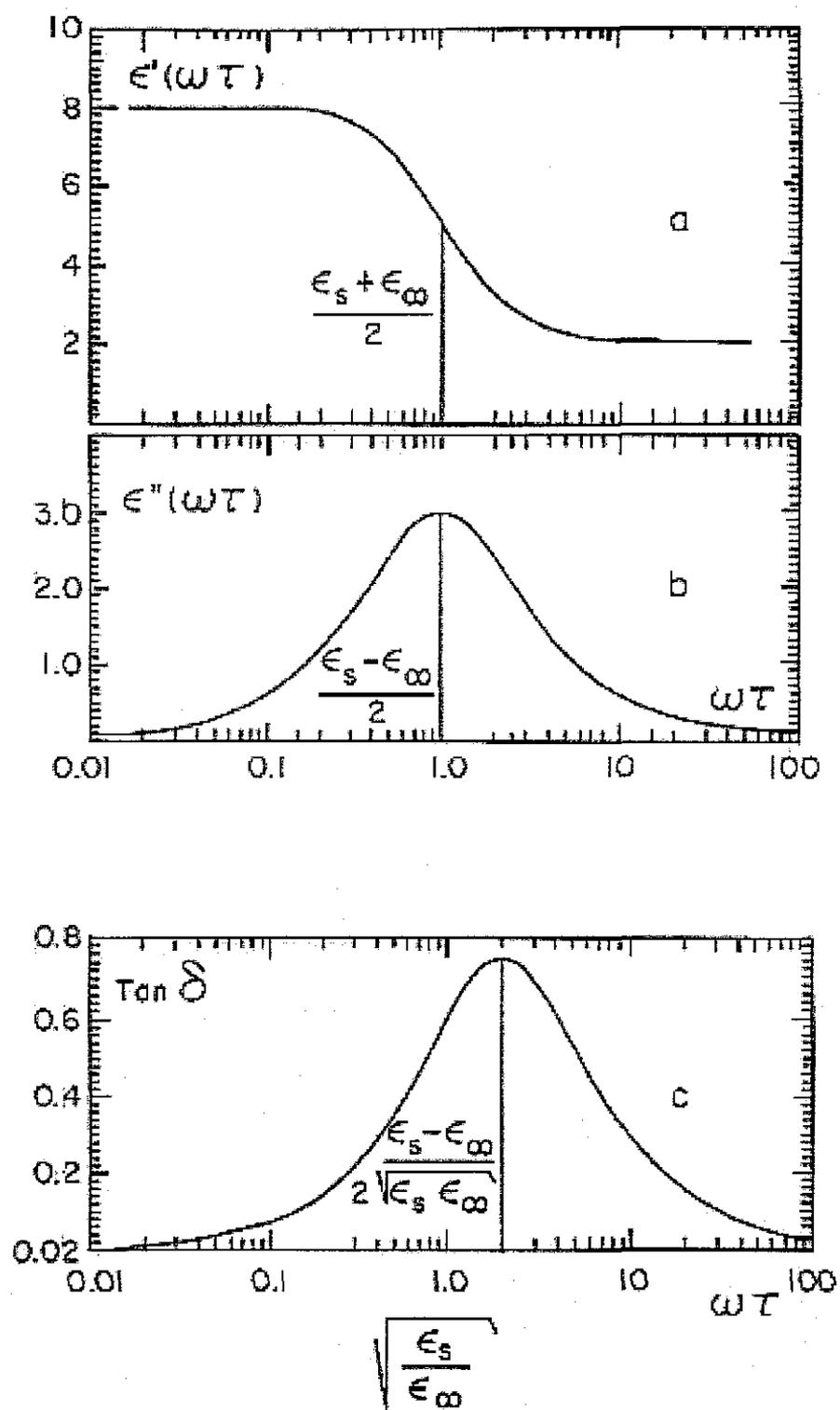


Fig 1.2.- Comportamiento ideal de las funciones (a)  $\epsilon'$ , (b)  $\epsilon''$ , (c)  $\text{Tan } \delta$ , todas ellas en función de  $\omega\tau$ , para un material dieléctrico con un único tiempo de relajación.

En estas circunstancias, se propone<sup>2,3</sup> que  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  se calculen como

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{F(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (40)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{F(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (41)$$

en lugar de usar las ecs. (37) y (38). Aquí,  $F(\tau)$  es la función de distribución de los tiempos de relajación, y se cumple que

$$\int_0^{\infty} F(\tau) d\tau = 1 \quad (42)$$

Cuando se aplica a un dieléctrico un campo eléctrico alterno, el grado al cual cada mecanismo de polarización contribuye a la polarización total del material, depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La polarización electrónica puede seguir campos alternos en el intervalo entre  $10^{12}$ - $10^{15}$  hz, mientras que la polarización iónica lo hace en el intervalo de  $10^9$ - $10^{12}$  hz. Cuando se trata de materiales polares, los dipolos permanentes pueden seguir campos entre  $10^6$  y  $10^9$  hz. Así entonces, haciendo un barrido en el dominio de la frecuencia, a partir de la respuesta de un dieléctrico a un campo aplicado, es posible establecer qué tipos de procesos son los importantes en la respuesta eléctrica del material.

#### 1.1.5 PROCESOS DE CONDUCCIÓN, CONDUCTIVIDAD Y MOVILIDAD.

En la caracterización eléctrica de un material dieléctrico, es importante investigar qué tipo de portadores ( electrones, huecos, iones, etc ) de carga son los responsables del proceso de conducción ante la aplicación de un campo eléctrico. Así mismo, a partir de los datos de conducción disponibles es posible obtener información microscópica del material, al menos a nivel cualitativo, acerca del tipo de defectos presentes en la estructura cristalina.

De manera elemental, en un circuito eléctrico la intensidad de corriente  $i$  que circula se obtiene a partir de la ley de Ohm  $i = V/R$ , donde  $V$  es la diferencia de potencial aplicada (en volts) y  $R$  la resistencia eléctrica (en ohms). Si la ley de Ohm se cumple,  $R$  es una constante independiente de los valores de  $i$  y  $V$ . De manera alternativa, la ley de Ohm puede escribirse como

$$J = \sigma \tilde{E} \quad (43)$$

donde  $\mathcal{J}$  es la densidad de corriente (  $\text{amp}/\text{m}^2$  ),  $\sigma$  (  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  ó  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ) es la conductividad eléctrica y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico

Supongamos que se tiene una muestra de un material cualquiera , conformado como un cilindro circular recto de longitud  $l$  y sección transversal  $A$  en cuyos extremos se aplica una diferencia de potencial  $V$ , la relación entre las dos formas de escribir la ley de Ohm está dada por  $J = i/A$ ,  $E = V/l$  y  $\sigma = (1/R)(l/A)$ . A la cantidad

$$g = \frac{l}{A} \text{ (m}^{-1} \text{ o' cm}^{-1} \text{ )} \quad (44)$$

se le conoce como factor geométrico de la muestra y resulta de gran importancia en el cálculo de los parámetros eléctricos que caracterizan al material

La conductividad es en general un tensor y solo en el caso de materiales isotrópicos se trata de un escalar. Por otro lado, si se cumple la ley de Ohm,  $\sigma$  debe ser independiente de  $\vec{E}$  y de  $\mathcal{J}$ .

Desde un punto de vista microscópico, la densidad de corriente está dada como

$$\mathcal{J} = nq\bar{v}_d \quad (45)$$

en la cual  $n$  es la densidad de portadores libres que contribuyen a la conductividad,  $q$  es su carga, y  $\bar{v}_d$  es la velocidad de deriva adquirida por la aplicación del campo eléctrico<sup>11,12</sup>

Utilizando un modelo sencillo de colisión-aceleración, es posible demostrar<sup>1</sup> que  $\bar{v}_d$  representa una velocidad promedio constante que es proporcional al campo eléctrico aplicado. Así entonces, es usual definir una cantidad llamada la movilidad  $\mu$  de un portador de carga por la ecuación

$$v_d = \mu E \quad (46)$$

que representa la velocidad adquirida por unidad de campo eléctrico aplicado.

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene

$$\sigma = nq\mu \quad (47)$$

Al considerar la ecuación (47) se observa que la validez de la ley de Ohm requiere que ni  $\mu$  ni  $n$  sean función del campo eléctrico. Un incremento sustancial en el campo eléctrico dará como resultado que  $n$  y  $\mu$  sean funciones de  $E$ , produciendo un incremento en  $n$  como resultado de la activación de diversos mecanismos<sup>11,12</sup>. Así mismo la movilidad puede

resultar afectada por un incremento de  $E$  si los procesos de dispersión que controlan la movilidad son función de la energía de los portadores de carga.

La principal diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes, radica en sus distintas capacidades para conducir corriente eléctrica bajo la aplicación de un campo eléctrico, es decir sus conductividades son diferentes. Así, los metales conducen fácilmente la electricidad teniendo valores típicos de conductividad de alrededor de  $10^5$  a  $10^6$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$ , los aislantes conducen muy poco o nada  $\sigma \leq 10^{-15}$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$  y los semiconductores se encuentran entre ellos con  $\sigma$  entre  $10^{-5}$  a  $10^3$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$  [ref 21]. Los límites entre estos tres conjuntos de valores son arbitrarios y existe entre ellos cierto traslape.

Existe una diferencia fundamental entre el mecanismo de conducción para metales, aislantes y semiconductores, pues el hecho es que la conductividad de los aislantes y semiconductores se incrementa rápidamente cuando se incrementa la temperatura mientras que la conductividad en los metales muestra un ligero pero gradual descenso con el aumento de esta <sup>1</sup>

Las características generales de los sólidos en cuanto a su capacidad de conducción de carga eléctrica, se describen en términos del modelo de bandas.

### 1.1.6 CONDUCCIÓN POR BANDAS

Cuando se juntan átomos para formar un sólido, los niveles exteriores o de valencia de los átomos libres, se convierten en bandas de energía, formadas a partir de estos niveles discretos muy próximos entre sí. De esta manera un sólido formado por  $N$  átomos tendrá bandas de energía construidas, cada una de ellas, a partir de  $N$  niveles muy próximos.

Como ejemplo, un nivel  $s$  se convierte en una banda  $s$  con capacidad para  $2N$  electrones ( al considerar el spin del electrón y tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli ). Un nivel  $p$  se convierte en una banda  $p$  con capacidad para  $6N$  electrones. Las bandas importantes en el proceso de conducción eléctrica involucra solamente las capas externas de electrones en un átomo, esto es, los electrones de valencia. Las capas internas no toman parte en el proceso de conducción. La última banda que está ocupada por electrones, ya sea total o parcialmente, se llama banda de valencia.

Las bandas están separadas entre si por bandas prohibidas para los electrones, aunque hay ejemplos donde las bandas se traslapan

Dado que el número de electrones que hay en un cristal es limitado, los electrones disponibles se distribuyen en los niveles energéticos que forman las bandas; las bandas energéticas ocupadas resultan ser las más bajas. Las demás bandas quedarán vacías

El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de cómo estén ocupadas normalmente. En función de esta estructura, pueden considerarse los siguientes casos:

- i) Si se aplica un campo eléctrico a un material en el cual la última banda en la que existen electrones está parcialmente ocupada, los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación pueden adquirir energía cinética suficiente y pasar a niveles de energía superiores dentro de la misma banda. Así en el material comenzará a circular una corriente de electrones. Estos materiales con banda de valencia parcialmente ocupada conducen fácilmente la corriente eléctrica y son metales
- ii) Si la banda de valencia está completamente llena y la banda prohibida que le sigue es de más de 2 o 3 eV de ancho, el aplicar al material un campo eléctrico externo, no crea una corriente eléctrica debido a que la energía de los electrones no puede variar en la banda llena al no existir niveles energéticos disponibles. Para que estos electrones puedan adquirir suficiente energía a partir del campo y puedan realizar el salto de la banda de valencia a la siguiente banda vacía, **la banda de conducción**, se necesita que el campo eléctrico aplicado sea del orden de 5000 N/m . Estos materiales son aislantes
- iii) Si la estructura de bandas del material es como la descrita en el inciso anterior pero el ancho de la banda prohibida es menor que 2 ó 3 eV., se dice que el material es un semiconductor. En un semiconductor es posible promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a expensas de una cierta cantidad de energía térmica  $kT$ . Así al aumentar la temperatura del material, los electrones más próximos al límite superior de la banda de valencia (borde de la banda de valencia ) pueden adquirir suficiente energía para vencer la brecha de energía prohibida e integrarse a la banda de conducción en la cual, bajo la aplicación de un campo externo, puedan producir una corriente eléctrica.

### 1.1.7 CONDUCCIÓN ELECTRICA EN SEMICONDUCTORES

Todo electrón que es térmicamente promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, deja en la primera un hueco cargado positivamente ( defecto electrónico

intrínseco ) en algún nivel electrónico cercano al borde de la banda de valencia. Esto hace posible que al aplicar un campo externo, se genere corriente eléctrica tanto en la banda de valencia como en la de conducción. Esta corriente está gobernada por la cantidad de huecos  $p_i$  que se generan por acción térmica en la banda de valencia y de un igual número de electrones  $n_i$  promovidos a la banda de conducción. El subíndice  $i$  significa intrínseco. En un semiconductor intrínseco  $n_i$  y  $p_i$  están dados por la expresión<sup>11,12</sup>

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{-E_g/2K_B T} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2K_B T}} \quad (48)$$

en la que  $m_e$ ,  $m_h$  son, respectivamente, las masas efectivas de electrones y huecos en el potencial periódico de la red cristalina;  $E_g$  da el ancho de la banda prohibida en eV. y  $T$  es la temperatura absoluta. Así mismo,  $N_c$  y  $N_v$  son respectivamente, las densidades efectivas de estados en la banda de conducción y en la de valencia. Como ejemplo, los valores de  $N_c$  y  $N_v$  para el silicio a temperatura ambiente, son ambos del orden<sup>11,12</sup> de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

La conductividad eléctrica, en presencia tanto de electrones como de huecos, viene dada por la suma de las dos contribuciones. Según la ec (47)

$$\sigma_i = (n_i e \mu_e + p_i e \mu_h) = e (N_c N_v)^{1/2} (\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2K_B T} \quad (49)$$

en donde  $e$  representa la carga del electrón y  $\mu_e$  y  $\mu_h$  son, respectivamente las movilidades de electrones y huecos. Se sabe<sup>1,2,3</sup> que la dependencia de la movilidad respecto de la temperatura está en el intervalo entre  $T^{1.5}$  a  $T^{2.5}$  de manera que la presencia de la movilidad en la ec. (49), no afecta en gran medida el valor de  $\sigma$ .

Cuando un semiconductor es envenenado con impurezas, el semiconductor se convierte en extrínseco. A consecuencia del envenenamiento, aparecen niveles energéticos dentro de la banda prohibida de energía, lo que facilita, por acción de la temperatura, el paso de electrones de valencia hacia la banda de conducción. Ciertos tipos de impurezas e imperfecciones afectan fuertemente las propiedades eléctricas de un semiconductor, por ejemplo<sup>11</sup>, la adición de boro al silicio en la proporción de 1 átomo de boro por cada  $10^5$  de silicio, incrementa la conductividad del silicio puro en un factor de  $10^3$ , a temperatura ambiente. Las impurezas que se pueden agregar a un semiconductor pueden ser donadoras: aquellas que contribuyen con electrones libres a la banda de conducción, o aceptoras: aquellas que contribuyen a generar huecos en la banda de valencia.

En un semiconductor extrínseco, la ley de acción de masas relaciona la densidad intrínseca  $n_i$  de portadores de carga con sus densidades  $n$  y  $p$ , de electrones y huecos en cualquier otra circunstancia, es decir, en un semiconductor de alta pureza o en uno que contenga impurezas ya sean donadoras o aceptoras. La ley de acción de masa expresa que

$$np = n_i^2 \quad (50)$$

En un semiconductor pueden estar presentes ambos tipos de impurezas, pero el proceso de conducción estará dominado por alguna de ellas. Si en la conducción predominan electrones, se habla de un semiconductor tipo  $n$ ; si el tipo de portador mayoritario son los huecos, se habla de un semiconductor tipo  $p$ .

### 1.1.8 CONDUCCIÓN IONICA.

En estructuras cristalinas cuyo enlace predominante sea el enlace iónico ( como por ejemplo el NaCl ) es posible el transporte de carga por medio de iones.

Que una corriente de iones se establezca depende, en gran medida, de la presencia de sitios vacantes en la red cristalina, a través de los cuales otros iones se puedan mover. Se sabe<sup>12</sup> que para que un sólido real sea estable, un cierto número  $N$  de defectos puntuales deben estar presentes en su estructura, para cualquier temperatura superior a 0 °K. Es a través de estos defectos, principalmente vacancias, que se puede establecer una corriente eléctrica (cuando los iones saltan de un sitio vacante a otro ) a partir de iones.

Si en un material iónico se introducen impurezas<sup>11,21</sup> de valencia distinta de la que tendría un átomo normal perteneciente a la red cristalina ( impureza aliovalente ) se puede lograr que el número de defectos se incremente de manera notable. La concentración final de defectos queda establecida por la concentración de impurezas, independientemente de la temperatura. Sin embargo, otros factores, tales como tipo de atmósfera, temperaturas elevadas y presión aplicada, pueden influir en la cantidad y tipo de defectos presentes en el material. En general, ya que el movimiento de iones entre sitios vacantes de la red requiere vencer barreras de energía grandes, es lógico esperar que la movilidad de los portadores iónicos sea baja, aún a temperaturas elevadas.

### 1.1.9 MATERIALES FERROELÉCTRICOS.

En algunos materiales ( materiales polares ) de estructura cristalina específica, el centro de gravedad de la carga positiva y la carga negativa no coinciden dentro de la celda unitaria,

aún sin la aplicación de un campo eléctrico externo. Como resultado aparece un dipolo eléctrico y por lo tanto una polarización espontánea neta por unidad de volumen.

Entre los 32 grupos puntuales en los que los materiales pueden ser divididos de acuerdo a su simetría cristalográfica, 11 poseen un centro de simetría, son materiales centrosimétricos y por lo tanto no poseen propiedades polares. De los 21 grupos no centrosimétricos, 20 de ellos exhiben polarización cuando se someten a un esfuerzo mecánico y son llamados pizoeléctricos; uno de los grupos no centrosimétricos (cúbico 432) posee elementos de simetría que al combinarse, excluyen el carácter pizoeléctrico. Los cristales pizoeléctricos obedecen una relación lineal entre la polarización  $P$  y la fuerza  $F$

$$P_i = d_{ij} F_j \quad (51)$$

Donde  $d_{ij}$  es el coeficiente pizoeléctrico<sup>7</sup>. El efecto pizoeléctrico inverso conduce a una deformación mecánica bajo la aplicación de un campo eléctrico. Diez de los 20 grupos pizoeléctricos poseen un eje polar único. En cristales no conductores, se puede observar un cambio en la polarización al variar la temperatura; estos son los cristales piroeléctricos.

Si la polarización de un cristal piroeléctrico puede ser invertida por la aplicación de un campo eléctrico externo, entonces se dice que el material es un ferroeléctrico.

El conocimiento de el grupo puntual al que pertenece un cristal, es suficiente para determinar si es pizoeléctrico o piroeléctrico; la condición de poder invertir la dirección del vector de polarización es una condición necesaria para establecer la ferroelectricidad. Mientras que todos los materiales ferroeléctricos son pizoeléctricos, la aseveración inversa no es cierta: por ejemplo, el cuarzo es pizoeléctrico, pero no ferroeléctrico.

## 1.2 ESTRUCTURAS MODULADAS.

En el estudio de los compuestos  $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$  aparecen de manera sistemática rasgos que son característicos de un conjunto de estructuras conocidas como **Estructuras Moduladas**.

En los siguientes párrafos se sintetizan algunas de las características importantes de este tipo de estructuras<sup>28</sup>.

El patrón de difracción de una estructura modulada es frecuentemente caracterizado por la aparición de reflexiones débiles derivadas de y frecuentemente cerca de las reflexiones de una estructura base. Estas reflexiones débiles llamadas satélites, frecuentemente forman secuencias lineales o arreglos bi o tridimensionales asociados con las reflexiones básicas.

Cuando arreglos de satélites pertenecientes a diferentes puntos básicos se reúnen, ellos no necesariamente checan, es decir, ellos no pertenecen necesariamente a una red recíproca común. En el caso más simple de arreglos lineales, una anomalía de espaciamento o una anomalía de orientación o una combinación de ambas puede ocurrir. En este caso llamamos al patrón de difracción “inconmensurado”. En algunos sistemas la posición de los satélites puede cambiar continuamente al *variar algún parámetro* tal como la temperatura.

Una estructura modulada usualmente se origina a partir de una estructura básica que contiene entidades que pueden ser alteradas, localizadas sobre una red perfectamente periódica. La modulación entonces consiste en la modificación de estas entidades por una o más fuerzas generadoras. Estas fuerzas tienden a imponer sus propias periodicidades que no son, necesariamente, las mismas de la red básica. Si la periodicidad no está racionalmente relacionada en espaciamento y/o orientación a la periodicidad básica, la modulación es llamada inconmensurada. Los diferentes tipos de estructuras moduladas pueden ser clasificadas bien en términos de la entidad que es modificada o bien en términos de las fuerzas generadoras en competencia. Acordemente a la intensidad relativa de las interacciones entre fuerzas competidoras, la modulación puede variar desde continua a discreta.

### **1.2.1 Entidades que pueden modificarse.**

En estructuras moduladas por deformación ( desplazativas ), la entidad modificada es la posición de uno o más átomos; en estructuras moduladas por ocupación es la ocupación de uno o más sitios particulares de la estructura básica la entidad a ser modificada; en estructuras moduladas por spin, es el spin de uno o más átomos la entidad a modificarse, en la modulación de ondas de densidad de carga es la distribución de la carga eléctrica y los desplazamientos atómicos asociados aquello que se puede modificar.

En las estructuras moduladas por interfases es la presencia de interfases planas lo que da lugar a la modulación. Estas pueden ser interfases originadas por un deslizamiento o por una traslación de todo un sector de la red ( fronteras de antifase, fallas de apilamiento, planos cristalográficos de corte o exfoliación ), planos de gemelación ( macla) fronteras de inversión o una combinación de ellas

### 1.2.2 Fuerzas generadoras de las estructuras moduladas.

Las estructuras moduladas pueden ser clasificadas acordemente a las fuerzas generadoras que dan lugar a la modulación.

En sistemas magnéticos la fuerza motriz puede originarse a partir de los diferentes agentes que contribuyen a la energía magnética: que uno de estos agentes al estar presente disminuya la energía magnética del sistema favorecerá su aparición.

En estructuras moduladas por deformación la fuerza generadora podría ser la energía de interacción coulombiana o energía de cohesión de la red. Esta energía puede ser disminuida al crear una periodicidad ( modulación )<sup>28,125</sup>.

Otro fenómeno de modulación es el desajuste entre redes ( estructuras no compatibles ). Cuando dos estructuras con diferentes subredes coexisten en un material, ambas estructuras podrían influenciarse una a la otra de manera de crear una modulación mutua con una periodicidad que está cerca de un múltiplo común de ambas periodicidades básicas. Si estas son inconmensuradas, la modulación es también inconmensurada. Ejemplos bidimensionales son las interfases planas entre estructuras como en el caso de capas adsorbantes y capas epitaxiales, o interfases entre dominios de la misma estructura pero de diferentes orientaciones. Otros ejemplos son los compuestos de intercalación en los cuales capas entre sandwiches de la estructura huésped son llenados con átomos que tienden a formar una diferente periodicidad. En las estructuras conocidas como fases de Nowotny (escalera de chimenea) los canales en la subred tetragonal, estructurada con metales de transición, son llenados con hélices de Silicio o Germanio.

La composición puede ser otra fuerza generadora para la formación de estructuras moduladas y compuestos de capas mezcladas. También en estructuras moduladas por interfases estas pueden jugar un papel importante suponiendo que las interfases son no conservativas. Estructuras químicamente gemeladas pertenecen a esta categoría. En estructuras moduladas por interfases, la energía elástica de interacción entre las interfases puede ser también un factor de fuerza generadora.

Algunas estructuras moduladas son generadas como consecuencia del mecanismo de crecimiento cristalino. Por ejemplo algunos politipos de SiC o ZnS, los cuales son de hecho estructuras moduladas por traslación de interfase, pueden mostrar periodicidades muy grandes que son generadas durante el crecimiento en espiral del cristal. Un caso especial

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

son las estructuras en capas epitaxiales crecidas artificialmente tales como GaAs-AlAs las que pueden ser consideradas como compuestos de capas mezcladas. Aquí la modulación, es decir, la secuencia de capas, puede ser controlado capa por capa durante el crecimiento por epitaxia de haz molecular MBE.

### 1.3 LAS FASES DE AURIVILLIUS.

La familia de las llamadas fases de Aurivillius, está formada por materiales entre los que se encuentran una gran cantidad de ferroeléctricos desplazativos<sup>31</sup>.

Sus estructuras, en la fase ferroeléctrica, pueden ser descritas en términos de una estructura prototipo de alta simetría perteneciente al grupo de espacio  $I4/mmm$ , con parámetro de red  $a_p = b_p = 3.85 \text{ \AA}$ , (  $p$ =perovskita ó referente a la capa tipo perovskita ) modificada por desplazamientos relativamente pequeños en amplitud y que formalmente producen la disminución en la simetría del grupo de espacio. Los compuestos pueden ser descritos<sup>29,30</sup> por la composición general  $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$  y la estructura prototipo no polar puede describirse convenientemente como  $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m-1})^{2-}$  ya que las fases están formadas por el apilamiento regular de capas de óxido de bismuto  $(Bi_2O_2)^{2+}$  y bloques tipo perovskita  $(A_{m-1}B_mO_{3m-1})^{2-}$  ( fig. 1.3 ). Se presume<sup>30</sup> que esta es la estructura que corresponde a la estructura cristalina de estos materiales a altas temperaturas, esto es, para temperaturas superiores a su temperatura de transición o temperatura de Curie  $T_c$ . En esta expresión A representa un catión o combinación de cationes adecuados cuyo tamaño y carga les permita ocupar sitios de coordinación 12 tales como por ejemplo  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ln^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , etc. Por otro lado, B es un catión o combinación de cationes compatibles con la coordinación octaedral como es el caso de  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ , etc.; m es un entero llamado factor de integración y corresponde al número de capas bidimensionales de octaedros de oxígeno  $BO_6$  colocadas entre cada dos capas consecutivas de óxido de bismuto  $(Bi_2O_2)^{2+}$ . Estos octaedros se encuentran unidos por sus vértices y a partir de ellos se forman los bloques tipo perovskita  $(A_{m-1}B_mO_{3m-1})^{2-}$ . Las capas  $(Bi_2O_2)^{2+}$  están compuestas de una red cuadrada de aniones oxígeno con los iones  $Bi^{3+}$  colocados en una secuencia de posiciones que se alternan por arriba y debajo de la red de oxígenos, formando pirámides de base cuadrada  $BiO_4$  que comparten sus lados basales .

Si  $m$  es par, el conjunto de capas tipo perovskita ubicado entre las capas de óxido de bismuto tiene como centro la posición A y posee un elemento de simetría especular perpendicular al eje  $c$ ; este espejo separa a los octaedros. Si  $m$  es impar el centro está en posición B y el plano especular divide a los octaedros<sup>52</sup>.

El plano paralelo a las capas de óxido de bismuto se define como el plano  $a$ - $b$  de la celda primitiva, de manera que el apilamiento de capas se da a lo largo del eje  $c$ .

Se ha propuesto<sup>30</sup> que las redes de Bravais de las fases de Aurivillius ferroeléctricas poseen una celda unitaria con plano basal que es el doble del plano basal de la fase paraeléctrica ( fig. 1.3 )  $a=b=\sqrt{2}a_p$ . La onda de deformación, de longitud de onda infinita, que acompaña las modulaciones desplazativas y que es responsable<sup>81</sup> de esta expansión del plano basal, conduce a una ligera distorsión de tipo ortorrómbica ( a veces monoclinica ), esto es  $a \neq b$ , y transforma formalmente el grupo  $I4/mmm$  de la estructura patrón a una estructura promedio subyacente  $Fmmm$  (  $a \approx b \approx 3.85\sqrt{2} \text{ \AA}$ ,  $c$  ) que usualmente se toma como nueva estructura patrón.

Como en el caso de los compuestos con estructura perovskita, es el tamaño relativo de los cationes A y B lo que determina, vía el factor de tolerancia<sup>31</sup> clásico  $t = \frac{r_A + r_O}{2(r_B + r_O)}$ , la

estabilidad de la estructura. En esta expresión  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  representan, respectivamente, los radios iónicos de los cationes A, B y el anión oxígeno.

Las posibilidades son sin embargo, reducidas debido a la necesidad de que las capas adyacente de óxido de bismuto  $(Bi_2O_2)^{2+}$  y los bloques tipo perovskita  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  se adapten para tener las mismas dimensiones laterales. Subbarao [ref. 30, 36] señaló que el factor de tolerancia para la capa tipo perovskita se encontraba en el rango 0.81-0.93, es decir, tenía un rango más estrecho que el observado para perovskitas puras (0.77-1.01). Sin embargo Ismailzade y colaboradores [ref. 33] calcularon los factores de tolerancia y determinaron que la estructura laminar puede formarse si  $0.87 < t < 0.99$ .

Teóricamente todos los valores de  $m$  desde 1 hasta infinito ( para perovskitas puras ) son posibles mientras las reglas geométricas de empaquetamiento de iones sean respetadas dentro de la capa tipo perovskita y la deformación elástica inducida por la conexión de las dos diferentes capas sea aceptable. Sin embargo se ha encontrado<sup>31,80</sup> que fases de Aurivillius con  $m > 5$  son ya muy difíciles de obtener.

#### 1.4.- EL TITANATO DE BISMUTO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es quizá el miembro más estudiado (tanto en forma cerámica como en monocristal) de esta familia y corresponde a un valor del factor de integración  $m=3$ . Su simetría es monoclinica<sup>34</sup> en la fase ferroeléctrica pero es generalmente representada usando un sistema ortorrómbico donde el eje  $c$  es perpendicular a las capas de óxido de bismuto y la mayor componente de la polarización espontánea se encuentra en la dirección  $a$  en el plano  $a$ - $b$  en la capa tipo perovskita. En la figura 1.3 se muestra la mitad de la celda unitaria pseudotetragonal de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Existe una pequeña componente de polarización espontánea a lo largo de  $c$ .

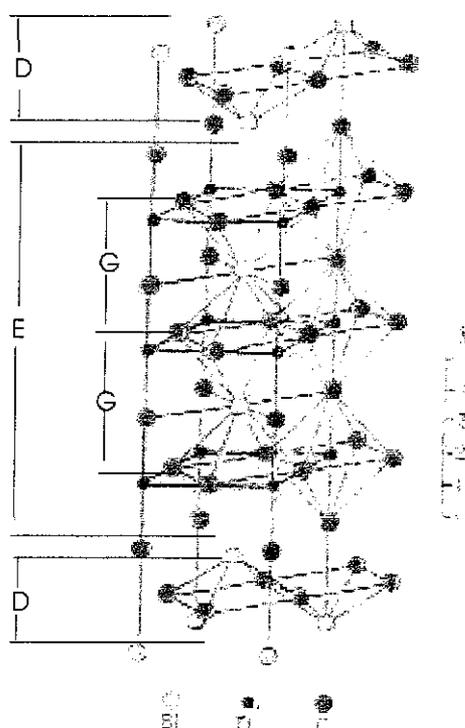


Fig 1.3 La mitad de la celda unitaria pseudotetragonal de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( de  $z \approx 0.25$  a  $z \approx 0.75$ ).  $E$  denota la capa tipo perovskita  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ ,  $D$  la capa de óxido de bismuto  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , y  $G$  las celdas unitarias de una hipotética estructura de perovskita  $\text{BiTi}_3$  ( tomada de la referencia 29 ).

Su estructura cristalina puede ser descrita como un apilamiento de capas<sup>36</sup> de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$  y  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})$  a lo largo del eje  $c$ . En las unidades  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})$ , los iones  $\text{Ti}$  están encerrados dentro de octaedros de oxígeno, los cuales están unidos por sus esquinas formando cadenas

lineales O-Ti-O. Los iones Bi ocupan los espacios en el sistema de octaedros  $\text{TiO}_6$ . Así, las unidades  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})$  poseen una notable similitud con la estructura tipo perovskita. La altura de la capa con estructura tipo perovskita limitada entre dos capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$  en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es igual a seis distancias Ti-O o aproximadamente tres unidades tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ . Los parámetros de red determinados para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  monocristalino tienen los siguientes valores a temperatura ambiente<sup>52</sup> :  $a = 5.411 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.448 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.83 \text{ \AA}$ . Al aumentar la temperatura, decrece la distorsión ortorrómbica  $b/a$  y aproximadamente a  $675^\circ\text{C}$ , el sistema pasa a una estructura tetragonal.

La conductividad eléctrica en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es altamente anisotrópica, alcanzando su máximo valor en el mismo plano donde se da la polarización máxima, el plano a-b.

Estudios realizados por Shulman y colaboradores<sup>82</sup>, hacen ver que la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  no contaminado es electrónica tipo p

CAPITULO 2  
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

En este trabajo se sintetizaron una serie de soluciones sólidas sustitucionales de fórmula  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ellas, se introduce una tierra rara en lugares A de la red del compuesto padre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  dentro de la capa tipo perovskita. Se señalan concretamente estos sitios como aquellos donde se realiza tal sustitución porque se sabe<sup>29,31,44,45</sup> que esta sustitución es poco probable en la capa de óxido de bismuto debido a que la coordinación tetragonal de  $\text{Bi}^{3+}$  en la capa de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  resulta poco atractiva para cationes más simétricos como son los cationes de tierras raras. De hecho, A Castro y P. Millán<sup>44,45</sup> reportan la sustitución de iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Te}^{4+}$  dentro de esta capa, en virtud de que ellos al igual que  $\text{Bi}^{3+}$  un par de electrones estereoquímicamente activos<sup>19,21,52</sup>. Los iones de tierras raras utilizadas fueron  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , y  $\text{Dy}^{3+}$  pues su radio iónico permite coordinación 12 que es un requisito importante para que un catión pueda ocupar sitios A<sup>32</sup>. El ion  $\text{Pr}^{3+}$  es de tamaño similar al ion  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  se encuentra en el límite inferior de radios iónicos que permiten hacer tal sustitución y entre ellos Nd y Gd con radios iónicos intermedios dentro del intervalo permitido<sup>18</sup>. En principio, al hacer la sustitución iónica, existe balance de carga pues los iones que sustituyen a  $\text{Bi}^{3+}$  poseen la misma carga.

La síntesis de los compuestos estudiados se realizó utilizando reacción en estado sólido. Para preparar las muestras de las soluciones  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , se mezclaron con acetona en mortero de ágata,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (Sterm Chemicals 99.99% de pureza) y las cantidades adecuadas del óxido apropiado  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . (99.9 % de pureza de CERAC).

Las mezclas de óxidos fueron pesadas y depositadas en una mufla eléctrica en atmósfera de aire. En ella permanecieron a 900 °C por 19 hrs dentro de crisoles de platino con tapa. Al término de este periodo, las muestras fueron sacadas de la mufla, molidas y nuevamente pesadas para, después, ser colocadas a una temperatura de 1050 °C por 22 hrs

Al final de este tiempo, los productos obtenidos fueron pesados, y con ello, pudo determinarse que la pérdida de material durante todo el proceso, fue menor al 3% en todos los casos

En la tabla I se presenta la descripción del conjunto de compuestos preparados, en términos de  $x$  y de la tierra rara seleccionada.

Los límites de solubilidad<sup>32</sup>  $x_{\max}$  de las tierras raras utilizadas, se encuentran próximos a los valores máximos de  $x$  elegidos en este trabajo (que son mostrados en la tabla I). Por ejemplo para Pr,  $x_{\max} = 2.8$

**TABLA I**

$R_x$	X (Bi <sub>4-x</sub> R <sub>x</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )				
	Pr	0.4	0.8	1.2	1.6
Nd	0.4	0.8	1.2	1.6	
Gd	0.2	0.4	0.6	0.8	
Dy	0.2	0.4	0.6	0.8	

Una de las dificultades con algunos materiales ferroeléctricos, es su tendencia a formar pyrocloros<sup>32,80,118</sup> en lugar de estructuras tipo perovskita, lo que resulta en una disminución de su permitividad. En este trabajo se encontró que, para los compuestos estudiados, la estructura de pyrocloro comienza a formarse alrededor de 800 °C, mientras que la perovskita se forma entre 1000 y 1100 °C.

La mayoría de los compuestos se obtuvo con el procedimiento que anteriormente se describió y solamente las muestras contaminadas con Nd, con valores  $x = 1.2$  y  $x = 1.6$ , necesitaron un tratamiento adicional por 19 hr a 1050 °C para eliminar la presencia de pyrocloros.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE $R_x$ .

Con el fin de caracterizar los materiales obtenidos como producto de la reacción, se usó el método de polvos de  $R_x$  y un Difractómetro Siemens D500 con radiación Cu- $K_{\alpha 1}$ . Esta caracterización se hizo en cada una de las etapas mencionadas anteriormente hasta asegurarse que la fase obtenida fuera la esperada<sup>75</sup>.

La obtención de los parámetros de red de los distintos compuestos estudiados, se hizo, para cada uno de ellos, a partir de los datos obtenidos en dos distintos experimentos de difracción bajo diferentes condiciones de barrido.

En el primer experimento, el intervalo entre  $2^\circ$  y  $120^\circ$  se barrió en pasos de  $0.020^\circ$  utilizando 10 s por paso. En el segundo experimento, se barrió solamente el intervalo entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$  en pasos también de  $0.020^\circ$  utilizando 10 s por paso.

En el intervalo entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$  se encuentran tres reflexiones importantes para el cálculo de los parámetros de red: las reflexiones (0012), (200) y (020), siendo esta la razón del segundo experimento.

Para comprobar los resultados obtenidos en los valores de los parámetros de red, utilizando las reflexiones anteriores, se usaron distintas reflexiones obtenidas del primer experimento de difracción, tal como se describe en la sección correspondiente en el capítulo de resultados. Así mismo, el control de los productos obtenidos en la síntesis de los compuestos, se realizó siempre en las condiciones de este primer experimento.

### **2.3 CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA**

A partir de los materiales obtenidos en el punto anterior, se fabricaron pastillas (sin orientación de grano) de aproximadamente 13mm de diámetro y 1mm de espesor. Para lograrlo, se depositó una cantidad adecuada de polvo dentro de un troquel y se aplicó (haciendo el prensado a temperatura ambiente), una presión de 50 Mpa durante 3 minutos. Una vez obtenida la pastilla, se verificó que no existieran en ella grietas visibles, pues su presencia altera los resultados de las mediciones eléctricas.

Las pastillas obtenidas fueron sinterizadas; para ello, se colocaron sobre tapas de platino, en mufla eléctrica y atmósfera de aire, a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por un espacio de 12 hrs. Al finalizar el sinterizado, las muestras fueron sometidas nuevamente a caracterización por  $R_x$ . Esto se hizo para asegurar que no existiera variación en los compuestos como resultado del proceso de sinterizado.

La densidad de las pastillas sinterizadas, en todos los casos, fue de alrededor del 95% del valor teórico. Esto se debe a que las muestras obtenidas presentan una gran porosidad. Las medidas de densidad se hicieron por el método de Arquímedes en agua<sup>91,92</sup>.

A continuación se construyeron electrodos de oro en las caras planas de las pastillas. Esto se logró aplicando en ellas, una pasta gelatinosa formada a base de polvo de oro en una base de solvente orgánico, y pegando láminas pequeñas, también de oro, sobre la pasta aún fresca. La estructura resultante, electrodo-muestra-electrodo, fue sometida a una temperatura de 600 °C por 4 hrs con el fin de eliminar el solvente orgánico y que la pasta y lámina de oro formaran una estructura homogénea en cada una de las caras. Finalmente, se verificó que las caras en las que se fabricaron electrodos, no estuvieran “puenteadas” por un escurrimiento de la pasta de oro o por difusión de este metal a través de la muestra.

Las muestras fueron conectadas a un analizador de impedancias mediante alambres de platino atados a las láminas de oro que fueron pegadas en sus caras planas. Finalmente, las pastillas se colocaron dentro de un horno eléctrico vertical. Todos los experimentos se efectuaron en atmósfera de aire.

El sistema utilizado para efectuar las mediciones AC a temperatura fija, comprende un analizador de impedancias Hewlett Packard HP4192A, una computadora personal para su control y un horno eléctrico vertical. El arreglo experimental completo se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.

Un experimento AC típico, consiste en fijar la temperatura del horno ( precisión de  $\pm 2$  °C ) en algún valor elegido y hacer que el analizador tome lecturas de impedancias, tangente de pérdidas, etc. en un intervalo de frecuencias que va de 5Hz a 13 Mhz. El dispositivo realiza un total de 94 lecturas (cada una de las lecturas es el promedio de 10 mediciones ) en frecuencias predeterminadas y distribuidas regularmente dentro de este intervalo.

Con el fin de obtener una medida precisa de la temperatura de la muestra, un termopar de cromo-aluminio fue colocado a 5mm de ella. Los especímenes se mantuvieron en cada temperatura por una hora, al menos, antes de hacer las mediciones. Los experimentos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 850 °C, en pasos de 20 a 25 °C y cerca de la temperatura de transición, los incrementos fueron solo de 5 °C. El voltaje RMS aplicado en todos los casos, fue de 1 volt.

Las mediciones eléctricas fueron hechas con valores de temperatura en ascenso así como en descenso y dado que no se observaron efectos apreciables de histéresis, se presentan solamente resultados para el primer caso.

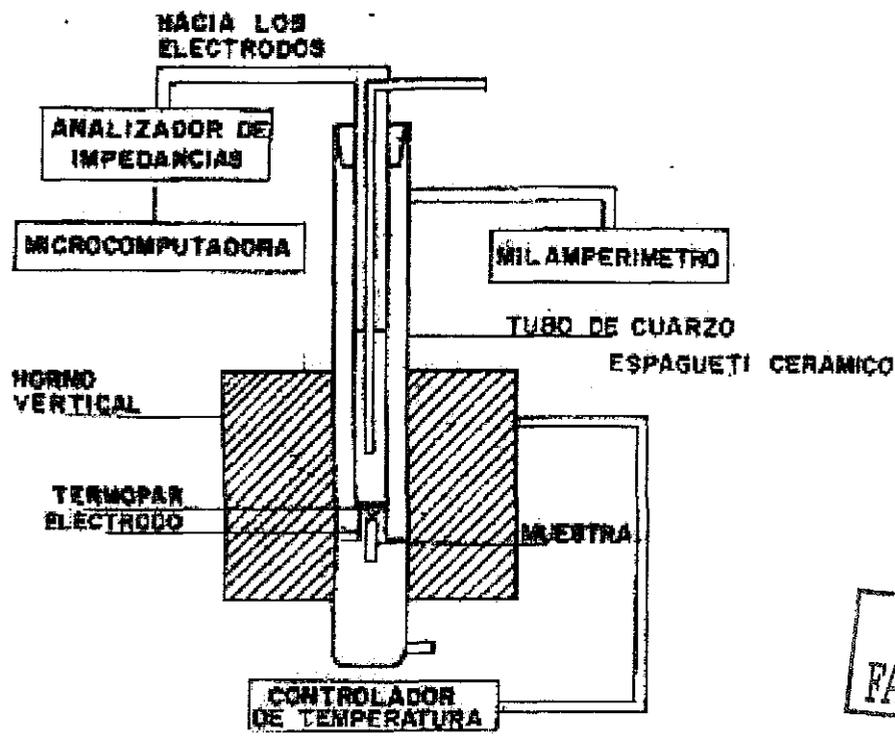


Fig 2.1. Dispositivo experimental utilizado para efectuar la caracterización dieléctrica de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

#### 2.4 MEDICIONES FOTOACÚSTICAS.

Las muestras sinterizadas en forma de pastilla (sin electrodos de oro) y cuya preparación se describió en la sección anterior, fueron utilizadas para llevar a cabo las mediciones fotoacústicas.

Para realizar las medidas fotoacústicas se utilizó un laser Nd YAG (Continuum, modelo Surelite) a una frecuencia de 10 Hz con un ancho de pulso de 7 ns. Para monitorear la variación de la energía del haz laser en tiempo real, se utilizó un divisor de haz y un detector piroeléctrico modelo RjP-735 de Lasser Previsión Corp. El haz laser fue expandido y colimado con un par de lentes de vidrio y enfocado sobre la muestra en un punto de 2 mm de diámetro.

Como transductor acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia 240 KHz. Las señales resultantes de la interacción de la muestra con el haz, fueron registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 540 y una PC a través de una interfaz GPIB.

Para variar la temperatura se utilizó un horno Omega y un controlador de temperatura Omega Engineering, Inc. La muestra contenida dentro del horno, fue unida al detector PZT

mediante una varilla de cuarzo para evitar que el detector se calentara. La unión entre varilla y PZT se logró aplicando grasa de silicón entre ellos y asegurando la unión mediante una abrazadera de acrílico. Esto asegura un buen ajuste de la impedancia acústica de manera que, la atenuación de la señal del sistema en conjunto, sea menor al 13%. El diseño experimental utilizado se muestra esquemáticamente en la figura 2.2.

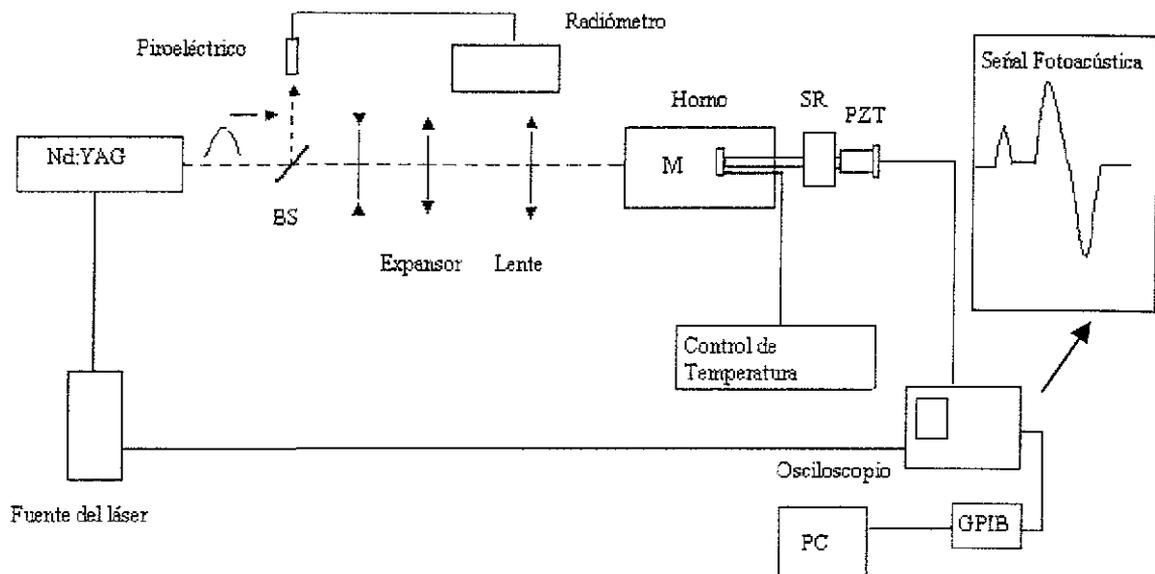


Fig 2.2 Esquema del diseño experimental utilizado para realizar las mediciones fotoacústicas. BS= Divisor de haz, M= muestra, SR= sistema de refrigeración, GPIB= interface.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En el presente trabajo se utilizaron solamente muestras cerámicas policristalinas no orientadas. No se utilizaron muestras monocristalinas.

Por esta razón es necesario conocer de qué manera se acomodan los monocristales entre sí, cuáles son su forma, su tamaño etc. De la misma forma es de gran interés investigar si existen o no otras fases presentes y cuál es la composición de los monocristales, la cual en principio, debe coincidir con la indicada por la fórmula química del compuesto.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para hacer la caracterización topográfica y análisis EDS por microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio electrónico de barrido Cambridge Leica modelo Stereoscan 440. Y para llevar a cabo esta tarea, se usaron las muestras cerámicas utilizadas en la caracterización fotoacústica descrita en la sección anterior

El estudio se realizó sobre pastillas fracturadas y sobre muestras pulidas a espejo. Para obtener los dos grupos de muestras, cada pastilla de distinta composición fue fracturada por la mitad.

Una de las mitades se estudió, sobre la fractura que le dio origen; la otra fue pulida a brillo de espejo sobre sus caras planas utilizando lijas con grano de distinto grosor, desde grano grueso para desbastar, hasta lija de agua para afinar. El pulido a espejo se hizo en dos pasos, primero utilizando pasta de alúmina como abrasivo y finalmente, una vez lavada, la muestra se sometió a un pulido intensivo con paño de franela, checando siempre al microscopio óptico, que no existieran rayones ni grietas. En todas las etapas del pulido se utilizó un aparato Dimpler marca Buehler ( Lake Blue Illinois USA ) para asegurar que la superficie pulida fuera totalmente plana.

En la caracterización topográfica de las muestras se utilizaron dos detectores: detector de electrones retrodispersados (BSE) ,de electrones secundarios (SE). Adicionalmente, se obtuvieron imágenes de la muestra a partir de la carga electrónica que es capaz de fluir a través de ella( imagen specimen current measurement SCM).

En todos los casos las muestras fueron depositadas sobre un portamuestras de aluminio, produciendo la unión muestra-portamuestras mediante una película adherente de carbón. Para ayudar a que la muestra no se cargara eléctricamente por su interacción con la microsonda, la unión entre muestra, película y portamuestras ( conectado a tierra ) fue mejorada aplicando entre ellas una película de pintura de plata ( figura 2.3 ). En ningún caso se evaporó oro o cualquier otro conductor sobre la superficie de la muestra que estaría en contacto con la microsonda.

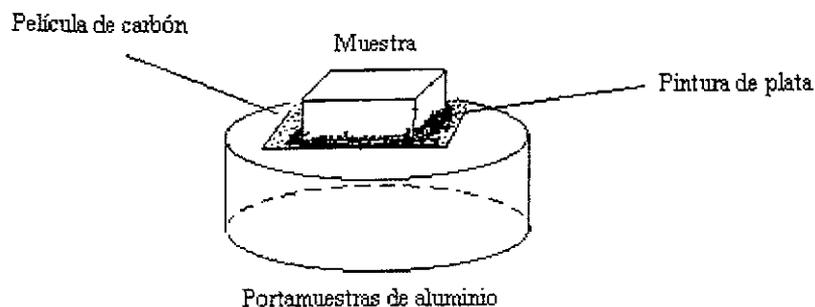


Fig 2.3. Representación esquemática de una muestra cerámica colocada sobre portamuestras de aluminio y pegada a él mediante película conductora de carbón. La unión conductora fue mejorada por la aplicación de una pintura de plata.

## 2.6 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y DE ALTA RESOLUCIÓN.

El trabajo de caracterización microestructural usando microscopía electrónica de transmisión convencional (MET) y de alta resolución (HR), se llevó a cabo sobre muestras policristalinas en polvo.

Para llevar a cabo estos estudios se fabricaron películas de polímero (bútvar) con agujeros microscópicos. Las películas al ser depositadas sobre las rejillas de cobre normalmente utilizadas en los experimentos de difracción de electrones, sirven como soporte a los pequeños monocristales de los que está formada la muestra en polvo. Los detalles de fabricación de estas películas se encuentra en la referencia 83.

El polvo utilizado fue parte de aquél con el que se fabricaron las pastillas sinterizadas utilizadas en la caracterización dieléctrica, fotoacústica, EDS y microscopía electrónica de barrido.

Se tomó una porción muy pequeña de cada solución sólidas en polvo (aproximadamente 1mg), se depositó en mortero de ágata y se molió hasta obtener un polvo muy fino. Este polvo se mezcló con agua bidestilada y se tomó una gota pequeña de la mezcla así obtenida, para ser depositada sobre la rejilla de difracción que se encontraba ya cubierta con la película con agujeros. Se esperó el tiempo necesario para que la gota se secase y finalmente la rejilla se observó al microscopio óptico para verificar que el polvo de la muestra estuviera uniformemente distribuido sobre toda su superficie.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Con este procedimiento se espera que algunos de los pequeños monocristales sean depositados de tal forma que, hablando de cualquiera de ellos, parte de su volumen descansa sobre la película mientras que el resto de él quede sin soporte sobre el agujero. Que esto suceda resulta de gran ventaja porque, al incidir el haz electrónico sobre la parte del monocristal que no está soportada por polímero, el haz electrónico que pasa a través de él, llevará información solamente del interior de la muestra y no de la película de soporte.

Los experimentos de MET fueron realizados con los microscopios electrónicos Jeol 120 Kv JEM-1200 EX y Jeol 100 Kv JEM-100 CX, mientras que los experimentos de alta resolución HR fueron llevados a cabo en el Jeol 400 Kv 4000 EX de alta resolución (HR).

Los microscopios electrónicos Jeol 2000EX a 200 Kv y Jeol 400 Kv HR cuentan con portamuestras de doble inclinación. Con él, se logra orientar la muestra cristalina de manera precisa de tal forma que el haz electrónico pueda ser difractado por una familia particular de planos cristalinos pertenecientes al mismo eje de zona. Mediante un sistema adecuado de goniómetros es posible registrar los ángulos en los que la muestra ha sido rotada respecto a dos ejes X e Y mutuamente perpendiculares. De esta manera se tiene una forma precisa de registrar la ruta por la que se navega dentro de la red recíproca del cristal y la forma de pasar de un eje zonal a otro.

Se obtuvieron patrones de difracción electrónicos para distintas orientaciones del cristal las cuales estaban caracterizadas por los ángulos girados alrededor de los ejes X e Y. A partir del conjunto de patrones de difracción obtenidos y de los ángulos girados de una orientación a otra, se construyó la red recíproca del cristal.

Se obtuvieron imágenes de campo claro, campo oscuro y patrones de difracción en diferentes ejes de zona para cada una de las 16 composiciones estudiadas.

Así mismo, se tomaron imágenes de alta resolución en diferentes ejes de zona para las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.4}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

# CAPITULO 3

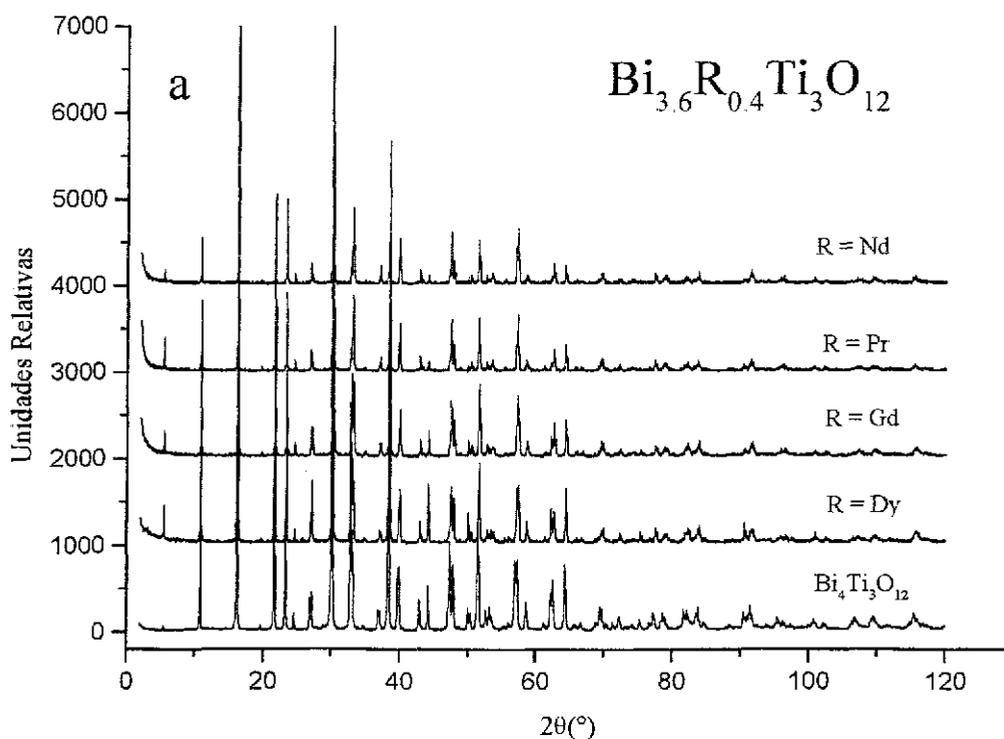
## RESULTADOS

### 3.1 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE R<sub>x</sub>.

La figura 3.1a muestra el difractograma de polvos de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  y el valor  $x=0.4$ . La figura 3.1b presenta el difractograma correspondiente para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con los valores  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$  y la figura 3.1c presenta los difractogramas del compuesto padre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  junto con los difractogramas de los compuestos  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Las distancias interplanares correspondientes a cada uno de los picos en los difractogramas de polvos de  $\text{R}_x$ , fueron calculados automáticamente por medio del programa DIFRACT-AT V 3.2 ( Socabin-95 ) En el cálculo de las distancias interplanares, este programa utiliza la ley de Bragg  $n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta$ .

Puesto que para la radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$  y  $\text{sen}\theta$  se registra para cada posición del detector de  $\text{R}_x$ , la única incógnita en la ley de Bragg, dada la posición angular de un pico en el difractograma, es  $d_{hkl}$ .



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

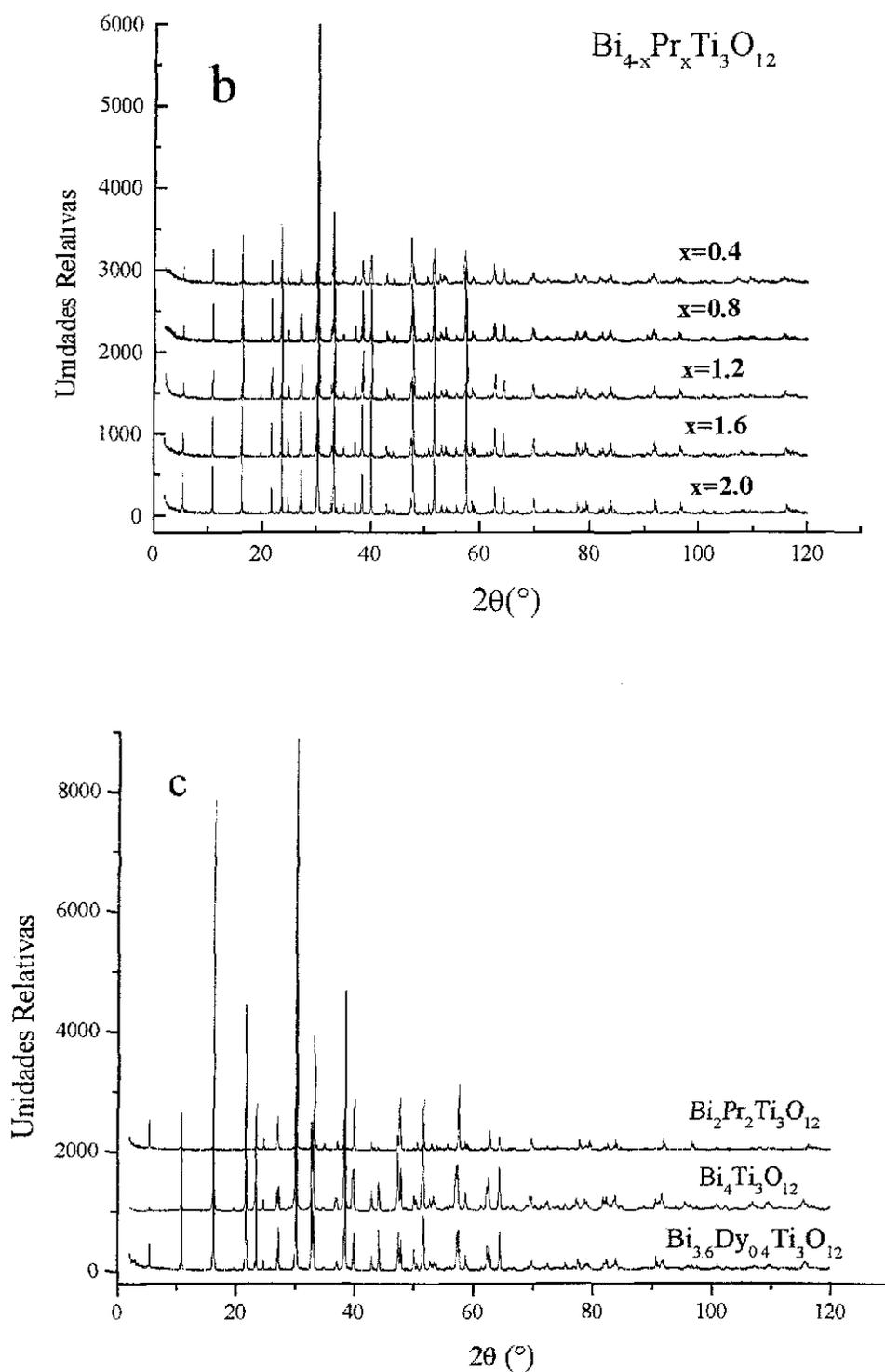


Fig 3.1. Patrón de difracción de  $R_x$  ( polvos ) de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para (a)  $R = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$  con  $x=0.4$  ; (b)  $R = \text{Pr}$  y  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$  (c)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

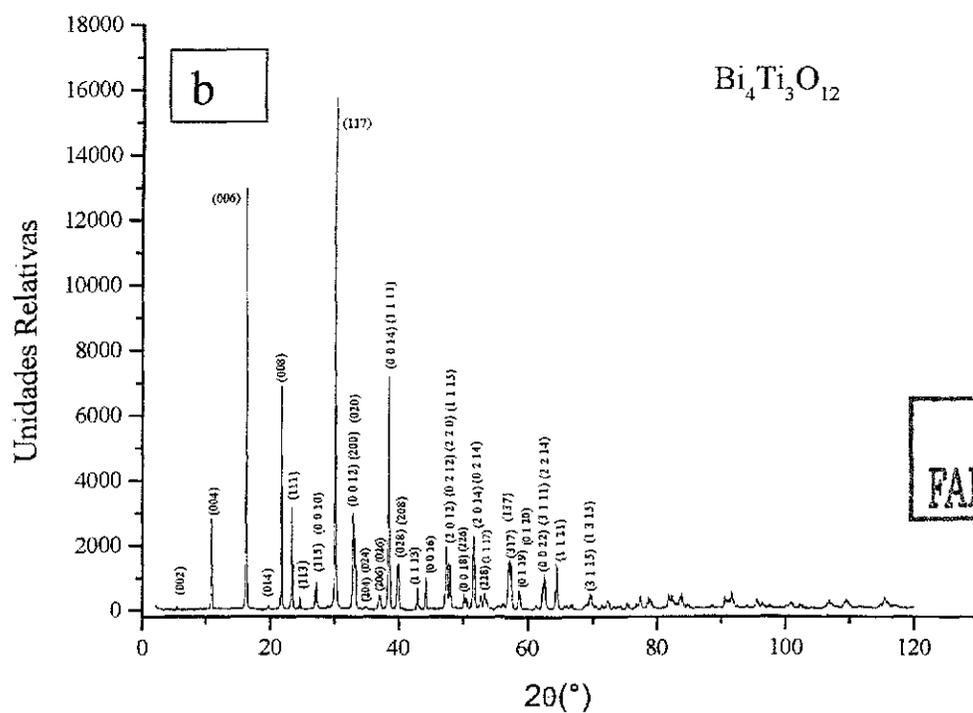
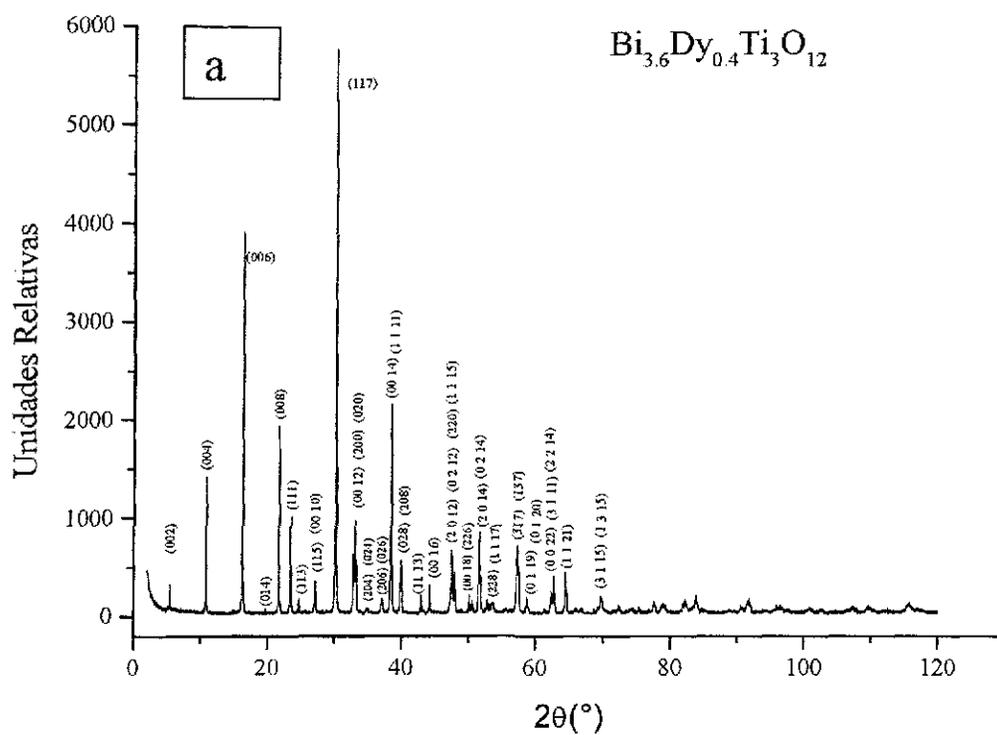
La indexación de los difractogramas de polvos de todos los compuestos, se hizo en base a una celda ortorrómbica porque los índices de Miller calculados para casi la totalidad de las reflexiones presentes, señalan que estas provienen de una celda tal (  $h,k,l$  todos pares o todos impares ). Así mismo, pudo comprobarse que los índices de Miller para todas estas reflexiones, cumplen la condición  $k+l = 2n$ , indicando que estas provienen de una celda ortorrómbica centrada en las bases ( centrada en B )<sup>101</sup>.

Adicionalmente, los difractogramas muestran algunas reflexiones de menor intensidad cuyos índices de Miller no cumplen con esta regla. Este es el caso, por ejemplo de la reflexión (014) cuya existencia se aprecia, junto con otras de la misma naturaleza, en las figuras 3.2a y 3.2b en las que se presentan, respectivamente, los difractogramas de polvos para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( indexados sobre la base de una celda ortorrómbica centrada en las bases<sup>75,84</sup> ). Las tablas II y III presentan los datos de difracción para estos mismos compuestos tomados de las referencias [75] y [84] Las celdas sombreadas indican reflexiones que aparecen en una de las tablas pero no en la otra.

Los patrones de difracción de Rx obtenidos fueron comparados particularmente con el dado en la referencia [75] para  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( grupo puntual  $mm2$ ,  $a = 5.4256 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3923 \text{ \AA}$ ,  $c = 32\,783 \text{ \AA}$  ) observándose en todos los casos una excelente concordancia Para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  no se reporta grupo puntual (  $a = 5.4489 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4100 \text{ \AA}$ ,  $c = 32\,815 \text{ \AA}$  ) pues a la fecha, la estructura de este compuesto se describe como una modulación conmensurada a partir de una estructura padre  $Fmmm$  derivada de una estructura idealizada  $I4/mmm$ <sup>53,81</sup>.

Como puede observarse en las figuras 3.1a, b,c, la incorporación de las distintas tierras raras en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , así como el valor particular de  $x$ , no modifican aparentemente la manera en que los rayos X se difractan en los compuestos. Lo que se quiere decir con esto, es que las reflexiones más intensas aparecen siempre en los difractogramas de todos los compuestos y colocadas aproximadamente, en la misma posición angular.

No obstante existen diferencias que se ponen de manifiesto ante un análisis más detallado. Por ejemplo, la reflexión (006) que según las tablas II y III debería ocupar el quinto lugar en intensidad, es la reflexión ( figuras 3.1a y 3.1c ) que le sigue en intensidad a (117) que es la reflexión más intensa. Los picos en el difractograma de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  son de altura mayor que los correspondientes de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  porque para el registro de datos de este compuesto se utilizó el difractómetro D8-ADVANCE BRUKER-AXS.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig 3.2.- Difractogramas de polvos para (a)  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (b)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Indexados en base a las referencias 75 y 84

**TABLA II (  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  )**

<b>d (Å)</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>h k l</b>	<b>Intensidad</b>
16.47	5.361	0 0 2	4
8.20	10.781	0 0 4	6
5.463	16.212	0 0 6	16
4.507	19.683	0 1 4	<1
4.096	21.679	0 0 8	12
3.799	23.398	1 1 1	19
3.610	24.640	1 1 3	3
3.302	26.980	1 1 5	6
3.277	27.190	0 0 10	2
2.962	30.145	1 1 7	100
2.731	32.766	0 0 12	8
2.711	33.010	2 0 0	21
2.695	33.220	0 2 0	19
2.637	33.974	1 1 9	<1
2.574	34.828	2 0 4	1
2.560	35.026	0 2 4	1
2.430	36.969	2 0 6	3
2.417	37.162	0 2 6	3
2.351	38.251	1 1 11	7
2.342	38.410	0 0 14	14
2.2621	39.818	2 0 8	10
2.2525	39.995	0 2 8	12
2.1054	42.923	1 1 13	4
2.0831	43.404	0 2 10	<1
2.0491	44.163	0 0 16	2
1.9253	47.167	2 0 12	3
1.9194	47.321	0 2 12	8
1.9124	47.507	2 2 0	16
1.8976	47.900	1 1 15	9
1.8616	48.885	2 2 4	<1
1.8215	50.035	0 0 18	1
1.8050	50.525	2 2 6	2
1.7727	51.510	2 0 14	13
1.7681	51.654	0 2 14	16
1.7441	52.420	1 2 13	<1
1.7336	52.761	2 2 8	3
1.7220	53.146	1 1 17	2
1.7127	53.456	3 1 1	3
1.7043	53.741	1 3 1	2
1.6593	55.321	3 1 5	<1
1.6512	55.616	1 3 5	1
1.6347	56.228	2 0 16	<1
1.6307	56.377	0 2 16	<1
1.6102	57.159	3 1 7	12
1.6032	57.434	1 3 7	16
1.5727	58.652	1 1 19	4
1.5687	58.817	0 1 20	2
1.5123	61.241	2 0 18	<1
1.5090	61.390	0 2 18	<1
1.4902	62.250	0 0 22	2
1.4864	62.428	3 1 11	3

1.4813	62.666	2 2 14	8
1.4454	64.407	1 1 21	7
1.4181	65.802	3 1 13	<1
1.4131	66.067	1 3 13	<1
1.4035	66.575	1 2 19	<1
1.3983	66.855	2 2 16	1
1.3658	68.664	0 0 24	<1
1.3559	69.234	4 0 0	1
1.3486	69.664	3 1 15	4
1.3448	69.889	1 3 15	4
1.3357	70.438	1 1 23	1
1.3192	71.452	3 0 17	<1
1.3158	71.667	4 1 0	<1
1.3060	72.286	2 0 22	1
1.3043	72.396	0 2 22	2
1.2807	73.951	0 4 8	<1
1.2778	74.145	1 3 17	<1
1.2743	74.381	1 0 25	1
1.2608	75.315	0 0 26	<1
1.2404	76.779	1 1 25	<1

TABLA III (  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  )

d (Å)	2θ (°)	h k l	Intensidad
16.4773	5.359	0 0 2	<1
8.21	10.773	0 0 4	4
5.469	16.195	0 0 6	14
4.519	19.627	0 1 4	<1
4.101	21.651	0 0 8	8
3.813	23.307	1 1 1	20
3.623	24.553	1 1 3	2
3.311	26.903	1 1 5	5
3.281	27.156	0 0 10	2
2.971	30.058	1 1 7	100
2.734	32.725	0 0 12	14
2.725	32.843	2 0 0	24
2.705	33.095	0 2 0	19
2.645	33.867	1 1 9	<1
2.585	34.668	2 0 4	1
2.570	34.885	0 2 4	<1
2.4383	36.832	2 0 6	4
2.4247	37.046	0 2 6	4
2.3566	38.158	1 1 11	6
2.3436	38.378	0 0 14	13
2.2697	39.679	2 0 8	12
2.2581	39.891	0 2 8	12
2.1090	42.846	1 1 13	4
2.0504	44.132	0 0 16	2
1.9307	47.028	2 0 12	6
1.9193	47.325	2 2 0	17
1.9007	47.816	1 1 15	9
1.8815	48.334	1 2 11	<1
1.8684	48.696	2 2 4	1
1.8229	49.993	0 0 18	2

1.8112	50.339	2 2 6	2
1.7771	51.375	2 0 14	12
1.7716	51.546	0 2 14	15
1.7479	52.298	1 2 13	2
1.7386	52.598	2 2 8	4
1.7246	53.058	1 1 17	3
1.7197	53.222	3 1 1	4
1.7094	53.569	1 3 1	2
1.7012	53.848	3 1 3	1
1.6647	55.125	3 1 5	<1
1.6564	55.425	1 3 5	1
1.6503	55.647	0 3 8	<1
1.6404	56.015	0 0 20	1
1.6161	56.933	3 1 7	14
1.6080	57.245	1 3 7	15
1.5749	58.564	1 1 19	4
1.5709	58.729	2 2 12	4
1.5151	61.119	2 0 18	1
1.5118	61.265	0 2 18	<1
1.4914	62.196	3 1 11	2
1.4849	62.500	1 3 11	8
1.4474	64.307	1 1 21	6
1.4228	65.557	3 1 13	1
1.4168	65.871	1 3 13	1
1.4023	66.637	0 2 20	1
1.3671	68.590	2 3 10	1
1.3619	68.887	4 0 0	1
1.3530	69.408	3 1 15	5
1.3484	69.679	1 3 15	4
1.3374	70.333	1 1 23	<1
1.3218	71.292	4 0 6	1
1.3125	71.871	0 4 6	<1
1.3084	72.136	2 0 22	2
1.3065	72.255	0 2 22	2
1.2929	73.139	4 0 8	<1
1.2848	73.673	3 1 17	<1
1.2787	74.082	3 3 1	<1
1.2619	75.239	0 0 26	<1
1.2474	76.269	2 2 20	<1
1.2421	76.658	1 1 25	<1
1.2347	77.199	3 3 7	3
1.2195	78.344	3 1 19	2
1.2159	78.621	1 3 19	3
1.2115	78.959	2 4 0	2
1.1877	80.865	4 2 6	<1
1.1845	81.129	3 0 21	1
1.1828	81.270	2 4 6	1
1.1777	81.699	4 0 14	3
1.1717	82.204	0 0 28	3
1.1618	83.058	2 4 8	1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.1b es posible observar como la misma reflexión (006) disminuye en intensidad al aumentar la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  que sustituye al  $\text{Bi}^{3+}$ , hasta que para  $x = 2$ , esta reflexión ocupa el lugar que le corresponde en intensidad según la tabla II.

Estos hechos se deben a que existe orientación preferencial de los microcristales que forman el polvo. Los monocristales de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  tienen forma de placas o láminas muy característica de los compuestos laminares<sup>51,82</sup> de bismuto. La presión ejercida sobre el polvo (sin tamizar) para conformar una muestra bien preparada para análisis de rayos X, provoca que los cristales en la muestra se acomoden de manera tal que **no existe** una orientación **aleatoria** de los granos, sino orientaciones preferenciales.

Al aumentar el contenido de tierra rara en la red del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , el tamaño de los granos se hace más uniforme (sección 3.4, figura 3.8 y apéndice I), dando como resultado que los granos efectivamente se orienten aleatoriamente en la muestra (como si la muestra en polvo se hubiera pasado por malla para obtener tamaño de grano uniforme).

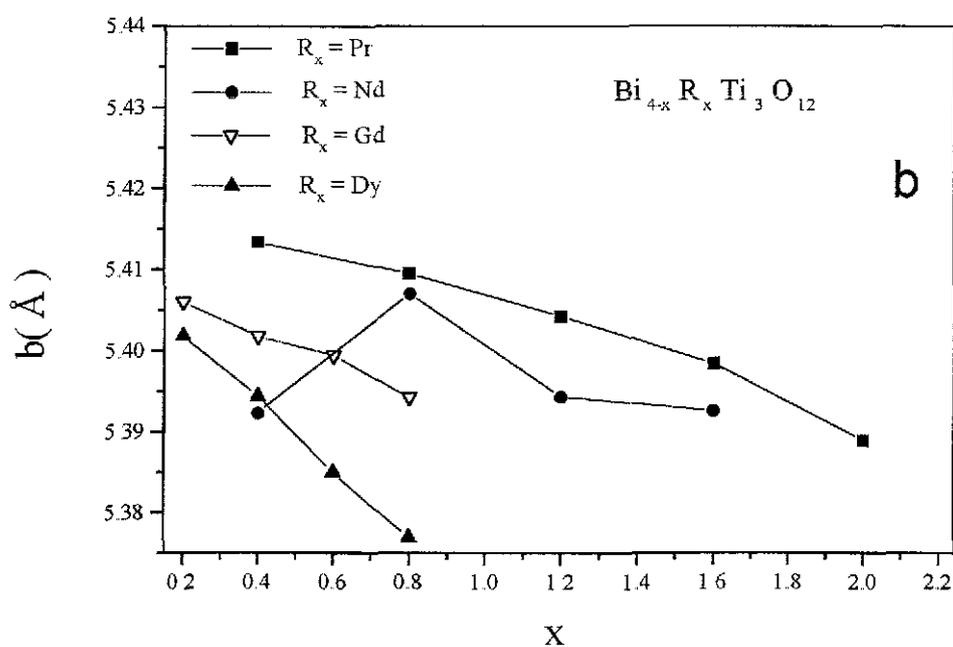
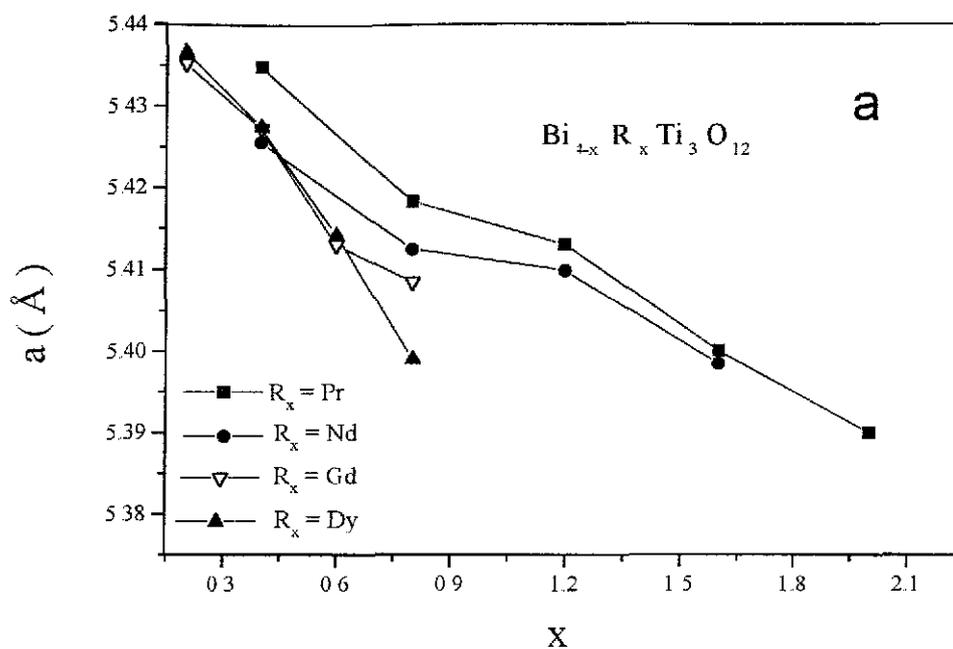
Otra diferencia notable entre los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se hace evidente al comparar las tablas II y III (tomadas de las referencias [75] y [84]). En ellas se puede apreciar que existen reflexiones, la mayoría de ellas de intensidad menor a uno, que están presentes en el difractograma de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  pero no en el de las soluciones  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y viceversa. Esto indica que se producen cambios en la simetría de la celda unitaria de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  al introducir tierras raras sustituyendo bismutos (posiblemente cambio de grupo puntual). Cabe aclarar que en los difractogramas de  $\text{R}_x$  obtenidos en el presente trabajo, y debido a su baja intensidad, estas reflexiones son difíciles de apreciar.

### 3.2.- PARÁMETROS DE RED.

Las figuras 3.3a, b, c, muestran la evolución que presentan los parámetros de red al cambiar la composición. Se observa que los parámetros **a** y **b** tienden a disminuir cuando **x** crece, aunque, la variación simultánea de **a** y **b** mantiene la distorsión ortorrómbica **a/b** muy próxima a aquella de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\mathbf{a/b} = 1.007$ ) reportada por Subbarao<sup>30</sup>.

Como se ve en la fig. 3.3b, para  $x = 0.8$  y  $\text{R} = \text{Nd}$ , el parámetro **b** parece sufrir una expansión repentina. Aunque el experimento se realizó en las mejores condiciones<sup>102</sup> (ver capítulo 2) y se usó un estándar interno para corregir desviaciones, es difícil cuantificar de manera precisa este hecho, debido a que los cambios porcentuales sufridos por los

parámetros de red al cambiar la concentración de tierra rara son muy pequeños (tabla IV). Sin embargo, la tendencia mostrada por **a** y **b** hacia una disminución de su valor respecto



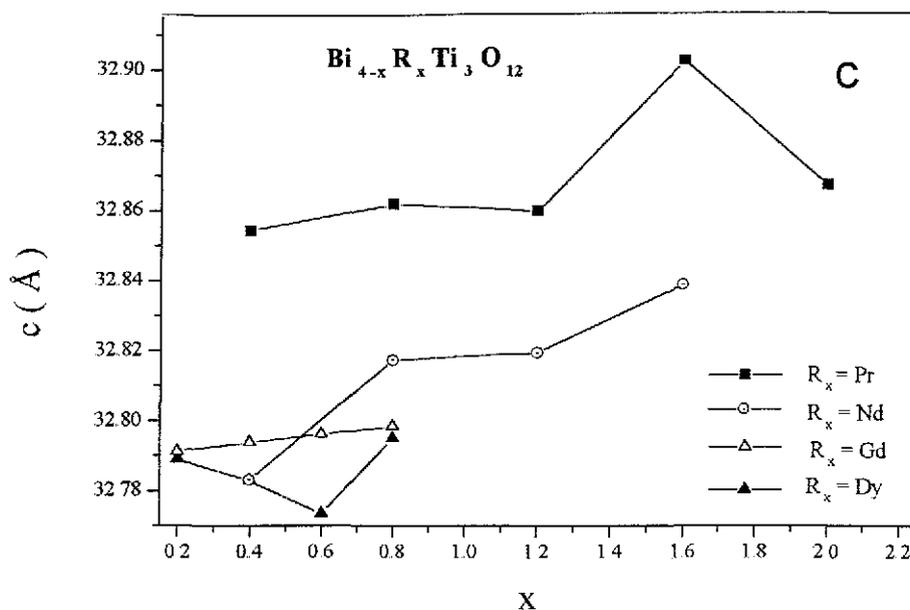


Fig 3.3 Parámetros de red de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) como función de  $x$ . (a) parámetro de red  $a$ , (b) parámetro de red  $b$ , (c) parámetro de red  $c$ .

de sus correspondientes valores en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , es consistente con el efecto que la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por iones de tierra rara, debería producir en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : a) rotación y b) contracción de los octaedros de oxígeno en la capa tipo perovskita al regresar estos a una configuración  $Fmmm$  de mayor simetría<sup>81</sup>. Estos cambios inducirían decrementos en  $a$  y  $b$ .

Otro hecho que se observa, es que para cada tierra rara sustituida, los valores de los parámetros de red  $a$  y  $b$  resultan más próximos entre sí a medida que el valor de  $x$  aumenta. La rapidez de evolución hacia valores iguales de  $a$  y  $b$  (cambio de simetría de una celda ortorrómbica a una tetragonal y regreso a una configuración de mayor simetría), se acentúa cuanto más grande es el radio iónico de la tierra rara sustituida. Así por ejemplo, para el ion  $\text{Dy}^{3+}$  con  $x = 0.8$ , (siendo el más pequeño entre los iones utilizados),  $a = 5.399 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.377 \text{ \AA}$ , y  $a/b = 1.004 \text{ \AA}$ . Mientras tanto, para  $\text{Pr}^{3+}$  con  $x=0.8$  (que es el ion más grande entre los que fueron utilizados),  $a = 5.418 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.409 \text{ \AA}$  y  $a/b = 1.001 \text{ \AA}$ .

En la tabla IV se presentan para cada uno de los compuestos estudiados, los valores de los parámetros de red, el valor del cociente  $a/b$  que es una medida de la distorsión ortorrómbica presente en la celda unitaria y las variaciones porcentuales  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ , de cada uno de los parámetros de red respecto del correspondiente parámetro de red para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Los signos (-) en  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  y  $\Delta c$  denotan una disminución y (+), un aumento

TABLA IV

X	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	$\Delta a$ (%)	$\Delta b$ (%)	$\Delta c$ (%)
<b>Dy</b>							
0.2	5.437	5.401	32.788	1.006	-0.22	-0.16	-0.08
0.4	5.427	5.394	32.782	1.006	-0.40	-0.29	-0.09
0.6	5.414	5.385	32.773	1.005	-0.64	-0.46	-0.12
0.8	5.399	5.377	32.794	1.004	-0.91	-0.60	-0.06
<b>Gd</b>							
0.2	5.435	5.406	32.791	1.005	-0.25	-0.07	-0.07
0.4	5.427	5.401	32.793	1.004	-0.40	-0.16	-0.06
0.6	5.414	5.392	32.798	1.004	-0.64	-0.33	-0.05
0.8	5.413	5.387	32.798	1.004	-0.65	-0.42	-0.05
<b>Nd</b>							
0.4	5.425	5.392	32.783	1.006	-0.43	-0.33	-0.09
0.8	5.412	5.407	32.817	1.001	-0.67	-0.05	0.006
1.2	5.409	5.394	32.819	1.002	-0.73	-0.29	0.01
1.6	5.398	5.392	32.834	1.001	-0.93	-0.33	0.04
<b>Pr</b>							
0.4	5.434	5.41	32.854	1.004	-0.27	-0	0.11
0.8	5.418	5.409	32.861	1.001	-0.56	-0.01	0.14
1.2	5.413	5.404	32.859	1.001	-0.65	-0.11	0.13
1.6	5.40	5.398	32.902	1.0004	-0.89	-0.22	0.26
2.0	5.39	5.389	32.867	1.0001	-1.08	-0.38	0.15

### 3.2.1 CALCULO DE LOS PARÁMETRO DE RED.

En el cálculo de los parámetros de red se utilizaron, hasta donde fue posible, las reflexiones (0012), (200) y (020) localizadas en el difractograma de polvos en el intervalo angular entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . La intensidad de estas reflexiones ( 8, 21 y 19 % respectivamente ), su aparición en un intervalo angular estrecho y la simplicidad de sus índices de Miller, hacen su uso ideal en el cálculo de parámetros de red. En la figura 3.4 se presenta como ejemplo el patrón de Rx para  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Junto con las reflexiones (0012), (200) y (020) se observa la presencia de un pico muy intenso en aproximadamente en  $31.7^\circ$ . Este pico corresponde a la reflexión (200) del NaCl ( la reflexión de mayor intensidad para NaCl ) compuesto que fue utilizado (deshidratado ) en todo el trabajo como estándar interno.

Se realizaron dos tipos de “corrida” en el registro de datos de difracción. La primera en el intervalo angular de valores de  $2\theta$  entre  $0^\circ$  y  $120^\circ$  y la segunda solamente en el intervalo entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . En ambos casos los intervalos angulares se barrieron en pasos de  $0.020^\circ$  utilizando 10 s por paso.

El registro de datos de difracción se hizo utilizando un Difractómetro Siemens D500 ( radiación  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  ). Como se mencionó anteriormente el programa DIFRACT-AT V 3.2 (Socabin-95) calcula automáticamente ( durante el registro de datos ) las distancias interplanares correspondientes a cada pico en el difractograma.

Bajo la suposición de una celda ortorrómbica centrada en las bases, a la distancia  $d_1 = 2.735 \text{ \AA}$  (figura 3.4 ) se le asignó la reflexión (0012), a  $d_2 = 2.715 \text{ \AA}$  la (200) y a  $d_3 = 2.704 \text{ \AA}$  la (020). Esta información se sustituyó en la expresión  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$  que es la expresión con la que se calculan las distancias interplanares en una celda ortorrómbica. Dada la simplicidad de los índices de Miller de las reflexiones elegidas, el valor de los parámetros de red **a**, **b**, y **c** se obtienen de manera inmediata.

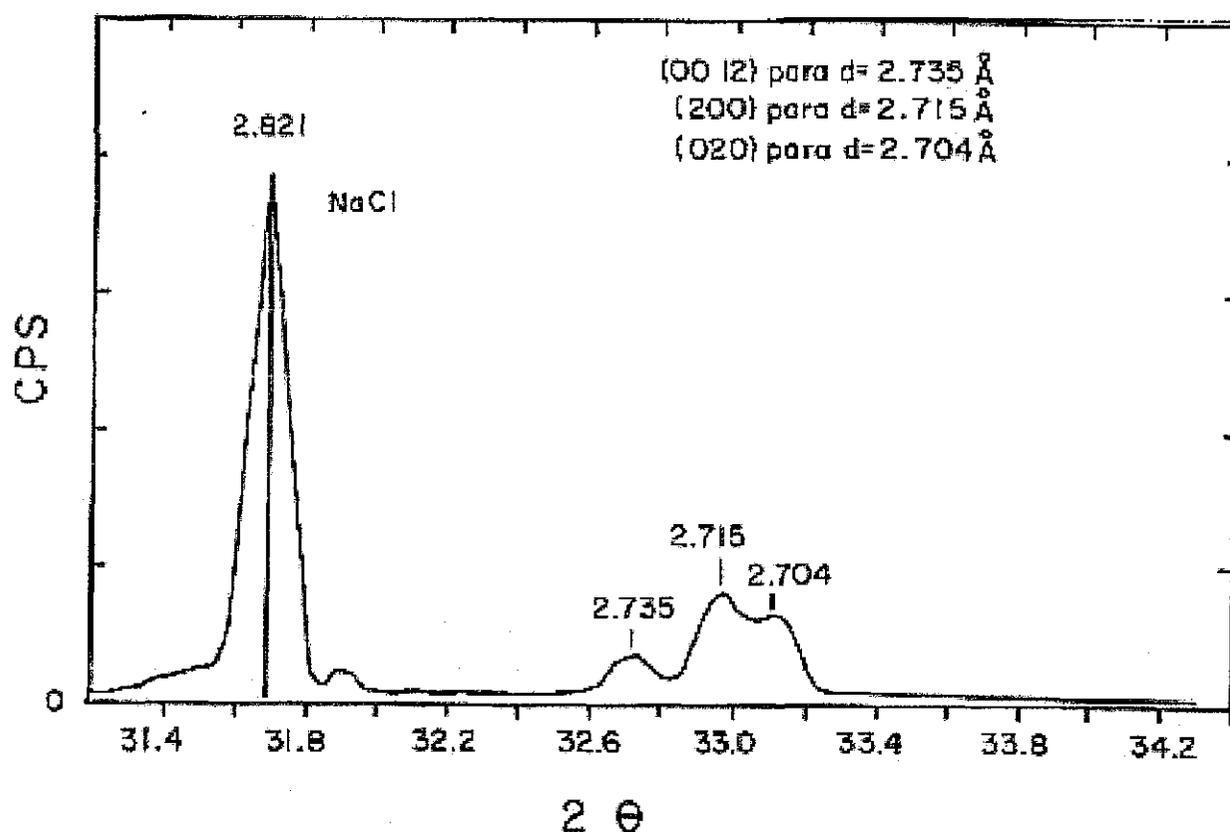


Fig 3.4. Difractograma de polvos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El barrido de la muestra se hizo solamente en el intervalo  $2\theta$  entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . El pico más intenso corresponde a NaCl que se usó como patrón interno y los picos cuyas distancias interplanares son  $2.735$ ,  $2.715$  y  $2.704 \text{ \AA}$  corresponden respectivamente a los planos (0012),(200) y (002).

En la figura 3.5 se presenta el difractograma de polvos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  registrado en el mismo intervalo angular que el mostrado en la figura 3.4.

Se puede observar que los picos correspondientes a las reflexiones (200) y (002) se juntan tanto que en el difractograma aparecen como un solo pico. El mismo comportamiento se observó en el conjunto de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.8, 1.2, 1.6$  y en el conjunto  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con valores de  $x = 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ .

En estos casos se utilizó el programa Fitting Profile (Siemens) para resolver la mezcla de las reflexiones (200) y (002). El programa ajusta al pico problema, solamente donde es posible, dos funciones gaussianas ( o pseudovoight ) a fin de resolver la mezcla.

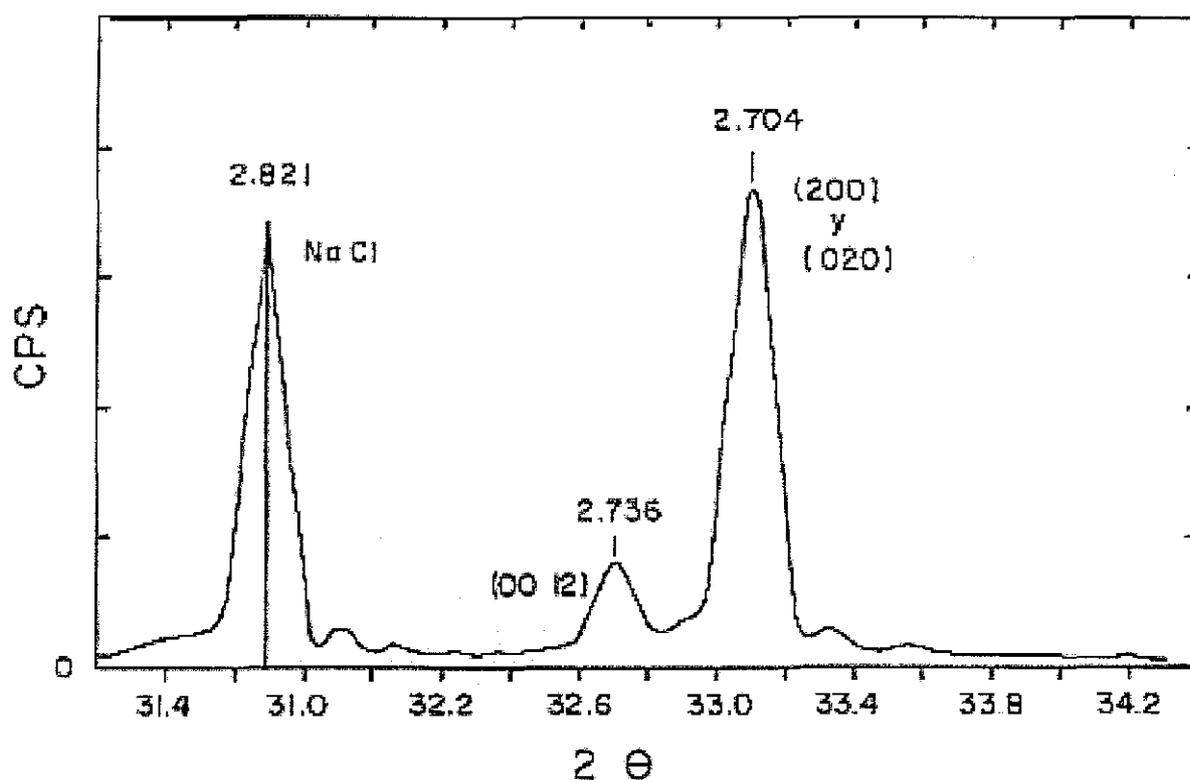


Fig 3.5. Difractograma de polvos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  registrado en el intervalo angular  $2\theta$  entre  $31.2^\circ$  y  $34.4^\circ$ . Las reflexiones de los planos (200) y (020) aparecen muy juntas formando un solo pico

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En los casos en los que el programa no lograba la separación (para valores grandes de  $x$ ) de las reflexiones (200) y (020), se utilizaron las reflexiones (117) en  $2\theta \cong 32.725^\circ$  ( $I = 100\%$ ) y (111) en  $2\theta \cong 23.39^\circ$  ( $I = 19\%$ ) con sus correspondientes distancias interplanares. Estos datos se sustituyeron en la expresión para  $d_{hkl}$  para la celda ortorrómbica y se formó un sistema de dos ecuaciones cuyas incógnitas eran los valores de los parámetros de red  $a$  y  $b$  [dado que el valor de  $c$  siempre se pudo calcular a partir del pico (0012)].

### 3.3 ESTUDIO TOPOGRÁFICO POR SEM DE MUESTRAS SINTERIZADAS.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización topográfica por SEM de las muestras cerámicas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Las características topográficas de las muestras cerámicas fracturadas fueron obtenidas usando los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido Cambridge Leica Stereoscan 440.

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran (respectivamente) micrografías de electrones retrodispersados y secundarios correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .



Fig 3.6. Micrografía SEM de electrones retrodispersados para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ella se observan las características típicas de la topografía en las muestras fracturadas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Amplificación 5000X. Las flechas señalan granos donde se aprecia la estructura laminar típica de estos compuestos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Estas micrografías muestran varios hechos importantes (a) la distribución de tamaño de grano no es uniforme. (b) la densificación de las muestras sinterizadas es pobre y (c) dado que el contraste en las imágenes de electrones retrodispersados es uniforme, no existen presentes otras fases que se hubiesen podido formar, como producto de la reacción química de los óxidos originales o del tratamiento térmico de sinterizado.

Como puede apreciarse, en la muestra existen granos grandes, algunos de alrededor de 25  $\mu\text{m}$ , y entre ellos, una gran cantidad de pequeños granos exhibiendo una amplia distribución de tamaños.

Las micrografías muestran también, de manera muy clara, la estructura laminar característica de las fases de Aurivillius. En las imágenes presentadas en las figuras 3.6 y 3.7 se señalan mediante flechas algunos granos en los que muestra evidentemente la estructura laminar.

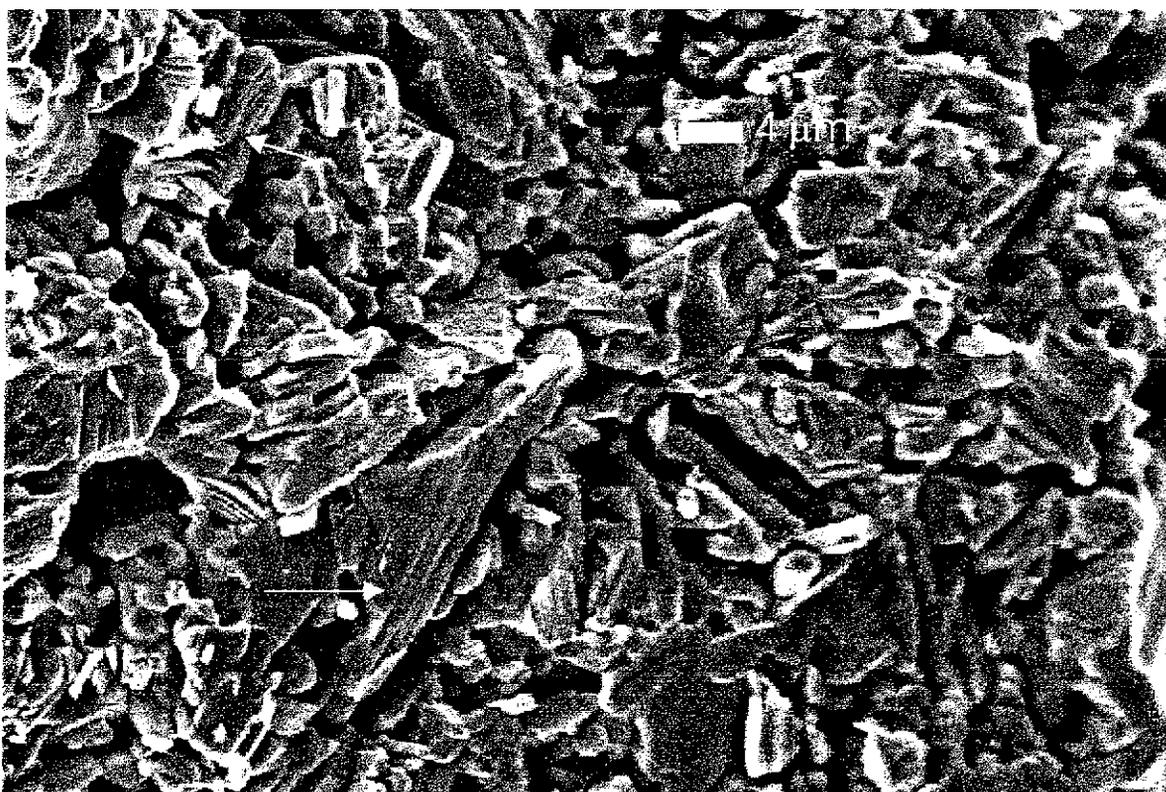


Fig 3.7. Micrografía SEM de electrones secundarios para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ella, al igual que en la figura 3.6, se muestran las características topográficas típicas de las muestras fracturadas. Amplificación 5000X. Las flechas muestran granos donde se aprecia la estructura laminar característica de estos compuestos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.4 TAMAÑO DE GRANO EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN.

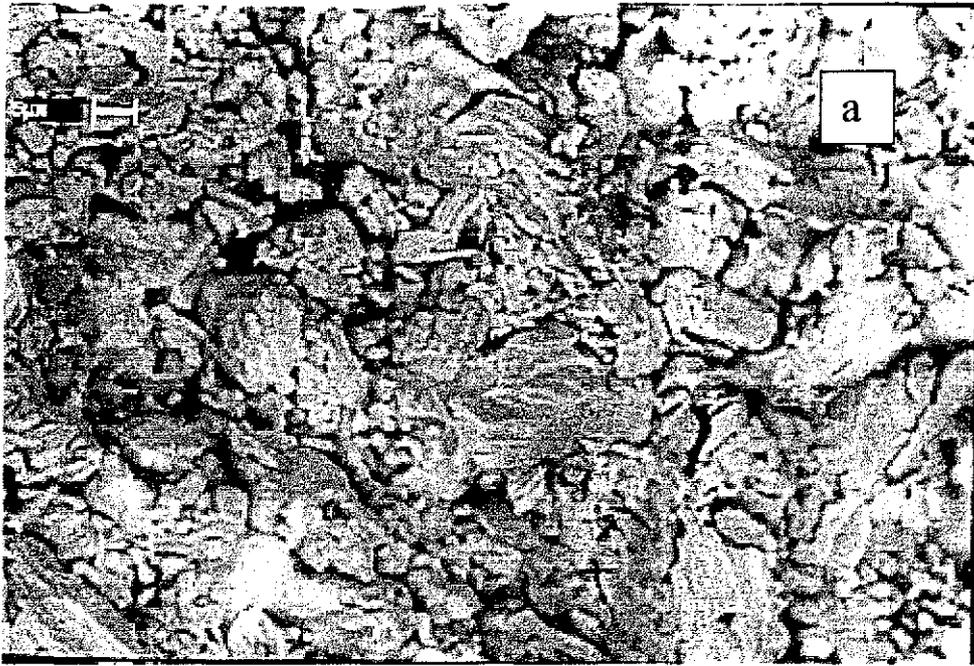
Dentro de cada conjunto de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , distinguido por el ión de tierra rara que sustituye a  $\text{Bi}^{3+}$ , se observó una marcada tendencia a la desaparición de los granos de mayor tamaño ( entre 10 y 25  $\mu\text{m}$  ) cuando el valor de  $x$  aumenta.

De esta forma, para los valores de  $x$  más pequeños,  $x = 0.2, 0.4$ , y como se había mencionado anteriormente respecto a las figuras 3.6 y 3.7, las imágenes muestran unos cuantos granos grandes y entre ellos una gran cantidad de granos más pequeños mostrando una amplia distribución de tamaños de grano. Sin embargo aunque el número de granos grandes es mucho menor que el número de granos pequeños, los granos grandes ocupan una gran cantidad de la superficie de la imagen, lo que implica que los granos grandes ocupan, para estas composiciones, un volumen importante de la muestra cerámica.

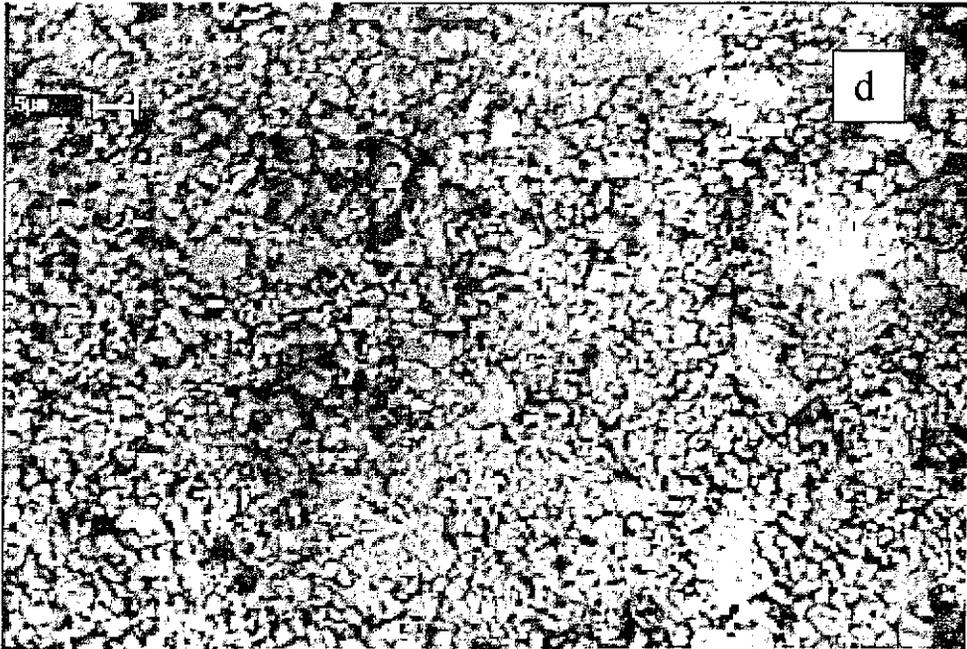
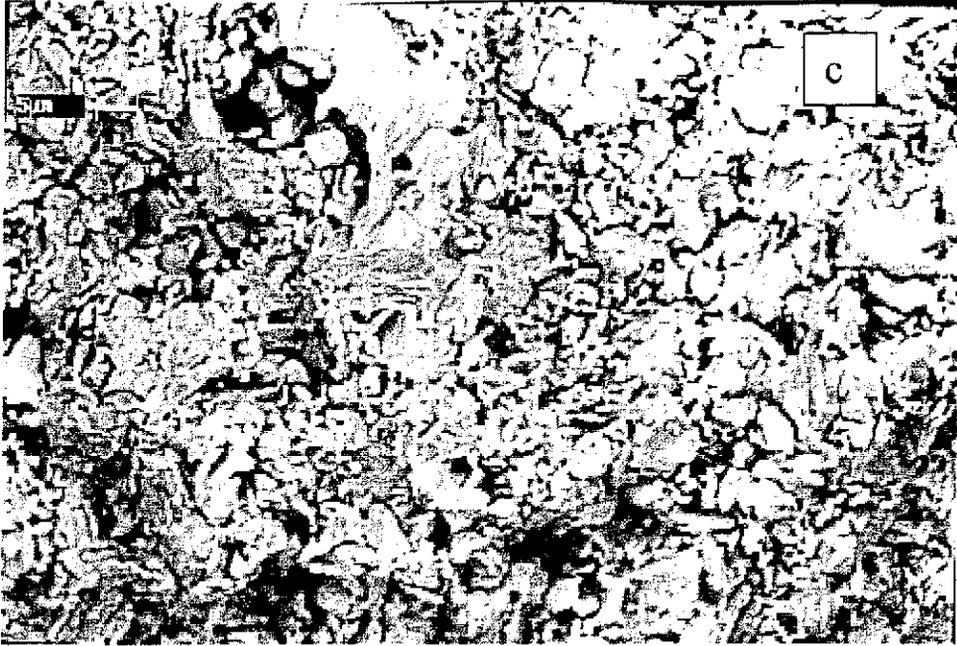
Como ejemplo, en las imágenes mostradas en las figuras 3.6, 3.7 y 3.8a, el número de granos grandes visibles ( entre 10 y 25  $\mu\text{m}$  ) es de 15, mientras que pudieron contarse alrededor de 350 granos pequeños (menores de 10  $\mu\text{m}$  ). Esto indica que en las imágenes aparece solamente un 4.3 % de granos grandes. Sin embargo este 4.3 % de granos grandes ocupa aproximadamente una tercera parte de la superficie total de la imagen.

Así, al realizar la estadística de tamaño de grano para encontrar el tamaño de grano más frecuente, resulta que los granos grandes son los menos importantes en número. Sin embargo esto no refleja su importancia en el volumen ocupado en la muestra.

Las figuras 3.8a, b, c, d, e, muestran la evolución en el tamaño de grano que ya se ha comentado. Las microfotografías corresponden al conjunto de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con valores de  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$  respectivamente. Como puede observarse en la secuencia, la presencia de granos entre 10 y 25  $\mu\text{m}$  se hace menos frecuente a medida que el valor de  $x$  aumenta. De esta forma para  $x = 1.6$  los granos más grandes que pueden encontrarse miden alrededor de 5  $\mu\text{m}$ , mientras que el tamaño de grano más frecuente es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Los tamaños promedio de grano calculados (ver apéndice I) fueron: 5.3  $\mu\text{m}$  ( $x = 0.4$ ); 3.5  $\mu\text{m}$  ( $x=0.8$ ); 2.2  $\mu\text{m}$  ( $x=1.2$ ); 1.4  $\mu\text{m}$  ( $x=1.6$ ) y 0.9  $\mu\text{m}$  ( $x=2.0$ ).



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Fig 3.8. Micrografías obtenidas con el detector de electrones retrodispersados para muestras cerámicas fracturadas de los compuestos (a)  $\text{Bi}_{3.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (d)  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (e)  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En la imagen 3.8b se observan dos regiones en la muestra cuyo contraste es más claro que en el resto. Esto se debe a que, por su interacción con el haz, la muestra se cargó eléctricamente.

Cabe mencionar aquí que el proceso de obtención y registro de imagen se complica más a medida que  $x$  aumenta. La razón de esto es que ante la interacción con el haz electrónico, las muestras con valores de  $x$  mayores se cargan más rápidamente (pues se hacen menos conductoras) que aquellas de  $x$  menores. Como consecuencia, cada vez era más difícil obtener el foco correcto de las imágenes.

### 3.5 ANÁLISIS EDS.

Se llevó a cabo microanálisis EDS de rayos X característicos para todos y cada uno de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Este análisis se efectuó sobre muestras cerámicas fracturadas y sobre muestras cerámicas pulidas a espejo ( en sus caras planas ). En muestras fracturadas, el microanálisis se realizó sobre granos grandes, esto significa que su longitud debió ser de alrededor de  $10\ \mu\text{m}$  de largo y mayores (como aquellos que se observan en las figuras 3.6 y 3.7). Por esta razón estos experimentos pudieron hacerse solo para compuestos con  $x < 1.6$ . Las figuras 3.9a,b presentan espectros de rayos X característicos realizados sobre el grano

mostrado en la figura 3.10 y que corresponden a un punto en la parte central del grano y un punto en la orilla del grano respectivamente de una muestra fracturada de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

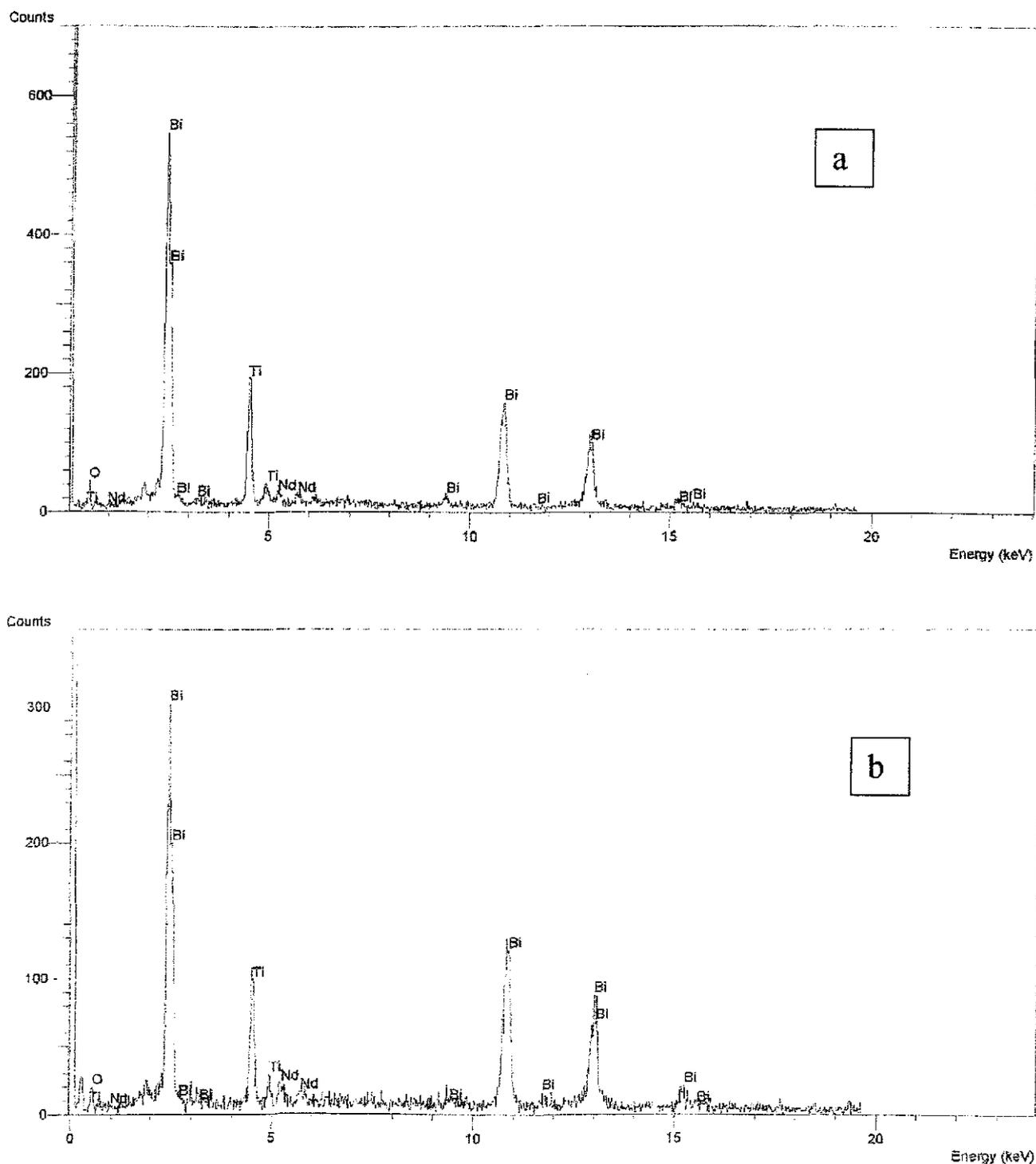


Fig 3.9. Espectro de rayos X característicos para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en (a) Parte central del grano, punto A de fig 3.10, (b) Orilla del grano, punto B de la misma figura

Los resultados indican que la composición dentro de las regiones analizadas no es homogénea. Sin embargo las variaciones en composición observadas pudieran presentarse como resultado de la forma tan irregular de los granos (debida a su estructura laminar). Así, en el punto **A** mostrado en fig 3.10, los porcentajes en peso registrados para cada uno de los elementos componentes son: O (8.40 %), Ti (16.02 %), Nd (4.87 %) y Bi (70.71 %), mientras que para **B** los porcentajes son: O (8.90%), Ti (16.21), Nd (7.22 %) y Bi (67.66).

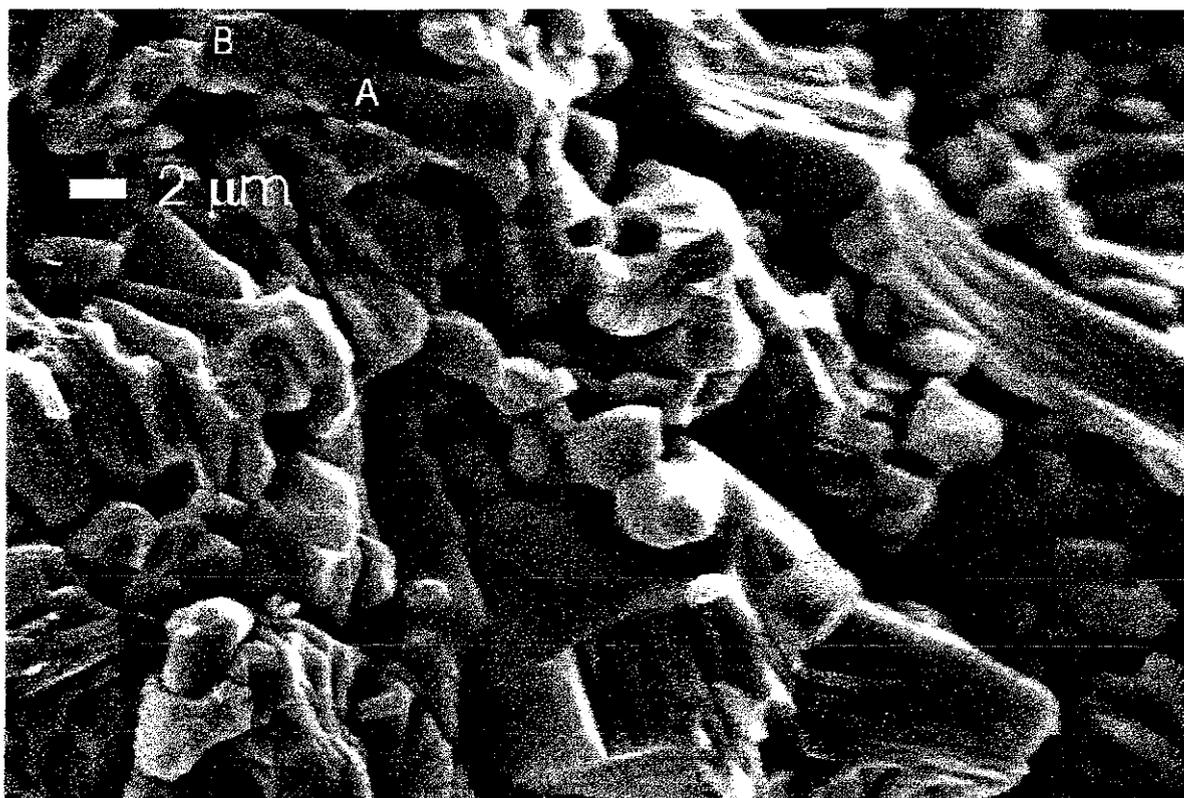


Fig 3.10. Micrografía de electrones secundarios de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Los puntos A y B señalados en el grano (de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  de largo) corresponden a los puntos donde se efectuó análisis EDS y cuyos espectros se muestran respectivamente en las figuras 3.9a,b.

Los análisis sobre muestras pulidas a espejo presentaron en algunos casos, una complicación adicional. Lo que a primera vista en la imagen era un grano grande, ante una amplificación mayor resultaba ser un bulto formado por una gran cantidad de granos pequeños adheridos a uno más grande. Los dos problemas mencionados anteriormente pueden dar como resultado que los volúmenes de interacción en los puntos en los que incidía la microsonda, no fueran uniformes y que la composición química en los distintos puntos de análisis resultara, a veces, muy diferente de un punto a otro en el mismo grano

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, en otros lugares de la muestra pulida, se tenía la certeza de que se trataba de un solo grano y el análisis revelaba también cambio en composición química de un punto a otro. Ya que el contraste observado en las micrografías de electrones retrodispersados en distintas regiones de la muestra se mantuvo uniforme, puede afirmarse que el análisis no revela la presencia de segunda fase o de cualquier otro compuesto distinto del esperado.

### **3.6 CURVAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS.**

El análisis de las curvas en el plano de impedancias, obtenidas a partir de la técnica de Espectroscopia de Impedancias o espectroscopia AC, proporciona información que resulta de vital importancia en el cálculo de parámetros ( conductividad  $\sigma$ , constante dieléctrica  $\epsilon$ , tangente de pérdidas  $\tan\delta$ , etc ) que permiten caracterizar el comportamiento eléctrico de un material.

Existen reportadas en la literatura una buena cantidad de trabajos de caracterización eléctrica de materiales cristalinos en las que, la dependencia de estos parámetros con la temperatura y frecuencia, se obtiene a partir de las curvas de impedancias.

Así, como primer paso, se hizo el análisis de la respuesta eléctrica de las muestras estudiadas, vía sus curvas de impedancias.

Al realizar este estudio pudo observarse que existen dos intervalos de temperatura importantes en el comportamiento eléctrico de estos compuestos, en virtud de la forma que las curvas de impedancias  $Z''$  vs  $Z'$  presentan en ellos. El primero de estos va de alrededor de 300°C hasta aproximadamente 550 °C ( temperaturas bajas) y el otro de alrededor de 550 °C hasta 800 °C ( temperaturas altas ).

#### **3.6.1 COMPORTAMIENTO A TEMPERATURAS BAJAS.**

A temperaturas bajas ( entre 300 y 550 °C ) las curvas de impedancias de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$   $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd y Dy}$ , manifiestan una respuesta dependiente de la frecuencia distribuida en dos arcos semicirculares deformados.

En la figura 3.11 se presentan curvas típicas de impedancias a temperaturas similares y valores de  $x$  seleccionados, para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y todas las tierras raras utilizadas.

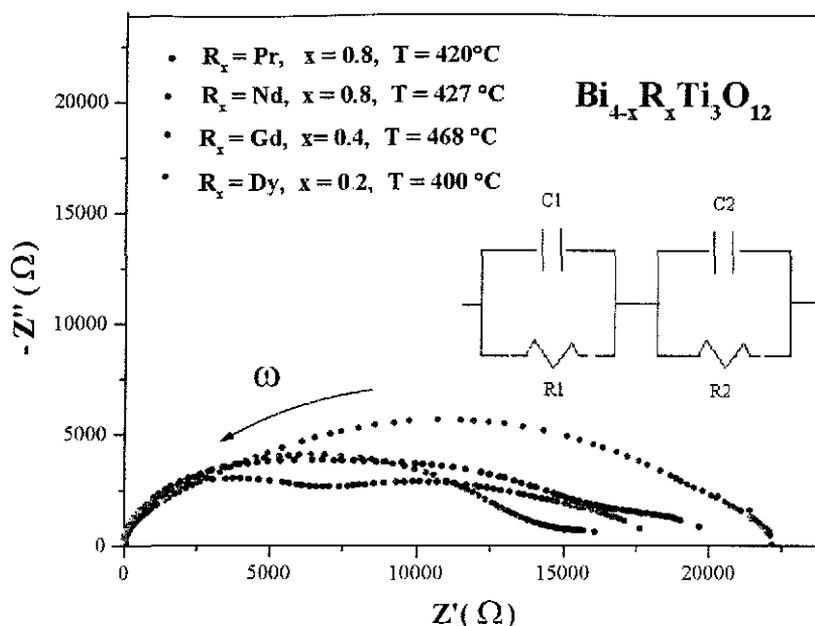


Fig 3.11. Curvas de impedancias para compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a temperaturas similares, valores de  $x$  seleccionados y abarcando todas las tierras raras sustituidas:  $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ . Se presenta también el circuito usado para modelar la respuesta eléctrica de las muestras.

Se utilizaron varios modelos de circuitos equivalentes para modelar la respuesta experimental de las muestras.

El diseño de los distintos circuitos, se basó en el comportamiento físico que se espera de un sistema ferroeléctrico<sup>73</sup> tomando en cuenta la forma de las curvas experimentales de impedancia individuales. Para realizar esta tarea se utilizó el programa SIMULA<sup>76</sup>.

A partir de la comparación entre las curvas de impedancias experimentales y las curvas simuladas, se propuso como el más adecuado, un circuito equivalente formado por dos circuitos RC en paralelo conectados entre ellos en serie. Este circuito es mostrado también en la figura 3.11.

Esta elección da lugar a curvas de impedancias muy similares a las obtenidas experimentalmente. Las resistencias  $R$  y los capacitores  $C$  son todos, elementos discretos de circuito. La impedancia de este circuito está dada por la expresión

$$Z^* = \left( \frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \left( \frac{1}{R_2} + j\omega C_2 \right)^{-1} \quad (1)$$

en ella  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular de la señal eléctrica y  $f$  la frecuencia en Hz.

Los parámetros  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  y  $C_2$  fueron calculados para todas y cada una de las curvas de impedancias experimentales. Este cálculo se hizo de dos maneras. directa y utilizando el programa de ajuste NLLS de Boukamp<sup>76</sup>.

En el cálculo directo, se definen manualmente los dos semicírculos que aparecen en las curvas de impedancias. El valor de la resistencia  $R_1$  esta dada por el diámetro del semicírculo de frecuencias altas sobre el eje  $Z'$ , mientras que  $R_2$  es el valor del diámetro del semicírculo de frecuencias bajas. La figura 3.12 muestra los detalles del cálculo.

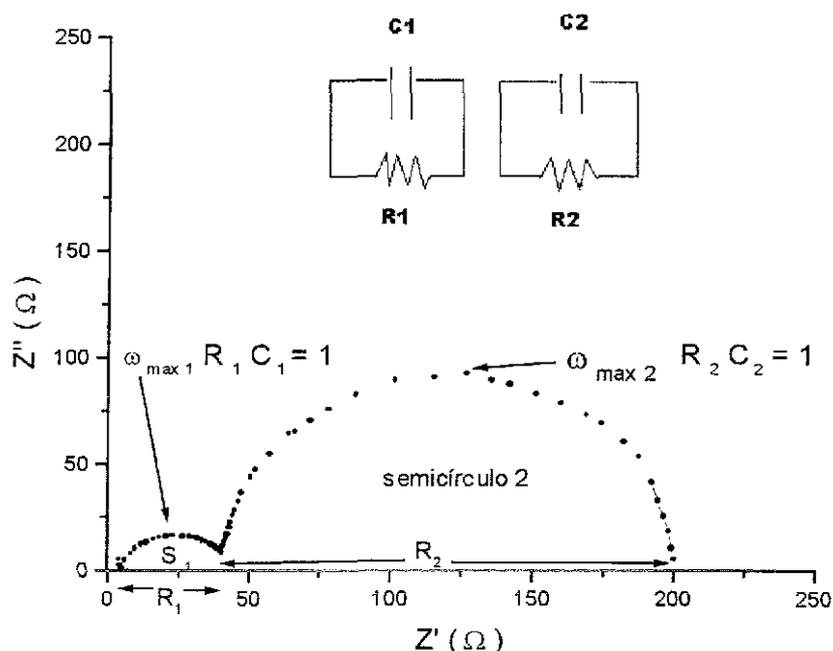


Fig 3.12. La figura muestra dos semicírculos hipotéticos. El semicírculo 1 o de frecuencias altas, se le asigna un circuito  $R_1 C_1$ , al segundo semicírculo o de frecuencias bajas, un circuito  $R_2 C_2$

Para calcular  $C_1$  y  $C_2$  se uso del hecho de que en el máximo de cada semicírculo se cumple la relación  $\omega_{\max} RC = 1$ .  $R$  es la resistencia cuyo cálculo se describió en el párrafo anterior.

El cálculo de  $R$  y  $C$  por ambos métodos presenta una coincidencia excelente pues las diferencias entre los valores respectivos calculados no excede en ningún caso el 5%.

Como siguiente paso, se identificó la región en la muestra de la cual procedía la respuesta eléctrica que daba origen a cada uno de los semicírculos presentes en las gráficas  $Z''$  vs  $Z'$ .

Como se ha descrito anteriormente, cada región de la muestra susceptible de dar una señal eléctrica ante un estímulo AC, está caracterizada por una resistencia y un capacitor conectados en paralelo ( malla RC ). Las regiones de la muestra a las que se hace referencia

son, por mencionar algunas, el grano, la frontera de grano, electrodos, contacto muestra-electrodo, etc.

Los semicírculos de frecuencias altas se asignaron a la respuesta eléctrica del bulto. La razón de esto es que las capacitancias  $C_1$  asociadas a ellos<sup>73</sup> son del orden de  $10^{-12}$  F. Nuevamente, en este cálculo se utilizó la condición de que en el máximo del semicírculo se cumple  $2\pi f_{\max} R_1 C_1 = 1$ , donde  $f_{\max}$  es la frecuencia asociada al máximo del arco y  $R_1$  es la resistencia asignada al grano y calculada como se muestra en la figura 3.12.

El arco de frecuencias bajas se asignó a la respuesta originada por los procesos que se llevan a cabo en las fronteras de grano dado que los valores de  $C_2$  son del orden de  $10^{-9}$  F<sup>73</sup>. Así entonces  $R_2$ , el diámetro de este arco, es la resistencia asociada a las fronteras de grano

### 3.6.2 COMPORTAMIENTO A TEMPERATURAS ALTAS.

A medida que la temperatura aumentaba, en las curvas de impedancias aparecía un tercer semicírculo en la región de frecuencias bajas. Este tercer arco se vinculó a la respuesta proveniente de la región muestra/electrodo.

Una nueva malla  $R_{el}C_{el}$  debe ser agregada en serie al circuito equivalente propuesto anteriormente. El cálculo de la capacitancia asociada a esta región dio valores  $C_{el} \cong 1.5 \mu\text{F}$ , indicando que, efectivamente, el nuevo semicírculo provenía de la interfase muestra electrodo<sup>73</sup>.

La resistencia  $R_{el}$  es una resistencia pequeña que se opone a la transferencia de carga electrónica de la muestra hacia los electrodos, y que probablemente aparece a consecuencia de inhomogeneidades en esta región. Sin embargo, esta resistencia no tiene especial influencia en el comportamiento ferroeléctrico del bulto.

En la figura 3.13 se muestra el aspecto típico que tienen las gráficas de impedancias cuando la temperatura aumenta mostrando la aparición y evolución de un tercer arco en la región de frecuencias bajas. En especial, se ha utilizado en este caso el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

En esta figura se señalan: (a) un semicírculo grande en el que en realidad se encuentran contenidas, de manera poco definida, las respuestas del bulto y las fronteras de grano y (b) un semicírculo pequeño, en la región de frecuencias bajas, que es el que se genera a partir de la respuesta proveniente de la región muestra/electrodos

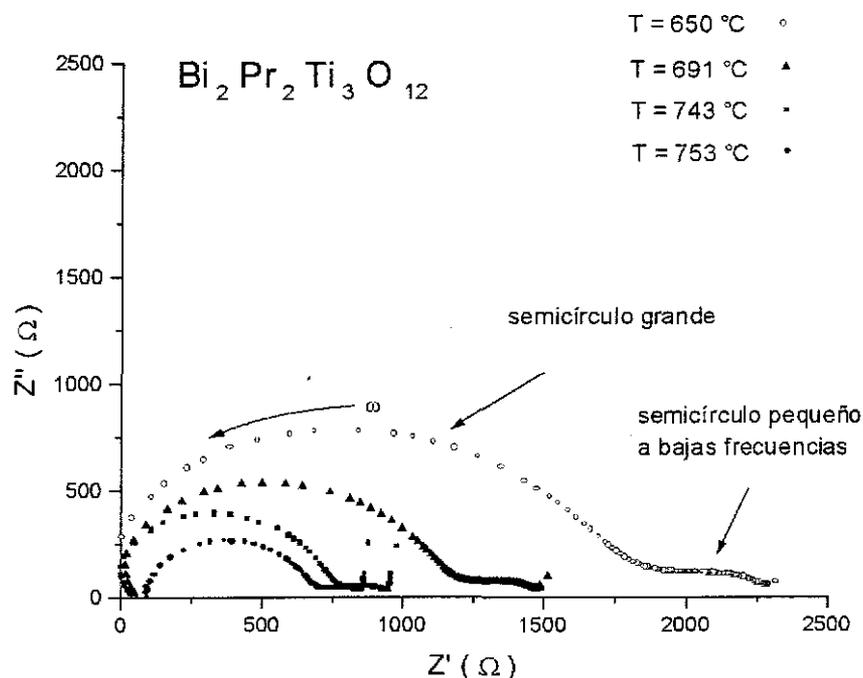


Fig 3.13. Evolución característica que presentan las curvas de impedancias al aumentar la temperatura. El semicírculo grande está en realidad formado por la respuesta eléctrica del bulto y fronteras de grano, mientras que el semicírculo de frecuencias bajas, proporciona la respuesta de la región muestra/electrodo. A temperaturas mayores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  comienza la aparición de un “pico” que es característico de la presencia de una corriente iónica.

Finalmente, a temperaturas más elevadas ( superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ) y frecuencias más bajas, aparece un “pico” muy bien formado ( figura 3.13 ). Un nuevo elemento  $C_d$  debe ser agregado en serie a el último circuito ( formalmente la resistencia asociada con el proceso responsable de la aparición de este pico, es infinita ). Valores del orden de  $100\mu\text{F}$  para  $C_d$  fueron obtenidos usando la aproximación<sup>10,73</sup>  $C_d = 1/(2\pi f Z'')$ , siendo  $f$  y  $Z''$  los valores de frecuencia y parte imaginaria de la impedancia para puntos pertenecientes al pico.

Los valores de capacitancia  $C_d$  son típicos de los fenómenos eléctricos de capa doble, los cuales son característicos del transporte iónico en materiales cerámicos<sup>10,73</sup>. Como se ha discutido ampliamente por varios autores<sup>9,10,73</sup>, la presencia de estos picos en la región de frecuencias bajas, se debe a que el tamaño de los iones no permite que estos se puedan mover libremente en la región de los electrodos, así que se acumulan en alguna región

cercana a estos, generándose así una capa doble de carga. Esto da lugar a una capacitancia  $C_d$ , y dado que los iones no pueden pasar de una capa a otra, la resistencia asociada con este proceso tendría un valor infinito. En nuestro caso, el tercer semicírculo no llega a poseer un radio infinito, sino que su radio tiende a ser  $R_{el}$ , es decir, la resistencia de los electrodos.

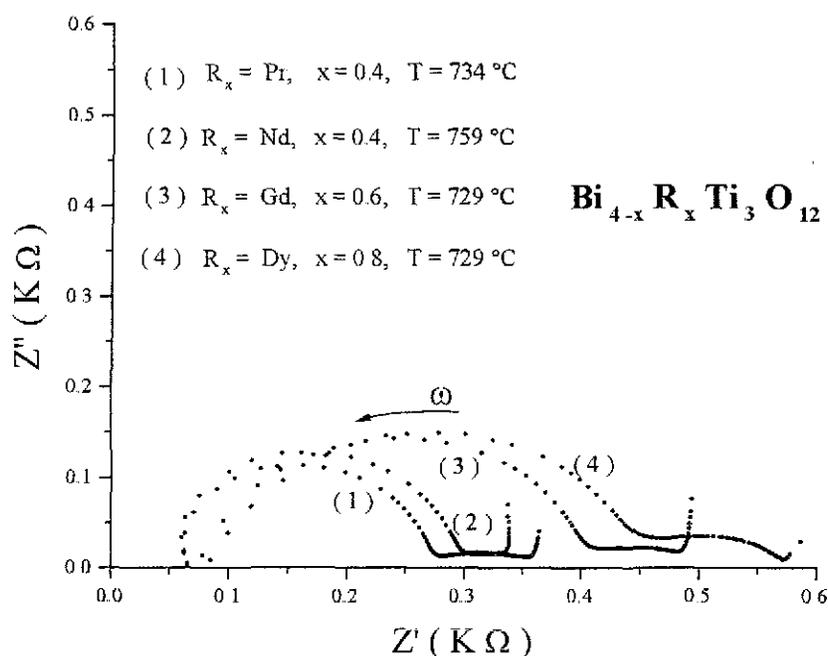


Fig 3.14. Curvas de impedancias a temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $R_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  y valores seleccionados de  $x$ . Se aprecia claramente la presencia de picos bien formados.

Como puede observarse en la figura 3.14, en esta etapa de evolución la información contenida en las curvas de impedancias se pierde a frecuencias elevadas. Esto es debido a que en estas circunstancias, se supera el límite de detección del equipo utilizado.

En esta etapa puede utilizarse un término de corrección dada por  $\omega L$  aplicado a cada punto en la región de frecuencias altas. Aquí,  $L$  es una inductancia asociada con las conexiones entre el analizador de impedancias y la muestra y su valor es de  $\approx 30 \text{ } \mu\text{H}$ ; como siempre  $\omega$  es la frecuencia angular

### 3.7 CONDUCTIVIDAD DEL GRANO Y FRONTERAS DE GRANO

Como ya fue discutido ( Cap. 1 ) anteriormente, la conductividad en semiconductores y aislantes depende fuertemente del valor de la temperatura a la que el material se encuentre. En virtud de la ecuación 49, ( cap. 1 ) el comportamiento de conductividad de un aislante como función de la temperatura, puede estudiarse al graficar  $\log_{10}\sigma$  contra  $(1/T)$  ó contra  $(1000/T)$ . Este esquema es conocido como esquema de Arrhenius y en principio, la gráfica que resulta sería una línea recta..

Experimentalmente, el valor de las conductividades del bulto  $\sigma_b$  y fronteras de grano  $\sigma_{fg}$  de las muestras cerámicas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ , fueron obtenidas a partir de las expresiones  $\sigma_b = g/R_1$  y  $\sigma_{fg} = g/R_2$ . En ellas  $g$  es el factor geométrico definido en ecuación 44 (cap. 1) y  $R_1, R_2$  son las resistencias asignadas, para cada temperatura, al grano y frontera de grano respectivamente. Estas resistencias se obtienen, como anteriormente se mencionó, a partir de las curvas de impedancias.

Los resultados obtenidos en el estudio de conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$  muestran que las gráficas  $\log_{10}\sigma$  vs.  $1000/T$  no presentan en general un comportamiento lineal ni para el bulto ni la para la frontera de grano

Para describir el comportamiento típico seguido por la conductividad del bulto de los cuatro bloques de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  preparadas (  $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$  ), en las figuras 3.15 y 3.16 se han seleccionado dos familias completas de curvas de Arrhenius. En el primer caso  $\text{R}_x = \text{Pr}$  y  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . En esta gráfica se ha incluido también la gráfica de Arrhenius para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (en el cual  $x=0$ ). En el segundo caso  $\text{R}_x = \text{Nd}$  con  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ . Como puede observarse, la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es la mayor entre las conductividades de todos los compuestos presentados.

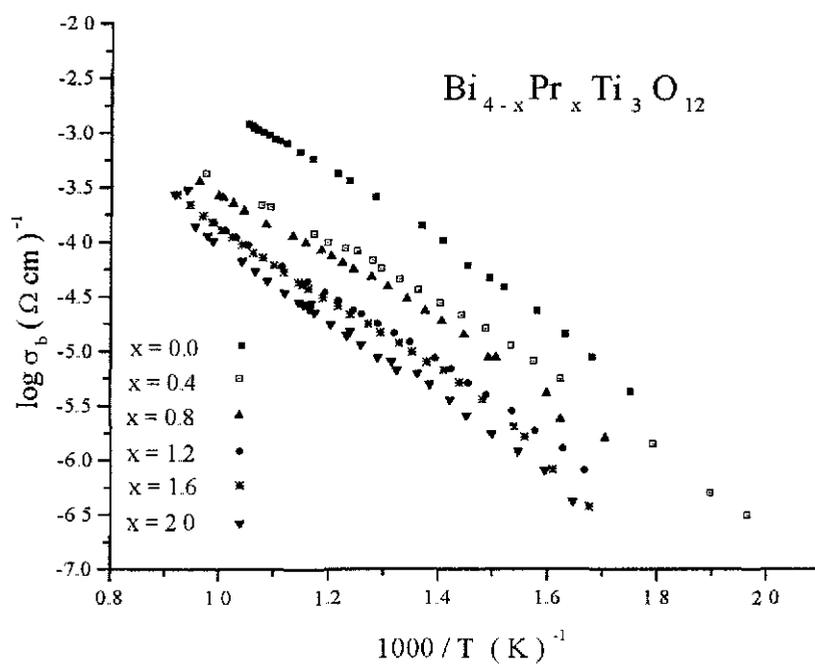


Fig 3.15. Familia de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ .

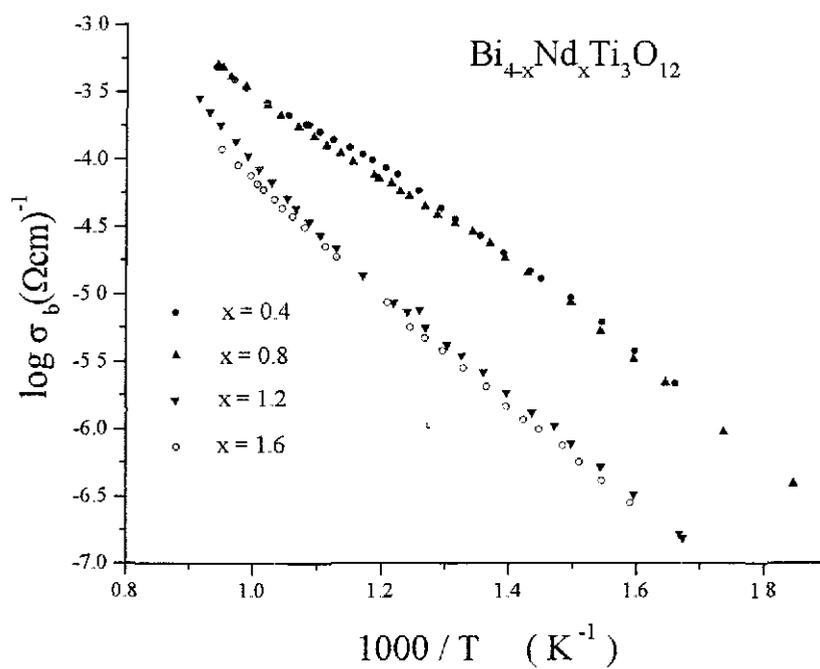


Fig 3.16. Familia de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$

Del análisis de las gráficas de Arrhenius para todos los compuestos sintetizados, se puede concluir que, en cada bloque de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  de  $\text{R}_x$  distinta, la característica principal de la dependencia de la conductividad del bulto  $\sigma_b$  con la temperatura, es que la conductividad del bulto es mayor mientras menor es el valor de  $x$ .

Otro hecho importante es que la dependencia de la conductividad del bulto con la temperatura, muestra la transformación de fase ferro-paraeléctrica ( como será comprobado posteriormente ). Donde esto sucede se presenta un ligero pero evidente cambio de pendiente en las curvas de Arrhenius. Este comportamiento se describe en la figura 3.17 tomando como ejemplo al compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

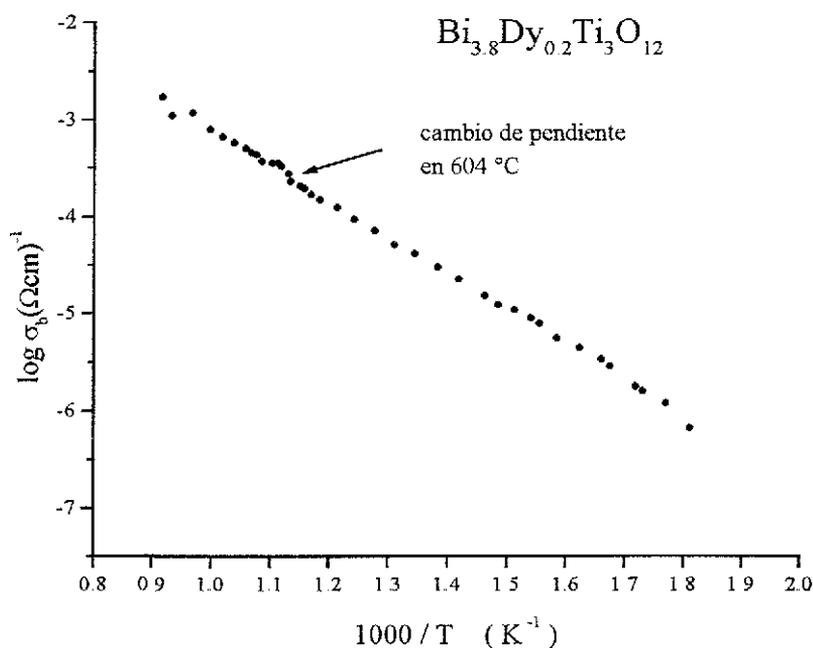


Fig 3.17. Gráfica de Arrhenius para el compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observa que alrededor de  $604^\circ\text{C}$  se inicia un cambio en la pendiente. Este cambio de pendiente parece estar asociado a la transición ferro-paraeléctrica del compuesto.

Un parámetro importante que puede ser calculado a partir del comportamiento de la conductividad como función de la temperatura, es la energía de activación  $E_a$ .

Energías de activación  $E_a$  fueron calculadas para cada compuesto en dos regiones distintas de temperatura: temperaturas inferiores a  $550^\circ\text{C}$  y temperaturas superiores a esta. Las

energías de activación fueron determinadas al ajustar cada curva  $\log_{10}(\sigma_b)$  vs.  $1000/T$  con la ecuación  $\sigma_b = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ , donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $\sigma_0$  un factor preexponencial.

Como se mencionó en párrafos anteriores, estos dos intervalos son importantes y característicos en la evolución de las gráficas de impedancias.

Esta evolución se refleja en el aspecto de las gráficas de Arrhenius porque  $\sigma_b$  la conductividad del bulto, se calcula a partir de la expresión  $\sigma_b = g/R_l$  y  $R_l$  se obtiene directamente de las gráficas de impedancias.

En la Tabla V se presentan las energías de activación para todos los compuestos estudiados. Las energías son simbolizadas como  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$  para las regiones de temperatura baja y temperatura alta respectivamente.

**TABLA V**

<b>Bi<sub>4-x</sub>R<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>E<sub>a1</sub> (± 0.01 ev) T inferior a 550 °C</b>	<b>E<sub>a2</sub> (± 0.01 ev) T superior a 550 °C</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ε'<sub>b</sub></b>
<b>R = Nd</b>				
<b>X = 0.4</b>	0.69	0.55	521	452
x = 0.8	0.75	0.63	458	390
x = 1.2	0.75	1.06	395 *	
x = 1.6	0.76	0.88	340 *	
<b>R = Pr</b>				
x = 0.4	0.70	0.55	518	566
x = 0.8	0.66	0.58	482	512
x = 1.2	0.71	0.62	431 *	
x = 1.6	0.84	0.75	410 *	
x = 2.0	0.79	0.71	390 *	
<b>R = Gd</b>				
x = 0.2	0.87	0.89	618	1503
x = 0.4	0.76	0.69	584	1162
x = 0.6	0.68	0.64	514	314
x = 0.8	0.81	0.81	470 *	
<b>R = Dy</b>				
x = 0.2	0.72	0.69	604	752
x = 0.4	0.65	0.81	588	598
x = 0.6	0.62	0.79	540	428
x = 0.8	0.60	0.81	462	283

En la figura 3 18 se describe el comportamiento de la conductividad del bulto como función de la temperatura para los compuestos  $\text{Bi}_{3.2}\text{R}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y las cuatro tierras raras utilizadas. El valor  $x=0.8$  es uno de los dos valores de  $x$  en el que coinciden las cuatro tierras raras.

En esta figura se aprecia que el compuesto contaminado con praseodimio es el más conductivo mientras que aquel que contiene disprocio es el menos conductivo

Así para el valor particular  $x=0.8$  la tendencia mostrada es que las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{3.2}\text{R}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  son más conductivas mientras mayor es el radio iónico de la tierra rara R (Pr, Nd, Gd, Dy).

Sin embargo, como se muestra en la figura 3 19, esta no es la tendencia general exhibida por el conjunto de compuestos sintetizados.

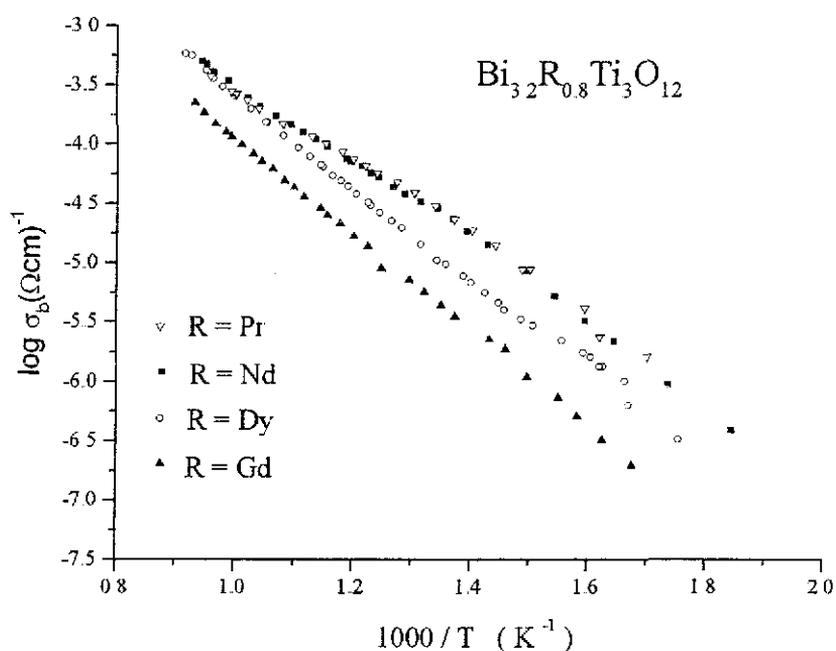


Fig 3.18. Familia de gráficas de Arrhenius para el bulto de los compuestos  $\text{Bi}_{3.2}\text{R}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $R = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$

En la figura 3.19 se presenta el comportamiento mostrado por las gráficas de Arrhenius de los compuestos  $\text{Bi}_{3.6}\text{R}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $R = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ . El valor  $x = 0.4$  es el otro valor de  $x$  en el que coinciden las cuatro tierras raras utilizadas.

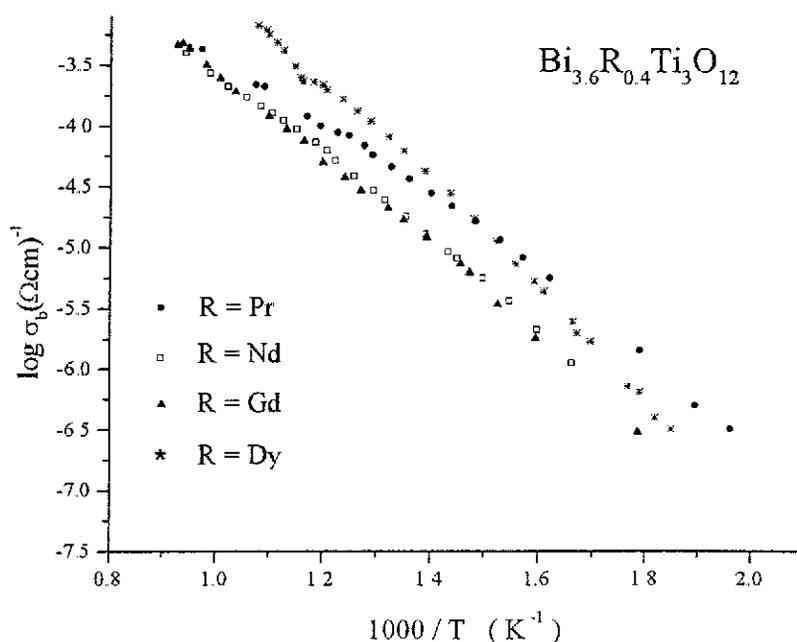


Fig 3.19. Familia de gráficas de Arrhenius para el bulto de los compuestos  $\text{Bi}_{3.6}\text{R}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ .

Como diferentes autores han encontrado<sup>82,41,42</sup>, la conductividad de los compuestos de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se ve fuertemente afectada por diversos factores como son el tratamiento térmico, la pureza de los materiales de inicio, la composición (valor de  $x$ ) y la atmósfera de síntesis y de sinterizado por mencionar algunos, razón por la que no es sorprendente que la tendencia que los compuestos mostraron hacia un aumento en  $\sigma$  al aumentar el radio iónico para  $x = 0.8$ , no se mantenga cuando  $x = 0.4$  u otros valores de  $x$  esto asociado principalmente a impurezas en los óxidos de inicio y el valor de  $x$ .

Resulta interesante comparar la manera en que se comportan las conductividades del bulto y fronteras de grano del compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con las correspondientes conductividades para el conjunto de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En las figuras 3.20a y 3.20b se presenta esta comparación dentro de todo el intervalo de temperaturas estudiado que va de alrededor de  $300^\circ\text{C}$  hasta alrededor de  $800^\circ\text{C}$ .

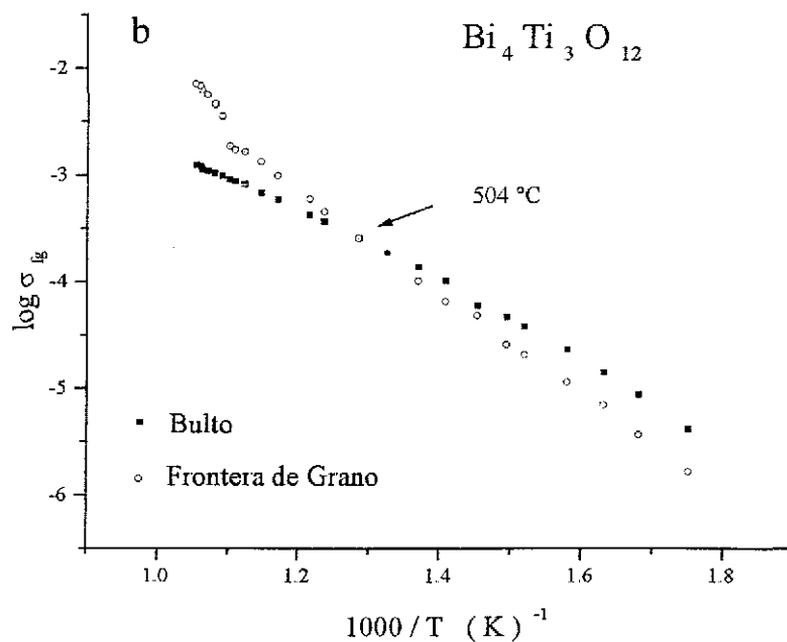
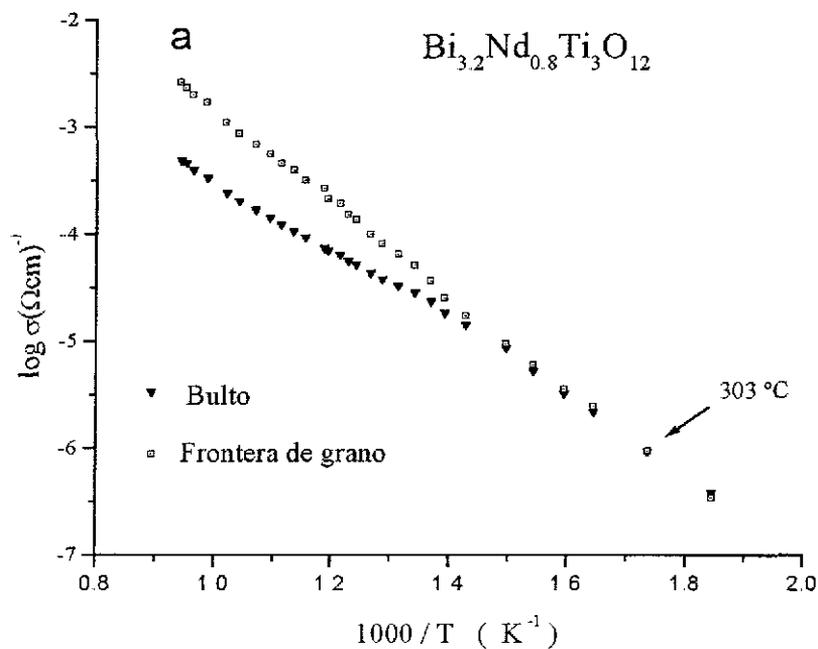


Fig 3 20. (a) Comportamiento típico de la conductividad como función de la temperatura del bulto y las fronteras de grano de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Comportamiento en función de la temperatura de  $\sigma_b$  y  $\sigma_{ig}$  para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

En la figura 3.20a se muestra el comportamiento de  $\sigma_b$  y  $\sigma_{fg}$  para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  siendo este es el comportamiento típico de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ella se observa que la curva de Arrhenius para la conductividad del bulto, se encuentra abajo de la correspondiente a las fronteras de grano, o muy próximas entre sí, para prácticamente todo el intervalo entre 300 y 800 °C. Esto dice que para todo el intervalo de temperaturas estudiado, la conductividad de la frontera de grano  $\sigma_{fg}$  es mayor ( o igual ) que la conductividad del bulto  $\sigma_b$ . Alrededor de 303°C la situación parece invertirse.

Por otro lado, y como se muestra en la figura 3.20b, la curva de Arrhenius que describe la conductividad de las fronteras de grano en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se encuentra abajo de la correspondiente a la del bulto para temperaturas bajas ( entre 300 °C y ~504 ). A temperaturas altas ( de ~504 hasta 800 °C), el comportamiento se invierte y la conductividad de la frontera de grano es mayor que la correspondiente al bulto. Este es el comportamiento más frecuente para las conductividades  $\sigma_b$  y  $\sigma_{fg}$  para materiales cerámicos.

Es posible que a temperaturas menores a 300 °C el comportamiento de  $\sigma_b$  y  $\sigma_{gf}$  sea como el descrito en el párrafo anterior. Sin embargo, dado que las muestras cerámicas estudiadas comenzaban a conducir alrededor de 300 °C, no fue posible hacer el estudio de conductividad a temperaturas menores. Aún así, el comportamiento de la conductividad a través de las fronteras de grano es el típico en sistemas policristalinos<sup>73</sup>. Así mismo debe añadirse que también es típico que en sistemas policristalinos,  $\sigma_{fg}$  sea más sensible a cambios en T que  $\sigma_b$ . Así como puede observarse en la fig. 3.20b, la gráfica de arrhenius para  $\sigma_{gf}$  muestra alrededor de 636 °C un cambio abrupto de pendiente ( energía de activación ) que puede estar relacionado con un cambio en el mecanismo de conducción.

### **3.8 ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD SPECIMEN CURRENT MESUREMENT (SCM) DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.**

La forma de las curvas  $Z''$  vs  $Z'$  (figuras 3.12,3.13,3.14) en el plano de impedancias hace ver que la conductividad está formada fundamentalmente por electrones a temperaturas bajas y por una mezcla de iones y electrones a temperaturas elevadas. Una forma cualitativa de estudiar la manera en que los portadores electrónicos participan en el proceso de conducción a bajas temperaturas, se obtiene al utilizar la muestra bajo estudio como detector del microscopio electrónico de barrido<sup>124</sup>. Para realizar este estudio, la muestra que

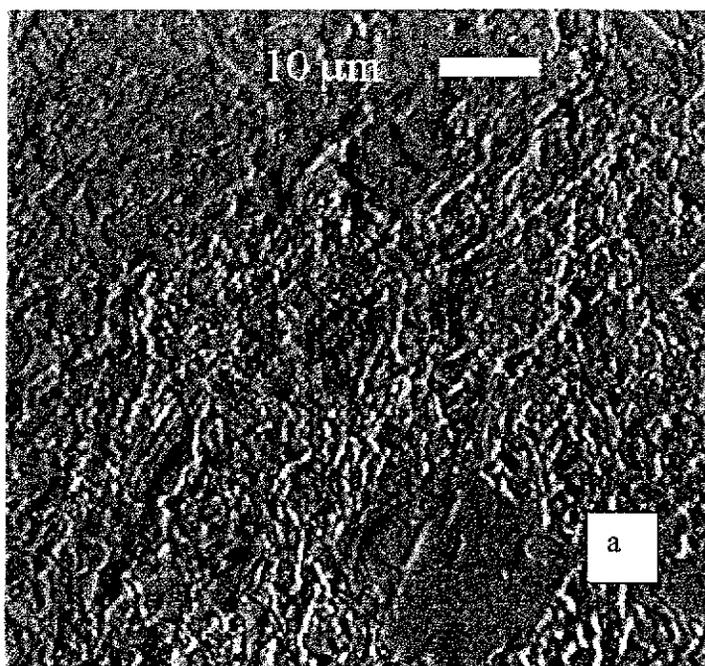
se va a observar no se recubre con capa metálica alguna. Cuando el microscopio electrónico de barrido opera de esta forma, se obtiene una imagen a partir de la carga electrónica que fluye a través de la muestra. Dado que la muestra se encuentra aterrizada, parte de los electrones que integran el haz fluyen viajando por los sitios donde encuentran menor resistencia, siendo después colectados para formar una imagen. Así, en el modo specimen current measurement (SCM), se forma una imagen de la muestra en la que los contrastes surgen por diferencias en la intensidad de corriente eléctrica que circula en cada sitio.

Las regiones brillantes en la imagen indican los sitios donde el flujo de carga eléctrica es intensa, mientras que aquellas que se aprecian menos brillantes u oscuras, representan regiones donde el flujo eléctrico es menos intenso o pobre.

El estudio se realizó sobre las muestras sinterizadas que previamente habían sido usadas para hacer la caracterización dieléctrica y de conductividad mediante el método AC.

Se utilizaron muestras fracturadas y muestras pulidas a espejo. El estudio sobre las muestras pulidas a espejo se hizo para evitar interpretaciones erróneas provenientes de la topografía irregular propia de las muestras fracturadas.

En la figura 3.21a se presenta la imagen SCM de una muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La figura 3.21b presenta la imagen de electrones retrodispersados de la misma muestra y región.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

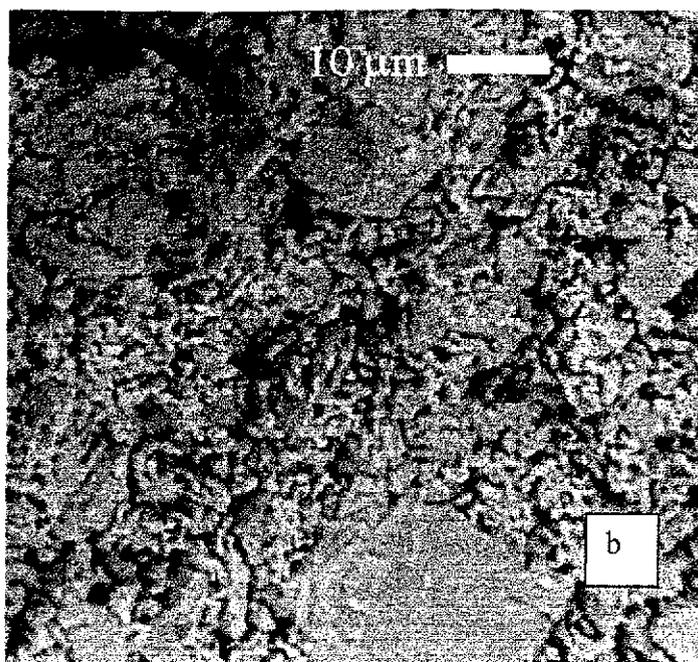


Fig 3.21 (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (b) Microfotografía de electrones retrodispersados de la misma muestra.

En la figura 3.21a se observa que existen porciones brillantes separando sectores oscuros de mayor tamaño. Al observar la fotografía de electrones secundarios ( fig. 3.21b ) y compararla con la fig 3.21a se pueden identificar a las porciones grandes y oscuras como granos de tamaño grande ( o de tamaño mediano haciendo buen contacto entre ellos ) y a los sectores brillantes como las regiones entre las fronteras de esos granos

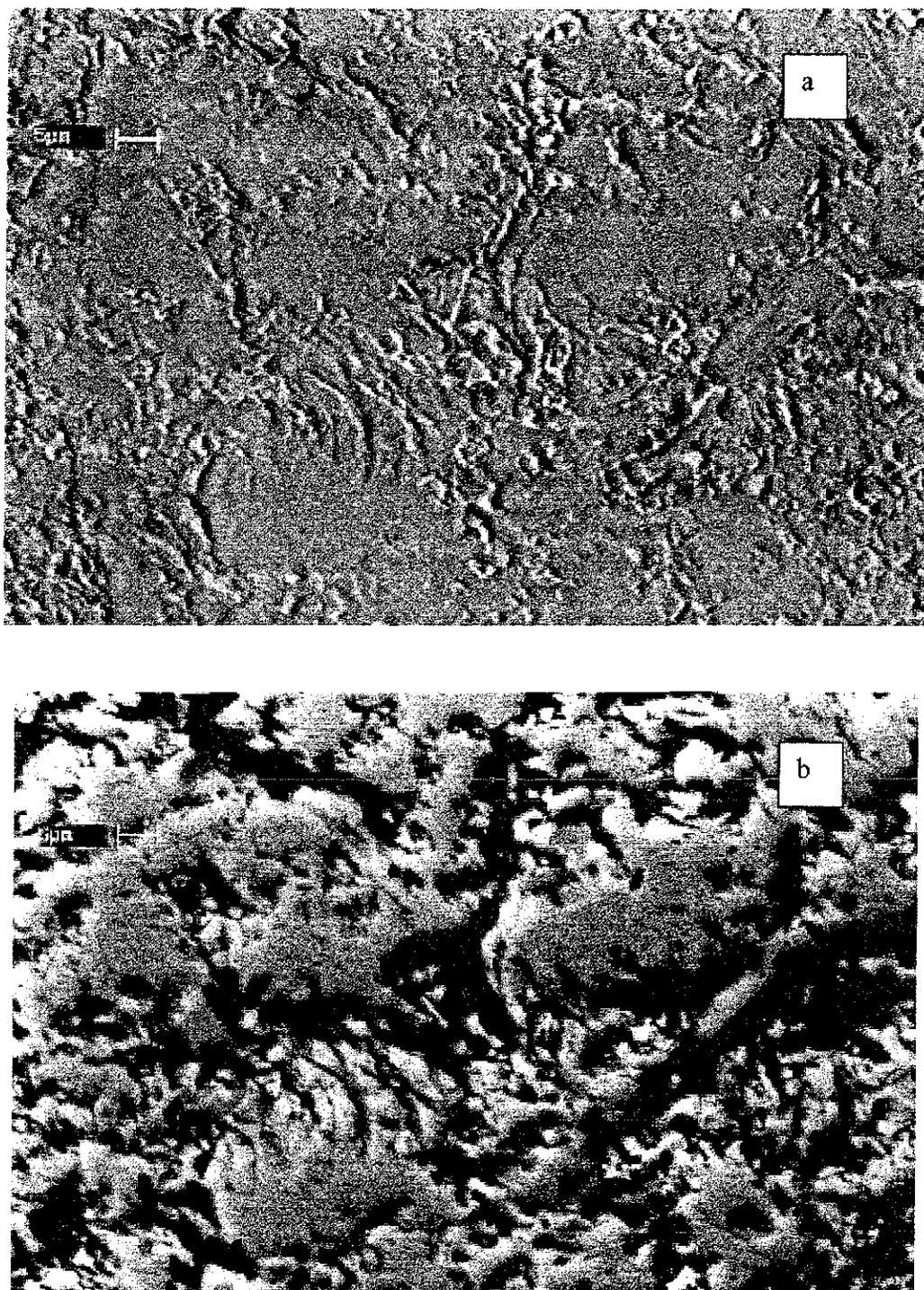
Como se mostró en las figuras 3.6 y 3.7, la densificación del material es pobre y las regiones entre fronteras de grano ( entre granos grandes ) están ocupadas por una gran cantidad de pequeños granos cuyo tamaño es de alrededor de una micra (o menos).

Las imágenes anteriores revelan que la migración de carga electrónica ocurre preferentemente a través de los bordes de grano ( de granos grandes ) y a través de los granos pequeños que ocupan estos espacios, dado que las micrografías SCM, muestran contraste brillante en aquellas regiones de la muestra donde la corriente electrónica es mayor.

El contraste en la superficie de los granos grandes exhibe poco brillo y se puede decir que presentan una apariencia oscura. Las regiones oscuras no son efectivas en la conducción de electrones.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las figuras 3.22a,b se presentan, respectivamente, micrografías SCM y de electrones retrodispersados de una muestra cerámica pulida del compuesto  $\text{Bi}_3\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig 3.22. (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica pulida del compuesto  $\text{Bi}_3\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Microfotografía de electrones retrodispersados de la misma muestra. Imágenes con amplificación de 1000 X.

Nuevamente, la comparación entre las imágenes SCM y de electrones retrodispersados hace ver que las regiones brillantes en las microfotografías SCM corresponden a los espacios entre granos grandes, que en la mayoría de los casos están saturados de granos pequeños.

Finalmente en las figuras 3.23a,b, se presentan microfotografías SCM y de electrones

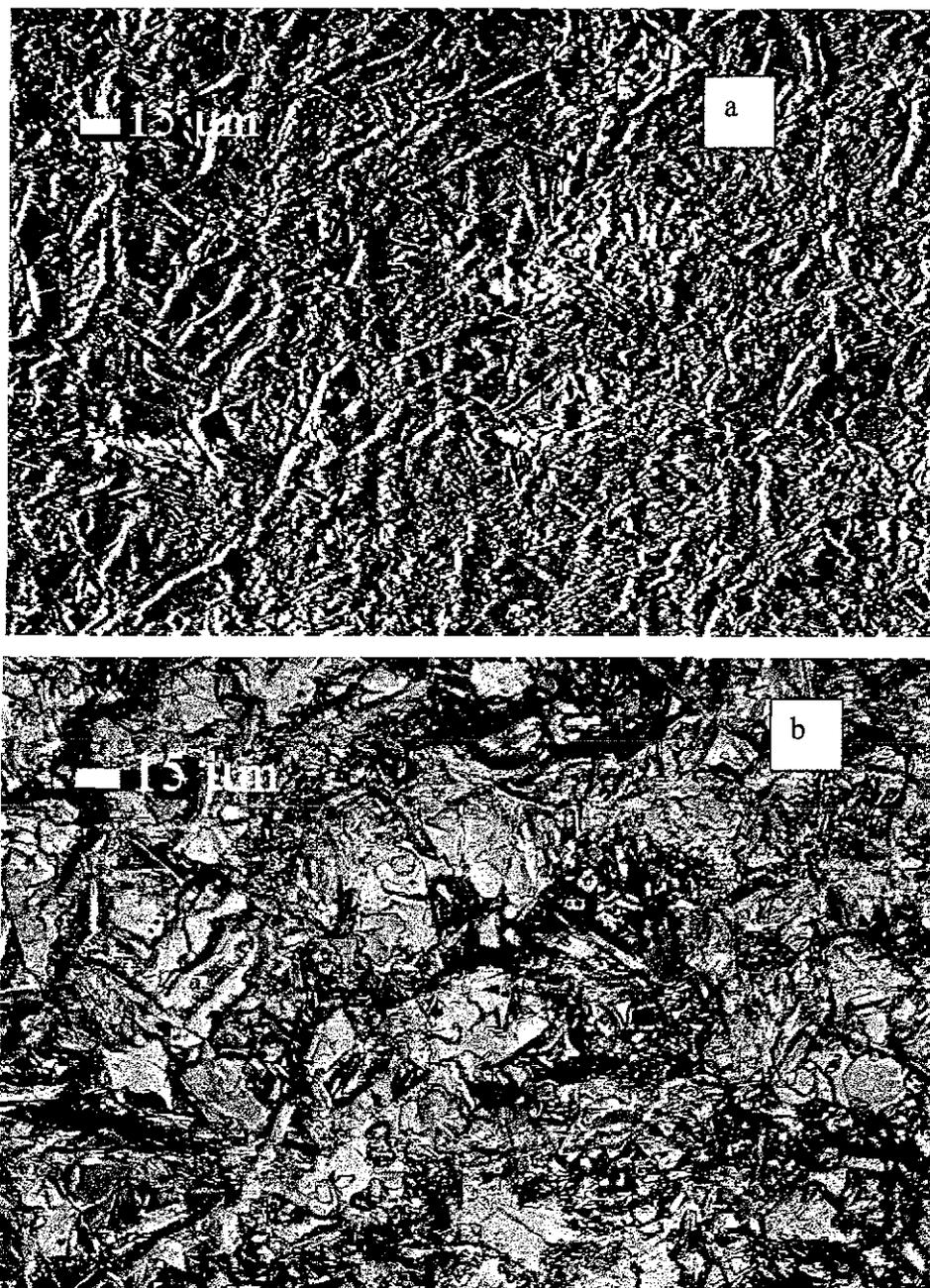


Fig 3.23 (a) Micrografía SCM de una muestra cerámica fracturada del compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (b) Micrografía de electrones retrodispersados de la misma muestra.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

retrodispersados para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En ellas se observan los mismos tipos de contraste: los granos grandes oscuros, las regiones de frontera de grano y los granos pequeños muy brillantes.

Se concluye así de este estudio, que a temperaturas bajas la conductividad total puede ser atribuida principalmente a conducción electrónica. Solamente a temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 3.14, sección 3.6) aparece una componente de conductividad iónica debida muy probablemente a la migración de iones de oxígeno

Como es sabido<sup>82</sup>, las vacancias de oxígeno afectan la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Estas vacancias están presentes como parte de la estructura de este compuesto y se generan<sup>52,53</sup> a consecuencia la fuerte direccionalidad de los enlaces que el ión Bi establece con los oxígenos, tanto en la capa tipo perovskita como en la de óxido de bismuto y de los requerimientos de un entorno adecuado que esto le origina. Al sustituir iones de tierra rara por bismutos, las vacancias continúan presentes en la estructura de la solución sólida que resulta, porque aunque los iones de tierra rara generan enlaces menos direccionales que el bismuto, no todos los bismutos son sustituidos. Como se discutirá más adelante, experimentos de microscopía electrónica de transmisión, parecen indicar que bajo condiciones adecuadas estas vacancias de oxígeno se ordenan.

Otra posibilidad para explicar la componente iónica es la migración de iones de tierra rara al intentar redistribuirse ( por efecto de la temperatura ) en los sitios B de la red para conseguir una distribución uniforme.

En los experimentos AC los electrones son inyectados a través de los electrodos más una contribución de electrones procedentes de los defectos electrónicos en los granos.

Las imágenes SCM de microscopía electrónica de barrido sugieren que los granos pequeños en particular son los proveedores de buena cantidad de los portadores móviles de carga.

### **3.9 COMPORTAMIENTO FERROELÉCTRICO.**

Una de las principales características de un ferroeléctrico es que la curva que describe la dependencia de la permitividad relativa respecto de la temperatura, muestra anomalías en uno o más valores de temperatura. Cada anomalía revela la presencia de una transición

ferroeléctrica-paraeléctrica y consiste en la aparición de un máximo agudo en la curva  $\epsilon$  vs.  $T$  para valores bien definidos de temperaturas  $T_c$  conocidos como temperaturas de transición o temperaturas de Curie. Un ejemplo clásico es el comportamiento mostrado por la curva  $\epsilon$  vs.  $T$  del  $\text{BaTiO}_3$  en la cual se aprecian tres máximos bien definidos en 183, 278 y 393 °K. Esto señala la presencia de tres fases ferroeléctricas.

Para investigar el carácter ferroeléctrico del conjunto de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ ), se obtuvieron las curvas  $\epsilon_b$  vs.  $T$  para cada uno de ellos. Aquí  $\epsilon_b$  representa la permitividad relativa (o constante dieléctrica) del bulto

Los valores de  $\epsilon_b$  se obtuvieron a partir de la expresión  $\epsilon_b = gC_b/\epsilon_0$ , donde  $C_b$  es la capacitancia del bulto,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$  y  $g$ , como se mencionó anteriormente, es el factor geométrico de la muestra cerámica.

Los valores de  $C_b$  fueron obtenidos para cada temperatura a partir de las curvas de impedancias utilizando el hecho de que la condición  $\omega_{\text{max}}RC=1$  es prácticamente independiente de la frecuencia.

Las curvas  $\epsilon_b$  vs.  $T$  para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $\text{R}_x = \text{Gd}$  y  $\text{Dy}$  presentan un comportamiento similar al mostrado por un material ferroeléctrico normal excepto para la composición  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Cada uno de estos compuestos presenta una temperatura de transición  $T_c$  bien definida (excepto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ).

Como se muestra en las figuras 3.24a,b la magnitud de la constante dieléctrica decrece al aumentar la concentración  $x$  de tierra rara.

En el bloque de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) la temperatura de transición  $T_c$  disminuye al incrementarse el valor de  $x$  siendo esta siempre menor que 675 °C que corresponde a la transición ferro-paraeléctrica del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

El mismo comportamiento se observa para el conjunto completo de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). Como se aprecia en las figuras 3.24a y 3.24b,  $T_c$  disminuye para  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  desde 618 °C en  $x = 0.2$  hasta 462 °C en  $x = 0.8$  y para  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  desde 604 °C en  $x = 0.2$  hasta 514 °C en  $x = 0.6$ .

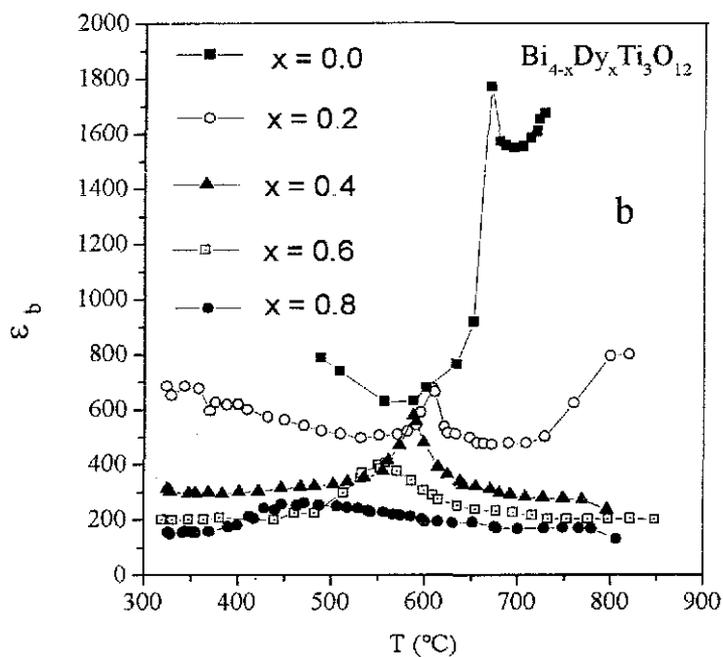
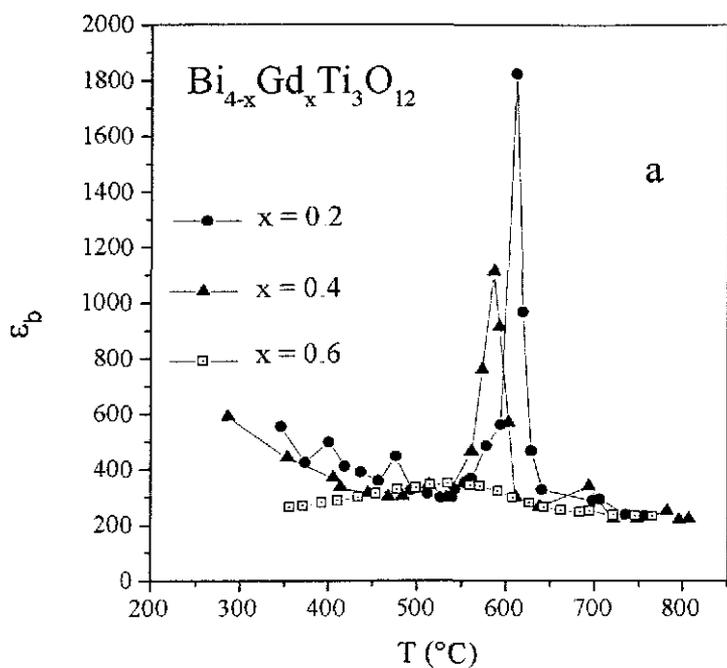


Fig 3.24. (a) Familia de curvas  $\epsilon'_b$  vs  $T$  para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $0 \leq x \leq 0.6$  (b) familia de curvas  $\epsilon'_b$  vs  $T$  para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $0 \leq x \leq 0.8$ . En esta última se incluye la correspondiente curva para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Se aprecia también que los picos correspondientes a los máximos de estas curvas son en general más agudos para el bloque de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  que para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  la gráfica  $\epsilon_b$  vs T no presenta un máximo bien definido. Como se muestra en la figura 3.25, la curva se vuelve achatada y ancha, de tal suerte que no es posible determinar  $T_c$  de manera confiable

En el caso de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  este comportamiento se acentúa. Al aumentar el valor de x las gráficas presentan picos cada vez más anchos y solo se puede determinar  $T_c$  en los casos de  $R_x = \text{Nd}$  con  $x = 0.4$  y  $x = 0.8$  ( figura 3.26 ) y  $R_x = \text{Pr}$  con  $x = 0.4$ . Para los valores restantes de x, las curvas  $\epsilon_b$  vs T para Nd presentan máximos difusos muy anchos y achatados. Para Pr y  $x > 0.4$  las curvas resultan demasiado planas y con una gran cantidad de pequeños picos en distintas temperaturas ( figura 3.27 ).

Puede concluirse que las curvas  $\epsilon_b$  vs T tienden a presentar máximos difusos anchos y achatados cuando: (a) para tierra rara fija se aumenta el valor de x, (b) para x fijo, se aumenta el radio iónico de la tierra rara

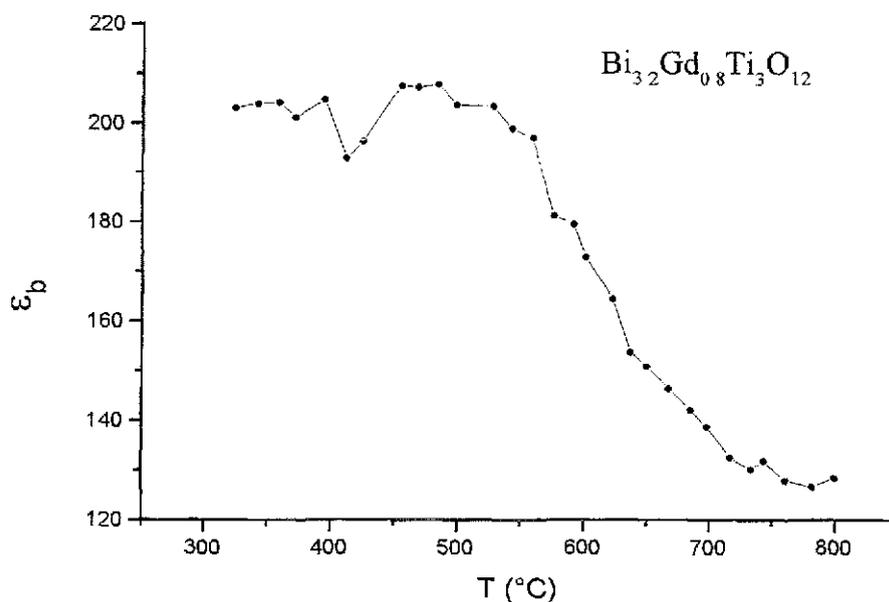


Fig 3.25 Curva  $\epsilon_b$  vs T para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

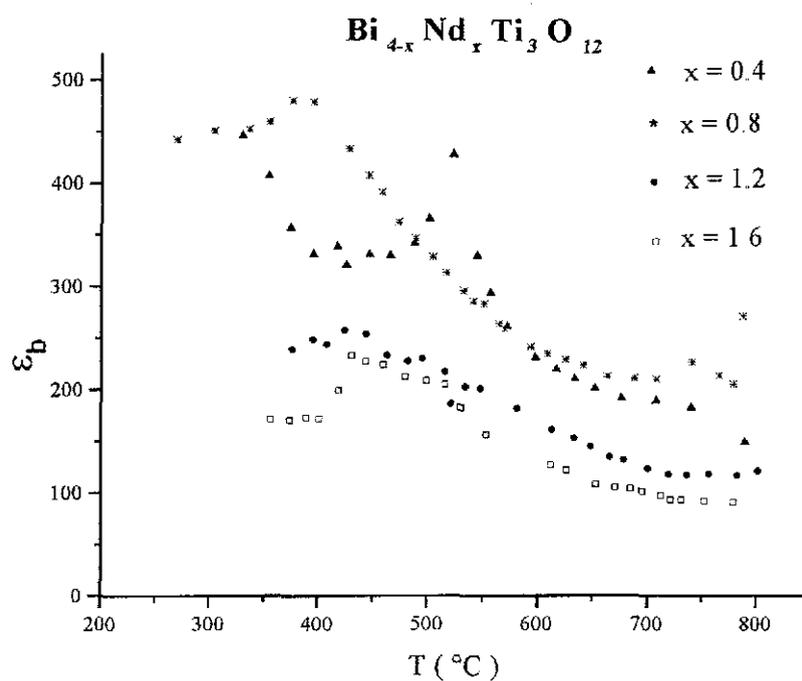


Fig 3 26 Curvas  $\epsilon_b$  vs T para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ .

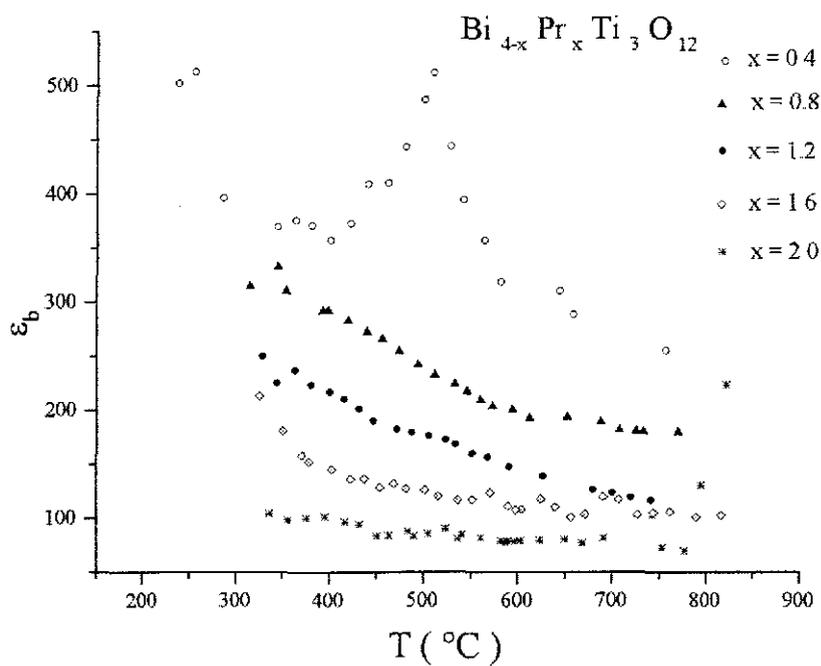


Fig 3 27. Constante dieléctrica del bulto en función de la temperatura para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , con  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ .

En la tabla V se presentan valores de  $T_c$  como función de la composición determinados a partir de los máximos de estas gráficas para aquellos casos en los que esto fue posible.

Como se ha visto, el comportamiento de  $\epsilon_b$  como función de la temperatura para muchos de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , no es el comportamiento que corresponde a un material ferroeléctrico normal pues, en lugar de presentarse máximos de permitividad agudos para una temperatura bien definida, se presentan máximos anchos y achatados. Este comportamiento de las curvas de permitividad en función de T, es característico de un conjunto de materiales ferroeléctricos conocidos como relaxores.

En ellos la transición ferroeléctrica-paraeléctrica no se da en una sola temperatura sino dentro de un intervalo de temperaturas ( que puede ser muy amplio ) presentándose así una transición de fase difusa<sup>60,61,62,63</sup>.

Con el fin de obtener más información y poder resolver esta situación, así como para tratar de obtener valores de  $T_c$  para los compuestos donde se presentan picos de permitividad muy anchos, se obtuvieron gráficas de la parte real  $\epsilon'(\omega)$  de la permitividad dependiente de la frecuencia,  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega)$ , en función de la temperatura. Los valores de  $\epsilon'(\omega)$  se generaron a partir de la expresión<sup>8,10</sup>

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\frac{g}{\epsilon_0}}{\omega Z'' \left\{ 1 + \left( \frac{Z'}{Z''} \right)^2 \right\}} \quad (2)$$

donde  $Z'$  y  $Z''$  son respectivamente, las partes real e imaginaria de la impedancia y  $\omega$  es la frecuencia angular de la señal eléctrica aplicada.

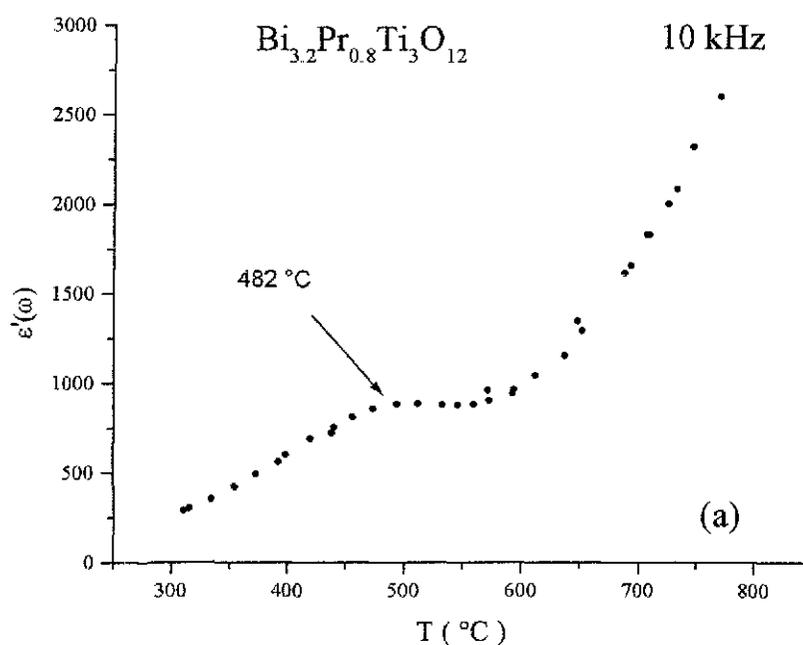
Para cada composición se construyeron gráficas  $\epsilon'(\omega)$  contra T a frecuencia fija para cuatro frecuencias seleccionadas: 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1000 kHz..

En las figuras 3.28a,b,c se presentan como ejemplo, gráficas  $\epsilon'(\omega)$  vs. T para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La curva  $\epsilon_b$  vs. T para esta muestra, manifiesta ya un máximo lo suficientemente difuso como para poder obtener a partir de ella un valor confiable de  $T_c$ .

Sin embargo las curvas de permitividad dependientes de la frecuencia que ahora se presentan, muestran máximos mejor definidos.

A partir de estas curvas se calcularon valores de  $T_c$  para aquellos compuestos donde fue posible. En la mayoría de los casos, las temperaturas de transición obtenidas de esta forma varían considerablemente de frecuencia a frecuencia porque la posición del máximo en la curva  $\varepsilon'(\omega)$  vs  $T$  resulta ser dependiente de la frecuencia. Esta es otra de las características distintivas de los materiales relaxores<sup>60,61,62,63, 65,66</sup>. Valores de  $T_c$  obtenidos por esta vía se incluyen en la Tabla V y son señalados con una estrella.

En la figura 3.29a se presentan en una misma gráfica y en la misma escala, las tres curvas mostradas en las figuras 3.28a,b,c. La figura 3.29b muestra gráficas  $\varepsilon'(\omega)$  vs  $T$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a frecuencias de 100 y 1000 kHz. Como se observa, el máximo de estas curvas se desplaza al cambiar el valor de la frecuencia. Así mismo se observa que la altura del máximo disminuye al aumentar el valor de la frecuencia.



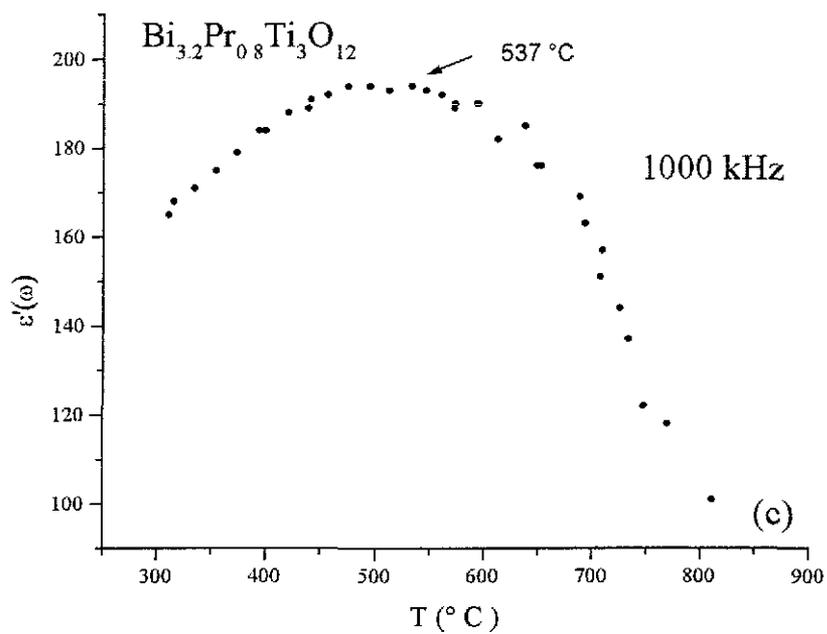
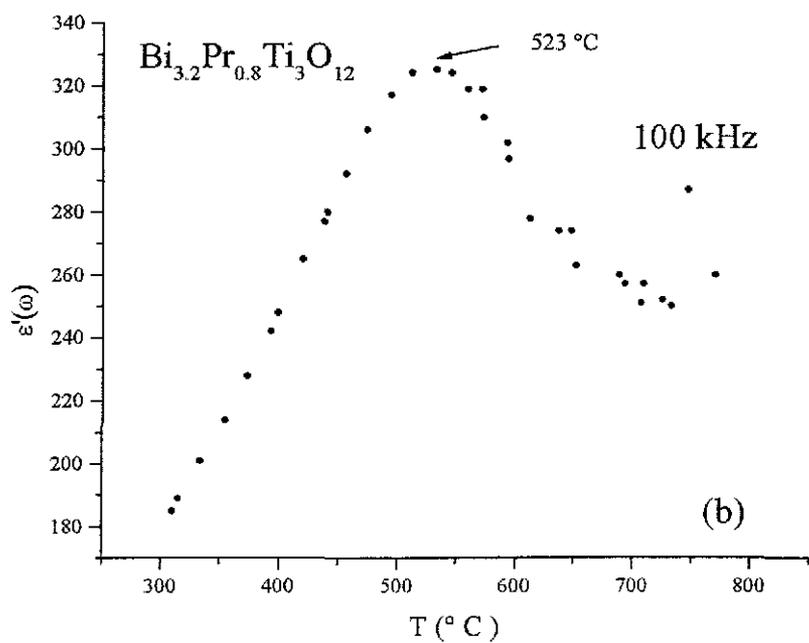


Fig 3.28 Curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs.  $T$  para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y frecuencias (a) 10 kHz, (b) 100 kHz, (c) 1000 KHz

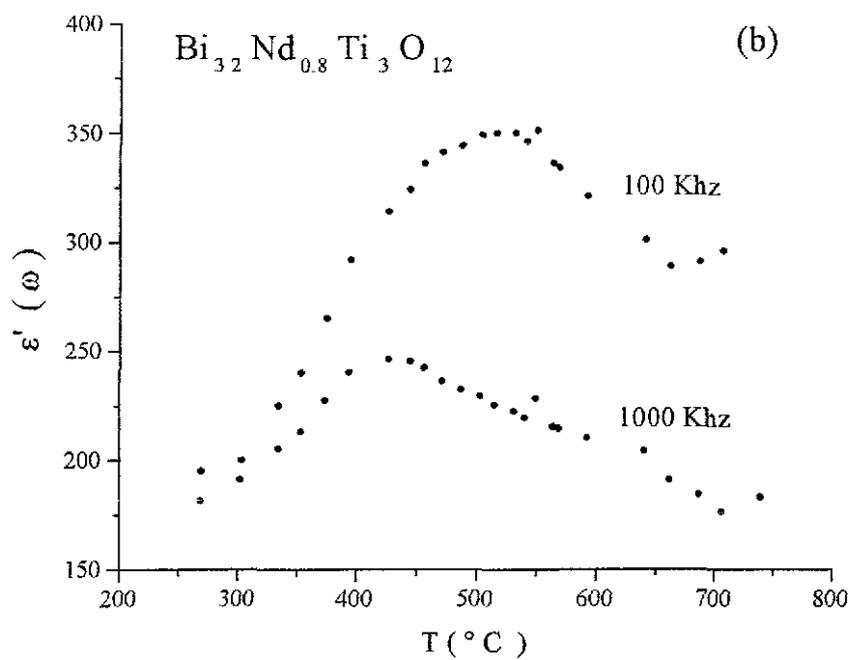
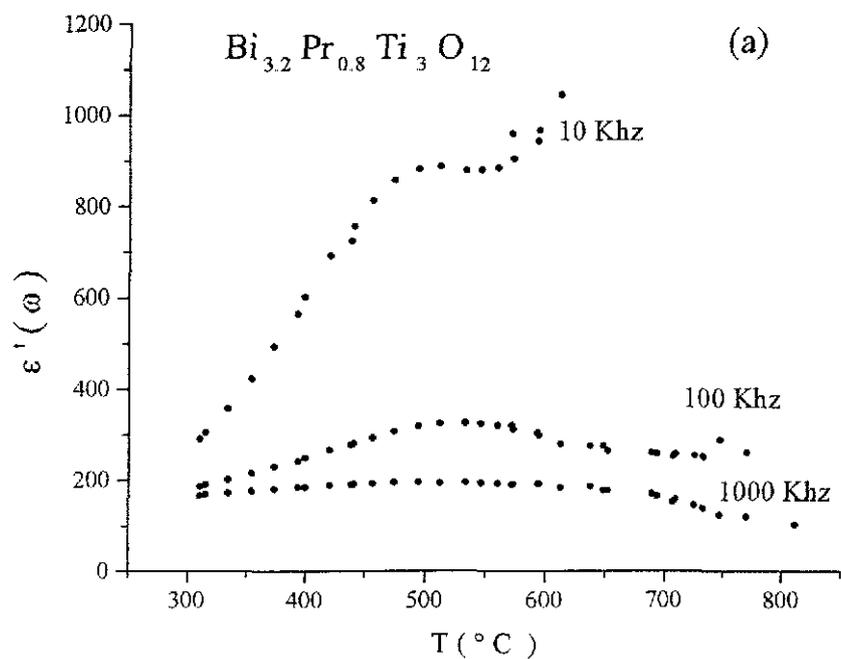
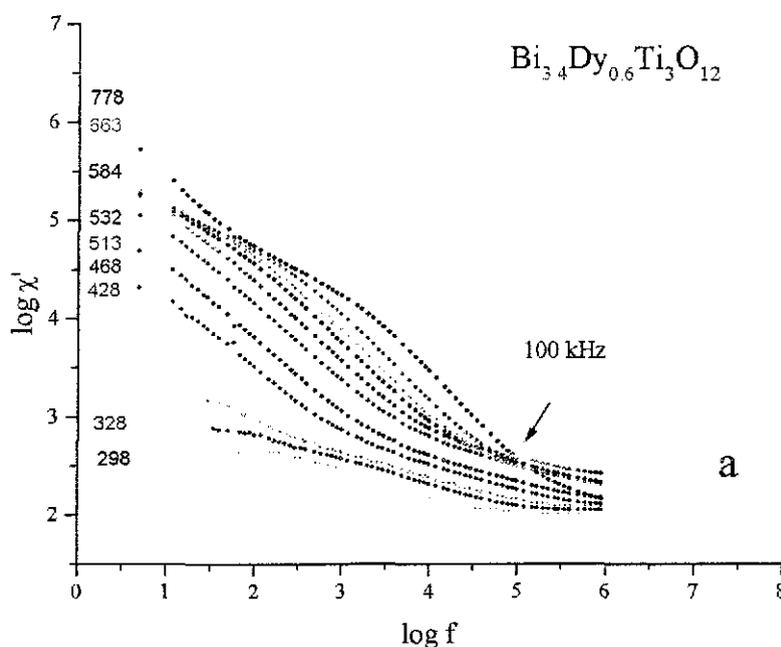


Fig 3 29. Familia de curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs. T del compuesto (a)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para frecuencias de 10, 100 y 1000 kHz, (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a 100 y 1000 kHz.

Se estudió también el comportamiento de la parte real de la susceptibilidad eléctrica  $\chi'(f)$  como función de la frecuencia  $f$  del campo eléctrico aplicado. Los valores de  $\chi'(f)$  se obtuvieron a partir de la expresión  $\chi'(f) = \epsilon'(\omega) - 1$  en donde  $\epsilon'(\omega)$  está dada por la ecuación (3.2) de este capítulo y  $\omega = 2\pi f$ . Dado que el intervalo de frecuencias barrido por el analizador de impedancias es muy amplio (de 5 Hz a 13 MHz), el comportamiento de la susceptibilidad dependiente de la frecuencia se estudia convenientemente a partir de gráficas  $\log \chi'$  vs  $\log f$ .

En las figuras 3.30a y 3.30b se presentan ejemplos del comportamiento típico de la susceptibilidad eléctrica en función de la frecuencia de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En cada figura se muestran familias de curvas  $\log \chi'$  vs  $\log f$ . Dentro de una familia, las curvas se distinguen entre sí por la temperatura a la que fueron construidas. De esta manera, es posible comparar el comportamiento de la susceptibilidad eléctrica de la muestra en distintas temperaturas al fijar el valor de la frecuencia. Las familias de curvas  $\log \chi'$  vs  $\log f$  mostradas en las figuras 3.30a,b corresponden a los compuestos  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  respectivamente.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

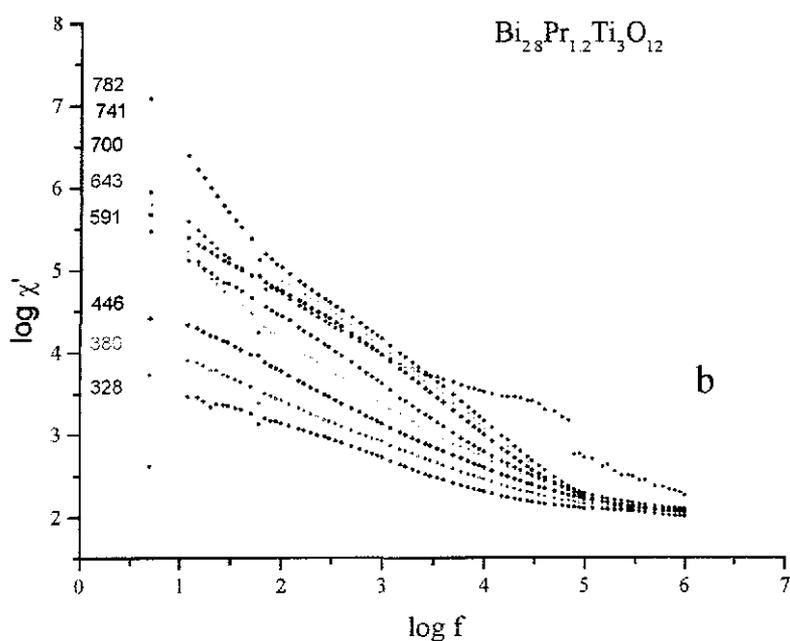


Fig 3.30 Familia de curvas  $\log \chi'$  vs.  $\log f$  para distintas temperaturas del compuesto (a)  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .  
(b)  $\text{Bi}_{2.8}\text{Dy}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Como puede observarse, el conjunto de curvas no se ordena de la misma manera con respecto a la temperatura para todos los valores de frecuencia.

Así por ejemplo, en la figura 3.30a, la curva roja correspondiente a una temperatura de 532 °C, se encuentra por encima de todas las otras curvas para frecuencias superiores a 100 kHz, mientras que para frecuencias bajas ( menores que  $10^4$  Hz ), esta curva ocupa la sexta posición de arriba hacia abajo. Un comportamiento similar se observa para otras curvas de la misma familia.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la familia de curvas  $\log\chi'$  vs.  $\log f$  ( figura 3.30b ) para el compuesto  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , también pueden encontrarse varias curvas que observan el comportamiento anteriormente descrito.

Esta es otra forma en la que se manifiesta el carácter relaxor de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . A una frecuencia fija, la curva de susceptibilidad que se encuentra por encima de todas las otras, señala la temperatura a la cual se alcanza el máximo de  $\chi'$  a esa frecuencia.

Como se describió anteriormente, al cambiar el valor de la frecuencia, la curva que se encuentra sobre todas las otras puede ser una correspondiente a otra temperatura. Así, el máximo de  $\chi'$  se alcanza a distintas temperaturas al cambiar el valor de la frecuencia.

Dado que  $\chi' = \epsilon - 1$ , este comportamiento se asocia claramente con el desplazamiento del pico de permitividad en diferentes temperaturas al cambiar el valor de la frecuencia.

Las curvas  $\log\chi'$  vs.  $\log f$  del compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observan este mismo comportamiento. Es así que se abre la posibilidad de que este compuesto sea también relaxor y no un ferroeléctrico normal como hasta la fecha se había reportado<sup>34,35,36</sup>.

En la figura 3.31 se presenta una familia de curvas  $\log\chi'$  vs.  $\log f$  para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Para frecuencias mayores que  $10^4$  Hz, algunas de las curvas mostradas cambian su posición respecto a la secuencia observada, como función de la temperatura, para frecuencias menores a  $10^4$  Hz.

Por ejemplo, la curva negra, correspondiente a una temperatura de 668 °C, que en la región de frecuencias bajas ( $f < 10^4$  Hz) ocupaba el cuarto lugar de arriba hacia abajo en la familia, pasa a ocupar el primer lugar para frecuencias mayores a  $10^5$  Hz.

Como se describe posteriormente, se realizaron pruebas fotoacústicas que demuestran, sin lugar a dudas que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es un relaxor.

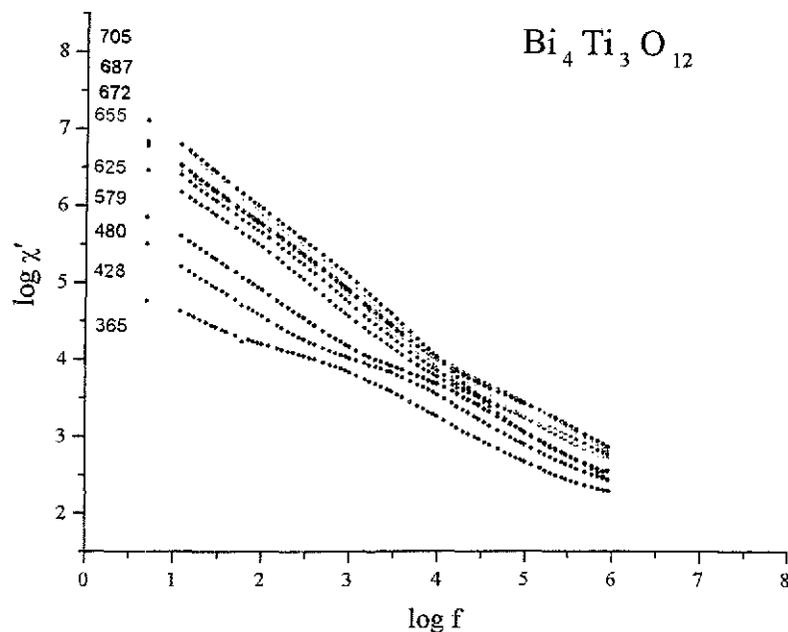


Fig 3.31. Familia de curvas  $\log \chi'$  vs.  $\log f$  para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observa como algunas de las curvas cambian su posición respecto a los valores de temperatura al pasar de la región de frecuencias bajas a la de frecuencias altas

### 3.10 COMPORTAMIENTO CURIE-WEISS

Como es sabido<sup>5,6</sup>, en un material ferroeléctrico normal la dependencia de  $\epsilon_b$  respecto de la temperatura, obedecen la ley de Curie-Weiss  $\epsilon_b = \frac{K}{T - T_0}$  para temperaturas superiores a la temperatura de transición  $T_c$ . En esta expresión  $K$  es la constante de Curie-Weiss y  $T_0$  es una temperatura a ser determinada<sup>6</sup>.

Se sabe también que  $T_c > T_0$  para transiciones de primer orden<sup>5,6</sup> y el valor de  $K$  puede ser obtenido de la pendiente de la curva  $(\epsilon_b)^{-1}$  contra  $T$ <sup>77</sup>.

Al estudiar el comportamiento Curie-Weiss de todos los compuestos sintetizados, se encontró que ninguno de ellos (incluyendo  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) obedece esta relación. De hecho las gráficas  $(\epsilon_b)^{-1}$  contra  $T$  para  $T > T_c$  están lejos de mostrar un comportamiento lineal. Smolensky [ref. 60] hace ya referencia de este comportamiento en los materiales relaxores. La figura 3.32 muestra el peculiar aspecto de la gráfica  $(\epsilon_b)^{-1}$  vs.  $T$  para el caso particular del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , aunque esta es la forma típica de las curvas para todos los

compuestos estudiados. Es evidente que el comportamiento de esta curva para temperaturas superiores a  $T_c$  no es un comportamiento lineal

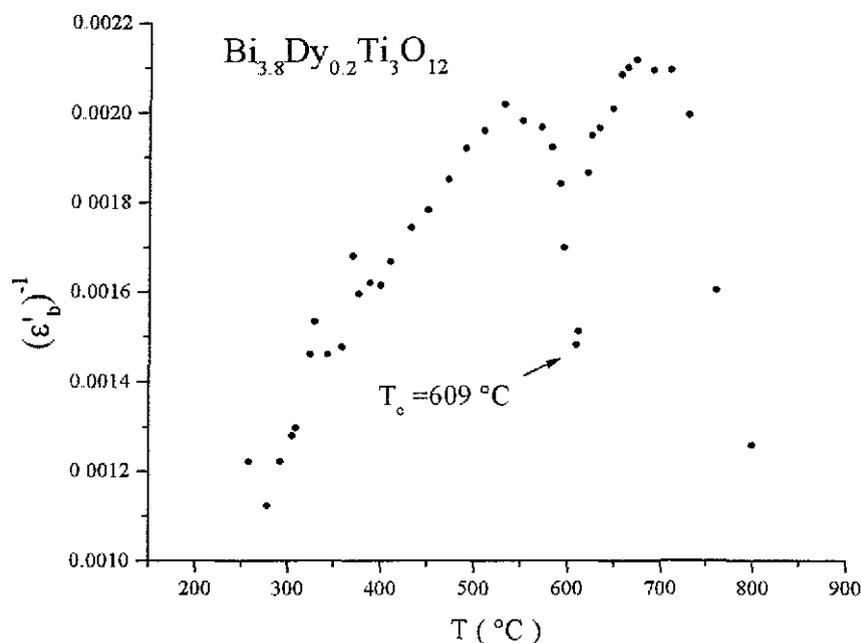


Fig 3 32. Comportamiento de  $(\epsilon_b)^{-1}$  como función de la temperatura. La gráfica no presenta un comportamiento lineal para temperaturas superiores a  $T_c$ .

### 3.11 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA FRECUENCIA.

Para estudiar el comportamiento de la conductividad como función de la frecuencia (conductividad dinámica<sup>8,9,74</sup>) se obtuvieron curvas  $\log\sigma_b$  vs.  $\log f$  en las cuales es posible obtener evidencia del o los mecanismos de conducción que están gobernando el flujo de portadores de carga en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 1 MHz.

En las figuras 3.33 y 3.34 se presentan dos familias de curvas  $\log\sigma_b$  vs.  $\log f$  para temperaturas seleccionadas correspondientes a los compuestos  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En cada una de ellas se observa la forma característica mostrada por estas curvas para todos los compuestos estudiados.

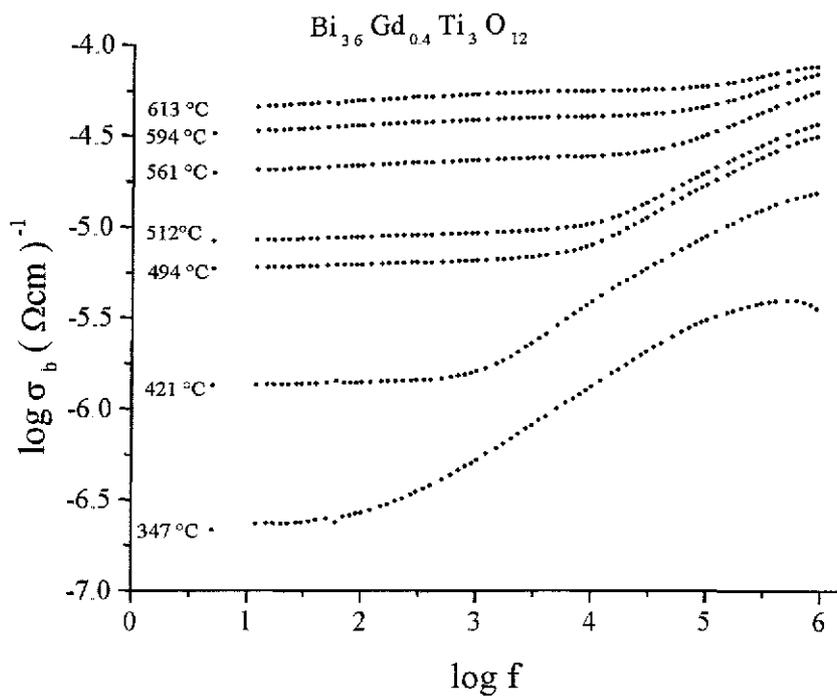


Fig 3.33. Familia de curvas  $\log \sigma_b$  vs.  $\log f$  del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para siete temperaturas distintas. La forma de estas curvas señala claramente hacia un mecanismo de conducción por saltos.

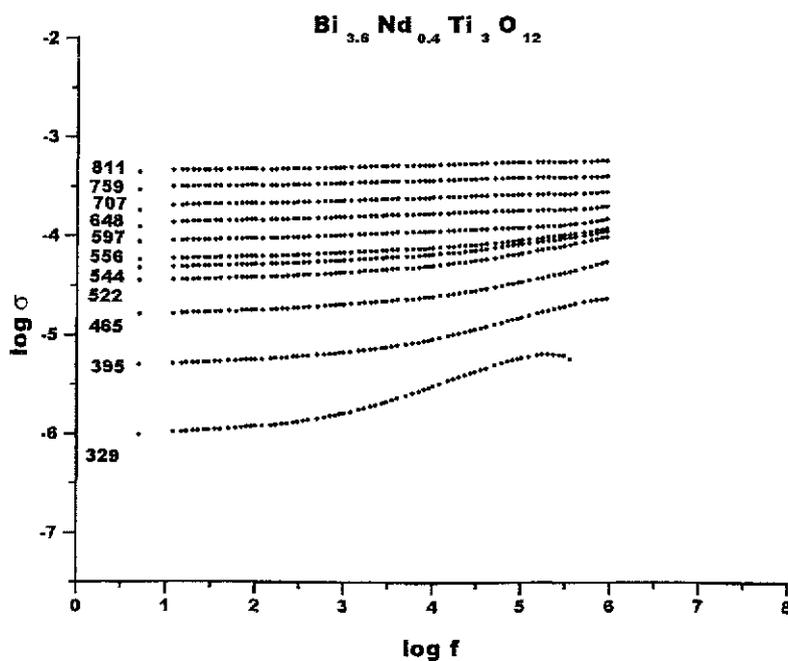


Fig 3.34. Familia de curvas  $\log \sigma_b$  vs.  $\log f$  para 11 diferentes temperaturas para el compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

De acuerdo con Funke y Jronscher [referencias 8,9 y 74], la forma de estas curvas señala claramente hacia un mecanismo de conducción por saltos, ya sea mediante iones, hoyos o electrones. Un mecanismo de conducción por saltos a base de electrones o agujeros, es característico de materiales que presentan un alto grado de desorden<sup>95,96</sup>, de tal manera que se crean una gran cantidad de estados electrónicos como consecuencia del rompimiento traslacional en la periodicidad de la red cristalina. Como se ha discutido anteriormente en conexión con los experimentos SCM de microscopía electrónica de barrido, el principal componente en el flujo de carga eléctrica es de tipo electrónico. Además de ello se ha demostrado que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  presenta<sup>82</sup> conducción tipo  $p^+$ .

En el caso de conducción por iones, los principales candidatos a convertirse en portadores de carga bajo la aplicación de un campo eléctrico, son los iones de oxígeno. Parece difícil suponer que los iones de tierra rara o los bismutos pudieran integrarse al conjunto total de portadores móviles pues la subred de oxígenos que los rodean, los coloca dentro de un pozo de potencial demasiado profundo que haría necesaria una gran cantidad de energía para lograr liberarlos y convertirlos así en portadores móviles. La expresión analítica para estas curvas<sup>74</sup> es de la forma  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$  en la cual  $\sigma_0$  es la conductividad a frecuencia cero, o conductividad DC.

### 3.12 EXPERIMENTOS FOTOACUSTICOS.

La técnica fotoacústica resulta ventajosa frente a otras técnicas ( DTA, espectroscopia de impedancias etc ) en el estudio de transiciones de fase y caracterización de materiales ferroeléctricos principalmente en los ferroeléctricos relaxores

Dado que las propiedades ferroeléctricas de un material están relacionadas con parámetros dieléctricos, acústicos y ópticos, es posible utilizar la técnica fotoacústica para estudiar las transiciones ferro-paraeléctricas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La generación de sonido en una muestra de material como resultado de la absorción de la energía proveniente de luz modulada o pulsos láser, es lo que se conoce como el efecto fotoacústico. En un experimento fotoacústico la información relevante es obtenida al analizar la señal acústica excitada por el pulso láser, en nuestro caso, sobre la superficie del material bajo estudio.

El haz láser induce una onda de presión, la cual es detectada externamente como una onda acústica mediante el uso de un transductor piezoeléctrico. El perfil temporal de la presión

acústica depende particularmente de las propiedades y características espaciales ( densidad, coeficiente de compresibilidad, etc. ) de la región microscópica donde la onda ultrasónica interactúa con el material. Esto significa que cualquier cambio en la red debe ser mostrado como un cambio en la señal fotoacústica que emerge del sistema físico.

Esto resulta particularmente importante en aquellos casos en que es necesario seguir paso a paso los cambios producidos en la red cristalina como resultado de la variación en la temperatura. De esta forma, esta técnica resulta ideal en el estudio de transiciones de fase en sólidos cristalinos.

### 3.12.1 RESPUESTA FOTOACUSTICA DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Utilizando la técnica fotoacústica fue posible demostrar que el titanato de bismuto puro  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es un relaxor<sup>125</sup>.

Durante muchos años se pensó que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  era un ferroeléctrico normal<sup>34,35,36</sup>; sin embargo, varios autores<sup>29</sup> mencionaban ya en los años 70's, que sus curvas de permitividad en función de la temperatura mostraban un comportamiento poco habitual para un material ferroeléctrico<sup>29</sup>. La anomalía consistía en que las curvas presentaban máximos en otros valores de temperatura adicionales a aquel situado en  $675\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>29,53</sup> y en el cual se mostraba una transición ferro-paraeléctrica aparentemente bien estructurada.

Así por ejemplo, Hutchinson<sup>79</sup> señala que una posible causa de la aparición de estos máximos adicionales podría encontrarse en los defectos presentes en la red cristalina observados en las imágenes de alta resolución registradas por Van Landuyt en 1969.

Con el fin de explicar estas anomalías, en 1990 y 1991, Winters et Rae<sup>53,81</sup> hacen un refinamiento de la estructura cristalina de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y la describen (a temperatura ambiente) en términos de una modulación conmensurada de una estructura padre Fmmm derivada de una estructura idealizada I4/mmm. Ellos encuentran que ciertos modos desplazativos inherentes a los grupos espaciales F2mm, Bmab y Bbab, todos ellos sustanciales, reducen la simetría del grupo espacial a B2ab. De la misma forma, un modo desplazativo adicional correspondiente al grupo Bbam, reduce aún más la simetría del grupo espacial a B1a1.

Aún así, muchos investigadores continuaron considerando al titanato de bismuto como un ferroeléctrico clásico. La razón de esto es que la eficacia de las técnicas que habitualmente se utilizan para realizar la caracterización dieléctrica ( polarización, despolarización, ciclos

de histéresis, espectroscopia de impedancias, etc ) dependen, de una u otra forma, de que no aparezca una corriente eléctrica apreciable en el material.

El titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ya sea en monocristal o en forma cerámica, es un material cuya conductividad aumenta apreciablemente después de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y los portadores de carga se transportan preferentemente en el plano basal ab<sup>40,42</sup> Este aumento en la conductividad impide registrar el conjunto de picos de permitividad que se producen arriba de esta temperatura y por lo tanto oculta el comportamiento relaxor.

En la figura 3.35 se muestran gráficas de constante dieléctrica y análisis de correlación de la señal fotoacústica en función de la temperatura para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Como se observa, la gráfica  $\epsilon_b$  vs. T aparece registrada solamente hasta temperaturas un poco mayores que  $675\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto es así porque la creciente conductividad impone serias restricciones al experimento.

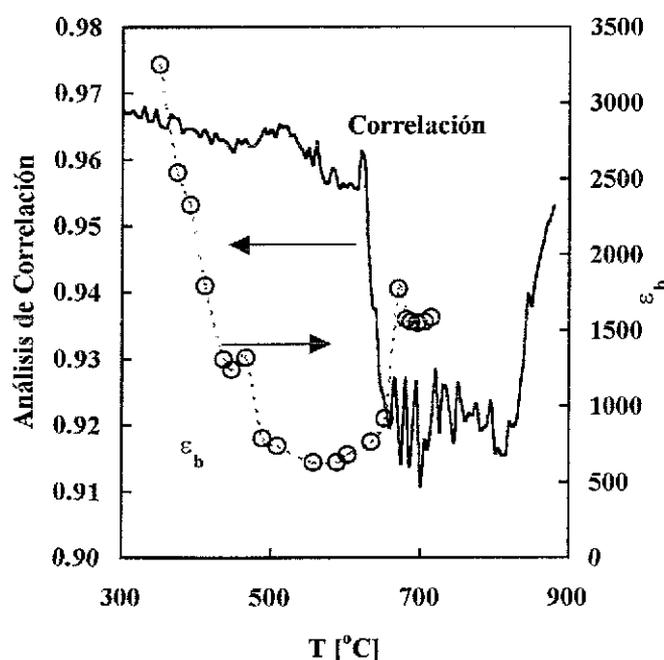


Fig 3 35. Curvas de correlación de la señal fotoacústica y de la constante dieléctrica del bulbo en función de la temperatura para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El aumento en la conductividad del compuesto después de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , impide que espectroscopia de impedancias registre el comportamiento relaxor.

En esta gráfica se observa claramente que en el intervalo entre  $600$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$  están ocurriendo en el material una serie de cambios que alejan a la curva de correlación del comportamiento que tendría si  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  fuera un ferroeléctrico normal.

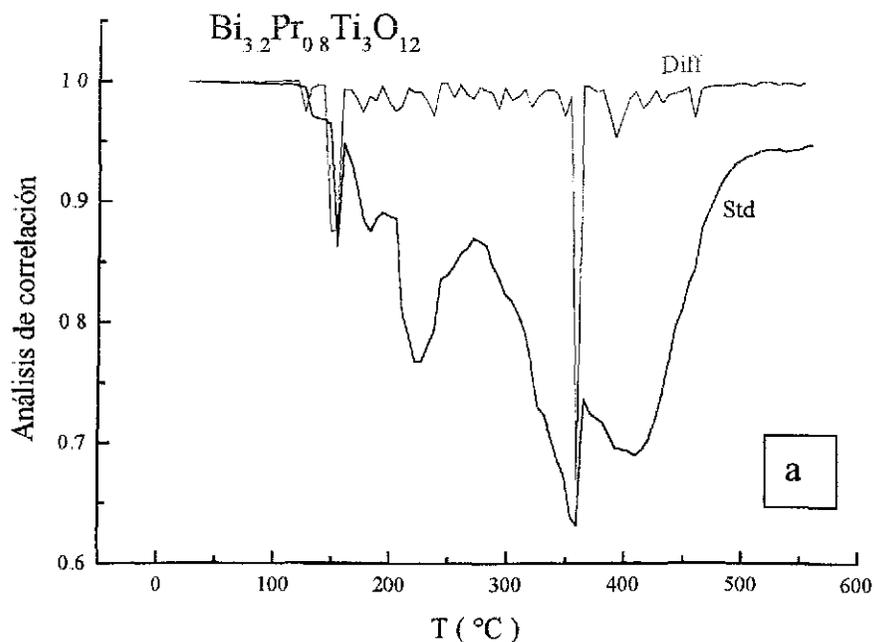
Por las razones antes mencionadas, el análisis por espectroscopia de impedancias no permite registrar esta serie de cambios y por lo tanto no registra el comportamiento relaxor del material.

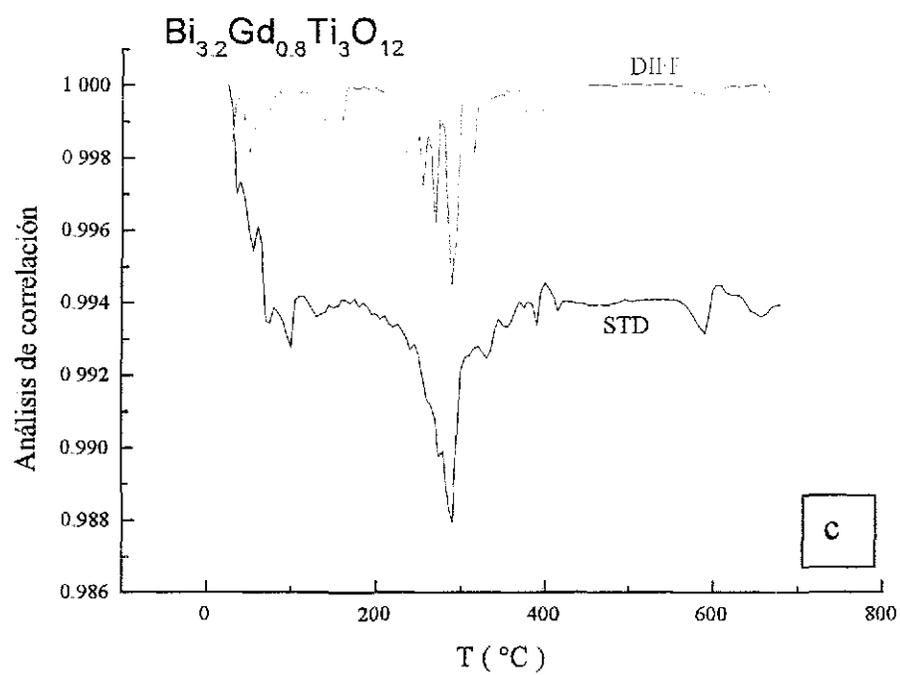
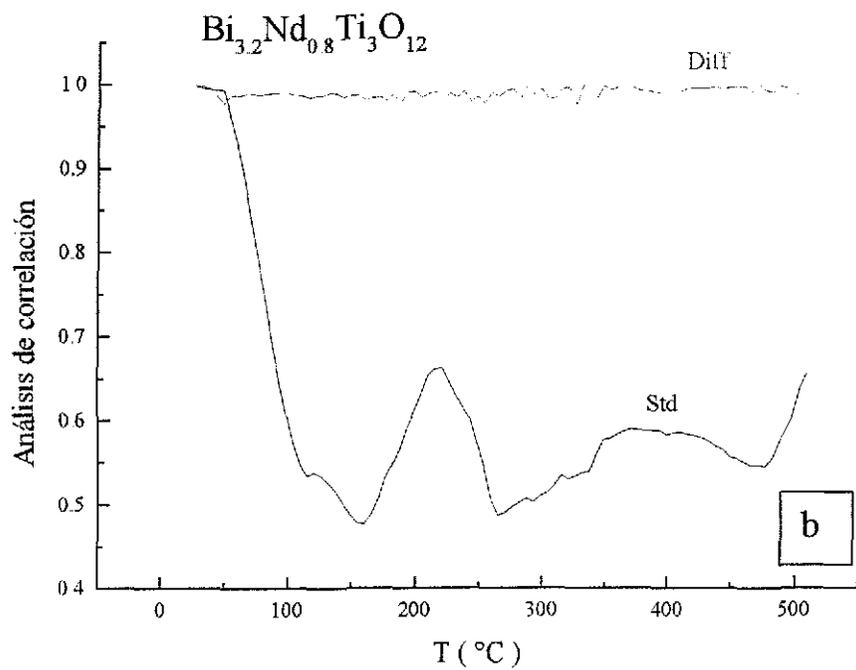
### 3.12.2 LAS SOLUCIONES $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

En las figuras 3.36a,b,c,d se presentan curvas de correlación normalizada de la señal fotoacústica ( Std y Diff ) en función de la temperatura para los compuestos  $\text{Bi}_{3.2}\text{R}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ .

En la curva de correlación standard (STD), cada una de las funciones fotoacústicas  $\text{PA}(t, T_i)$  con  $i = 2, 3, 4, \dots$ , es comparada con la primer función  $\text{PA}(t, T_1)$ . Lo que esta curva registra es el cambio experimentado por el material a la temperatura  $T_i$  respecto al estado en que este se encontraba a la temperatura  $T_1$ .

La curva de correlación diferencial ( Diff) se genera registrando los cambios sufridos por el material entre dos temperaturas sucesivas. Así, cada punto de la curva representa la correlación que existe entre las funciones  $\text{PA}(t, T_i)$  y  $\text{PA}(t, T_{i+1})$ . En todos los casos la diferencia  $T_{i+1} - T_i$  fue de  $5^\circ\text{C}$ .





TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

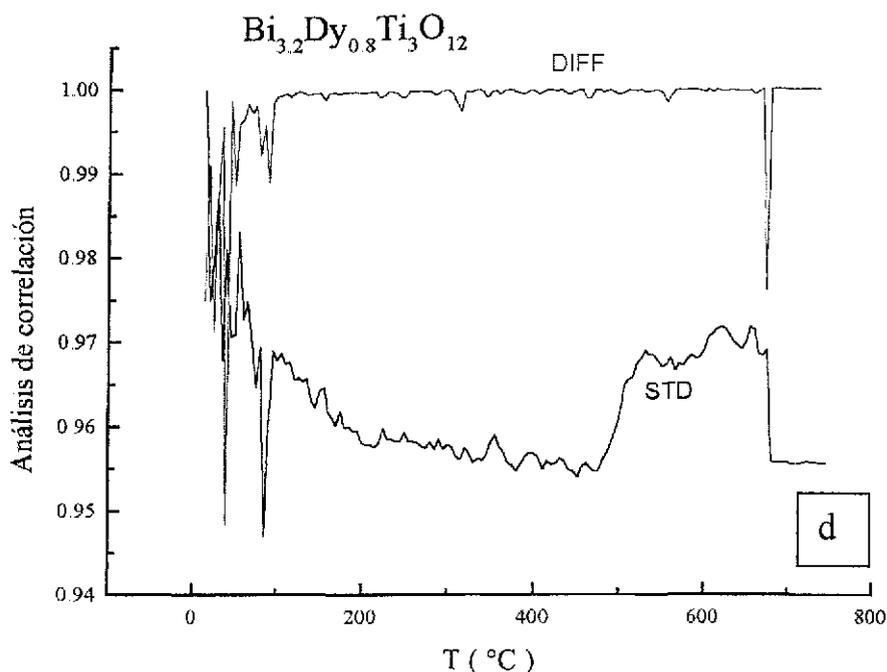


Fig 3 36. Curvas de correlación normalizada Std y Diff en función de la temperatura para los compuestos (a)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (d)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Las curvas anteriores muestran que al cambiar la temperatura los materiales sufren una serie de cambios que se muestran de manera evidente tanto en la curva de correlación standard Std como en la diferencial Diff. Como puede observarse, estos cambios no se producen de manera masiva en una sola temperatura, sino que se dan paulatinamente como una serie de cambios a diferentes temperaturas y en mayor o menor proporción, en todo el intervalo de temperaturas analizado.

Estos cambios podrían ser cambios de fase, estructura, composición, transiciones ferro-paraeléctricas o cambios en cualquier otra propiedad del material que afecte directamente su coeficiente de compresibilidad  $\kappa^{78}$ .

Los cambios producidos en alguna o algunas de las propiedades físicas de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y que se dan como resultado de la variación de la temperatura, deben estar relacionados directamente con cambios en las variables que determinan la respuesta dieléctrica del material, esto es, la polarización, la constante dieléctrica, la susceptibilidad, etc., pues como se observa en la figura 3.37 la mayoría de los máximos en la curva  $\epsilon_b$  vs. T, en el intervalo de temperatura mostrado, coinciden con los mínimos en la curva de

correlación, situación que se presenta para todos y cada uno de los compuestos estudiados. Cabe recordar que los mínimos en la curva de correlación diferencial señalan los valores de temperatura en los que se presentan cambios importantes en el material.

En la figura 3.38 se muestra el efecto que estos cambios producen en la respuesta eléctrica del material y que se ven reflejados en la curva  $\epsilon'(1000 \text{ Hz})$  vs  $T$ : el pico de permitividad se ensancha y no se obtiene una única  $T_c$  sino una curva con una gran cantidad de picos que apuntan hacia la generación una distribución de  $T_c$ 's.

Así entonces, cualesquiera que sean los cambios que están ocurriendo en el interior del material como consecuencia del cambio en la temperatura y/o frecuencia del campo aplicado, estos repercuten directamente en el comportamiento ferroeléctrico de los materiales estudiados, dando como resultado el comportamiento ferroeléctrico-relaxor que se ha manifestado a lo largo de toda la investigación.

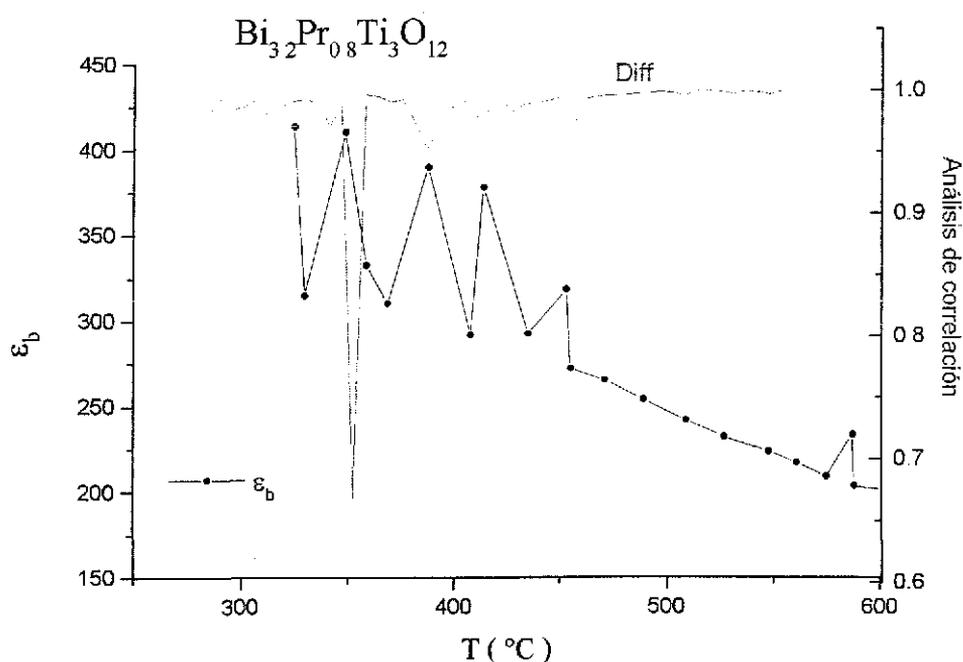


Fig 3.37 Curvas de correlación normalizada y de permitividad en función de la temperatura para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

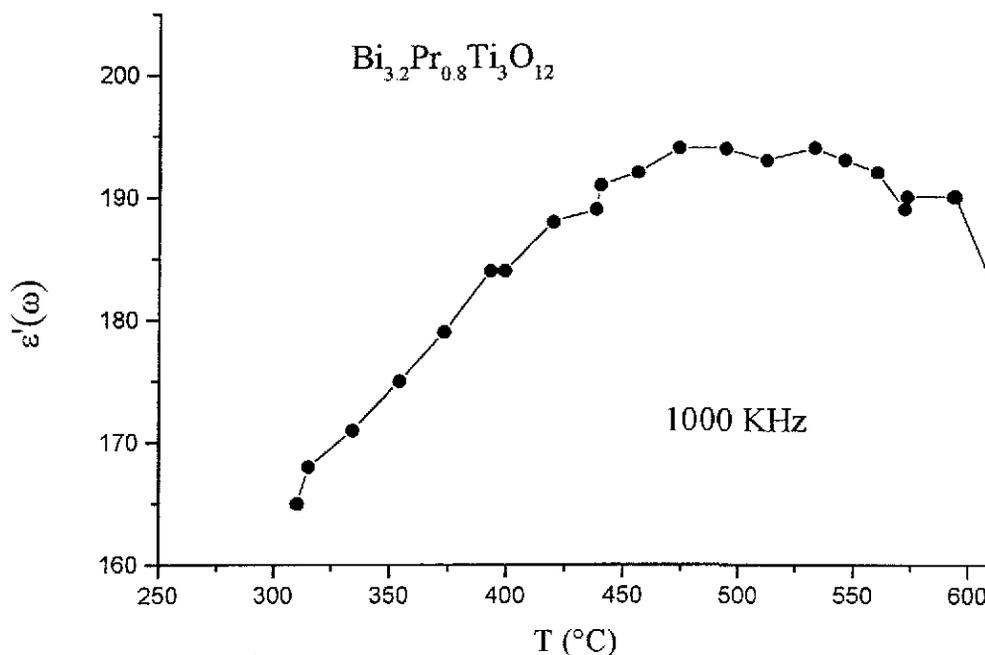


Fig 3.38. Curva que muestra la dependencia de la parte real de la permitividad con la temperatura (registrada a 1000 kHz)

### 3.13 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CONVENCIONAL Y DE ALTA RESOLUCIÓN.

#### 3.13.1 Difracción de electrones.

Como se ha mencionado, el efecto relaxor que algunos materiales ferroeléctricos manifiestan, ha sido atribuido a la presencia en la red cristalina de microregiones de composición ligeramente distinta a la composición nominal. Los experimentos de EDS que hemos realizado apuntan a que en puntos distintos de un mismo microcristal tales variaciones son posibles.

Con el fin de encontrar mayor evidencia acerca de las causas probables que originan el comportamiento relaxor de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , se realizaron experimentos de difracción de electrones y se obtuvieron imágenes MET de campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución.

En primer lugar se obtuvieron patrones de difracción de área selecta e imágenes de campo claro y campo oscuro de pequeños monocristales. La preparación de estas muestras a partir de muestras policristalinas se describió en el capítulo 2 de este trabajo.

La información estructural obtenida a partir de los difractogramas de rayos X para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , es consistente con la existencia de una celda ortorrómbica centrada en B<sup>75,101</sup>, pues los índices de Miller para la gran mayoría de las reflexiones presentes en los difractogramas de rayos X, cumplen la condición  $k+l=2n$ , siendo  $n$  un entero.

Adicionalmente a estas reflexiones, se encontraron un gran número de reflexiones que no son consistentes con esta condición. Los puntos correspondientes a estas reflexiones presentan menor intensidad que aquellos que representan reflexiones que si cumplen con las condiciones antes mencionadas. En la figura 3 39 se muestra como ejemplo el patrón de difracción de electrones para el compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  cercano al eje de zona [001].

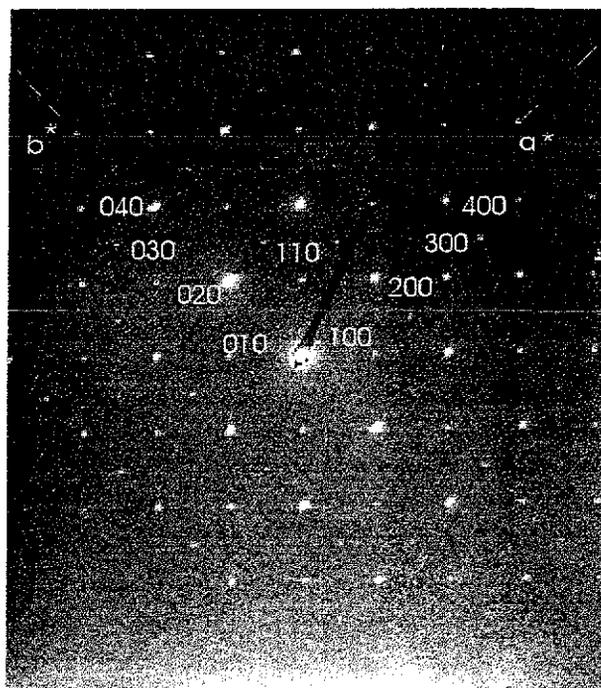


Fig 3.39 Patrón de difracción de electrones para  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en eje de zona [001]. Se nota la aparición de reflexiones que en principio no corresponden a una celda ortorrómbica centrada en B como por ejemplo (110).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.40 se presenta un patrón de difracción de electrones con eje de zona [100].

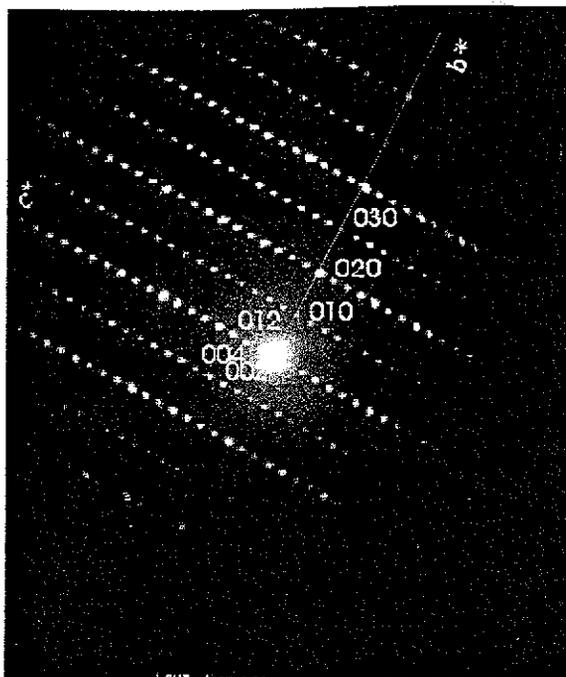


Fig 3.40. Patrón de difracción de electrones con eje de zona [100]. Patrón correspondiente al compuesto  $\text{Bi}_{32}\text{NDy}_{08}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Nuevamente se observa la aparición de reflexiones que no corresponden a la celda ortorrómbica centrada en B.

En el patrón de difracción anterior aparecen hileras completas de puntos de menor intensidad que no cumplen con la condición  $k+l=2n$ ; por ejemplo la reflexión (012) y todos los puntos que se encuentran en la misma hilera perpendicular a el eje  $c^*$ . Así mismo, las hileras de puntos perpendiculares a  $c^*$  con  $h$  impar, representan puntos cuyos índices de Miller no cumplen la condición  $k+l=2n$ .

Al girar el cristal bajo observación a través de distintos ángulos alrededor del eje  $c^*$ , se obtiene una secuencia de patrones de difracción que permite construir de manera detallada la red recíproca asociada a la red real del material

Partiendo de la orientación del cristal en la cual se obtiene un patrón de difracción como el mostrado en la figura 3.40 ( con eje de zona [100] ) y girado alrededor de  $c^*$  en ángulos X, Y, Z, W, se obtiene la secuencia de patrones mostrados en las figuras 3.41, 3.42 y 3.43 respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

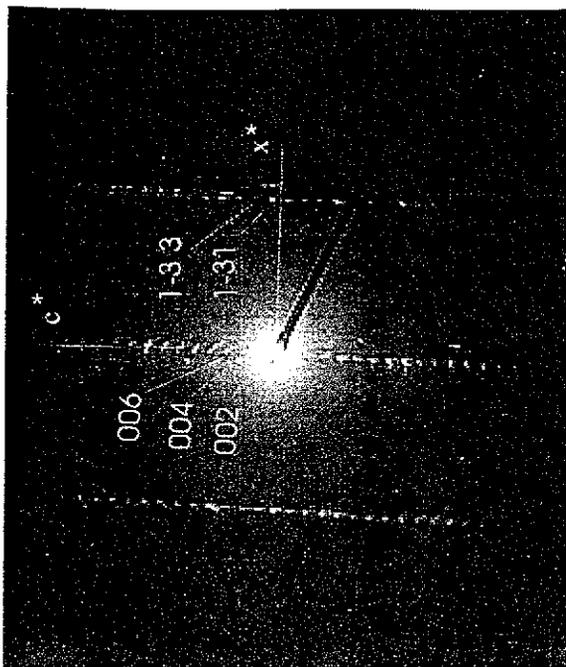


Fig 3 41 Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[310]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{32}\text{Dy}_{08}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

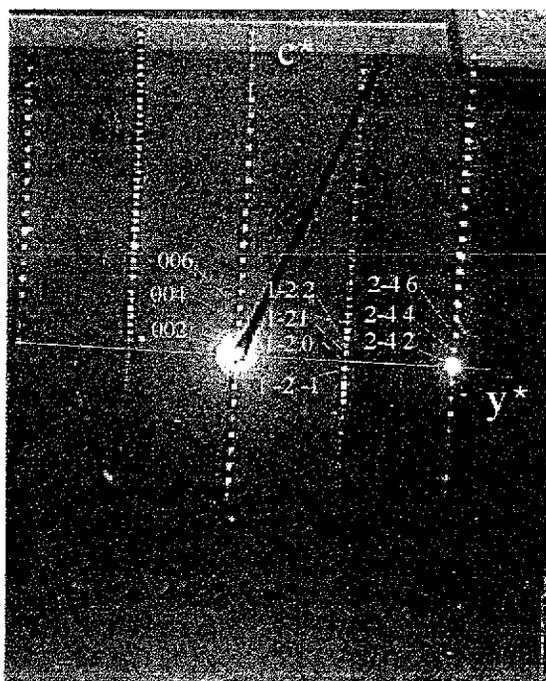


Fig 3 42. Patrón de difracción de electrones con eje de zona cercano a  $[210]$  para el compuesto  $\text{Bi}_{32}\text{Dy}_{08}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

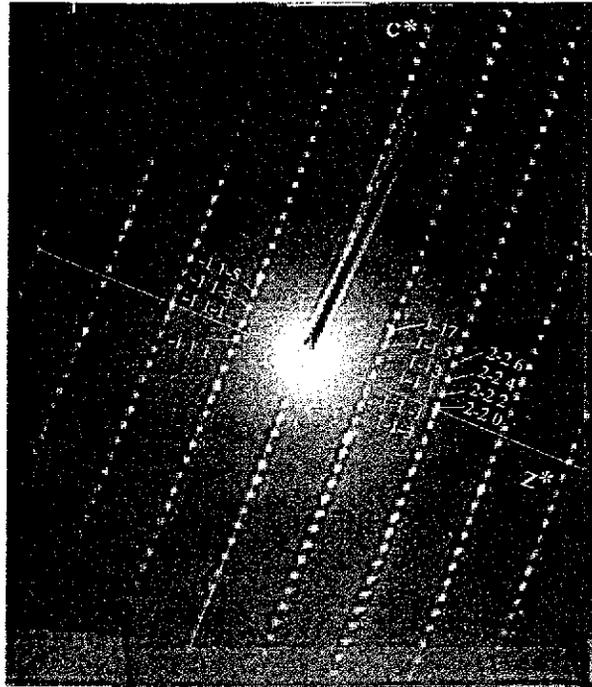


Fig 3.43 . Patrón de difracción de electrones con eje de zona [110] para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Finalmente, en la figura 3.44 se presenta el patrón de difracción de electrones para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con eje zonal [010]. Si se encuentra un cristal que inicialmente esté orientado en la dirección [100], resulta muy difícil que al girarlo alrededor de  $c^*$ , se obtenga el patrón mostrado en la figura 3.44, pues habría que girar  $90^\circ$  alrededor de este eje.

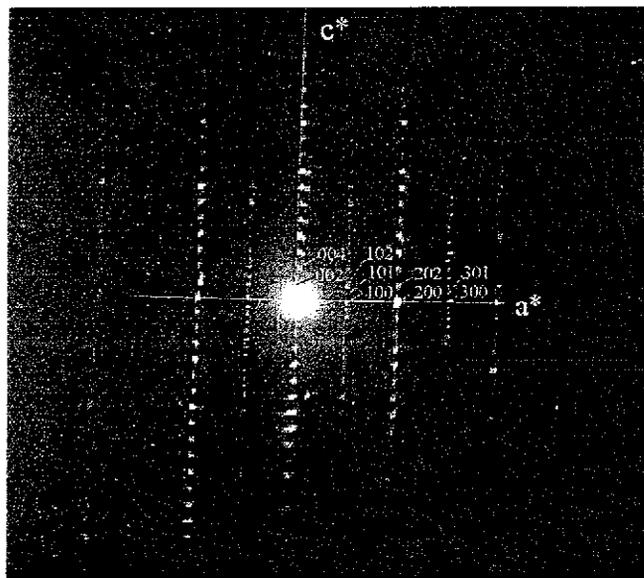


Fig 3.44 . Patrón de difracción de electrones con eje de zona [010] para el compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El conjunto de patrones de difracción mostrado, pone de manifiesto que existen diferencias importantes entre la red recíproca observada y aquella que correspondería a una estructura con celda unitaria ortorrómbica centrada en B.

En la figura 3.45 se presenta el modelo para la celda unitaria de la red recíproca de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  construida a partir de los patrones de difracción obtenidos en los ejes de zona  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[310]$ ,  $[210]$  y  $[110]$  mostrados en las figuras anteriores. Esto se hizo para todos los compuestos sintetizados y el resultado es que la estructura de red recíproca presentada en la figura 3.45, es la misma en todos los casos existiendo diferencia únicamente en los valores de los correspondientes parámetros de red.

Se utilizaron también patrones de difracción de electrones cuyos ejes de zona fueran distintos a los usados anteriormente. Esto se hizo con el fin de comprobar que al pasar un plano por puntos del modelo de red recíproca cuyo eje de zona correspondiera al del patrón de difracción experimental, la forma de los patrones, las distancias entre puntos y medidas de ángulos correspondieran correctamente entre modelo y patrón experimental.

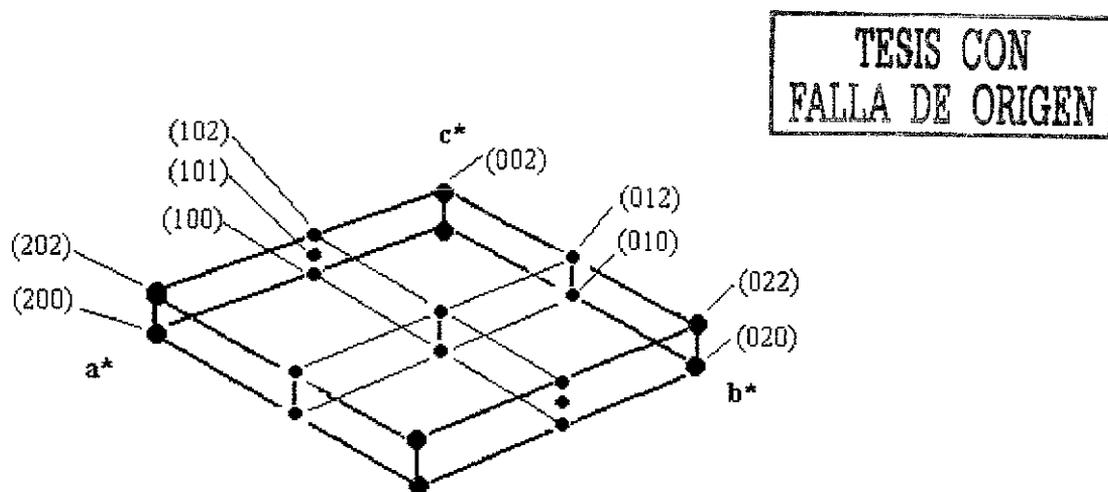


Fig 3.45. Modelo de la celda unitaria de la red recíproca para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  construida a partir de los patrones de difracción electrónicos experimentales

### 3.13.2 DEFECTOS ESTRUCTURALES EN LOS COMPUESTOS $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

En general, los puntos en los patrones de difracción experimentales correspondientes a las reflexiones provenientes de los distintos planos cristalinos no se presentan circulares y bien definidos sino más bien alargados o con algún tipo de deformación. En otros patrones, las reflexiones no están formadas por un solo punto sino por varios puntos muy próximos entre

si. Estos hechos indican la presencia de defectos en la red cristalina. Como se verá posteriormente, estos defectos en su mayoría son maclas. Las maclas representan una de las características estructurales más importante en muchos tipos de perovskitas<sup>91</sup> y se forman en estas estructuras como una consecuencia de la transformación de una fase tetragonal de alta temperatura a una fase ortorrómbica de baja temperatura<sup>98</sup>. Las maclas ayudan a acomodar las deformaciones que acompañan la transformación tetragonal-a-ortorrómbica.

Es notable también que, en algunos casos, aparezcan líneas difusas (dispersión difusa) uniando los puntos del patrón. Se ha encontrado que en gran cantidad de materiales, en muchos aspectos similares a las fases de Aurivillius, las líneas difusas se asocian al ordenamiento de vacancias<sup>88,89,90,91,97</sup>, en este caso muy probablemente de vacancias de oxígeno en la estructura de la perovskita<sup>91</sup>.

En las figuras 3.46, 3.47 y 3.48, se muestran patrones de difracción de electrones tomados en distintos ejes de zona. En ellos se aprecian las anomalías antes mencionadas

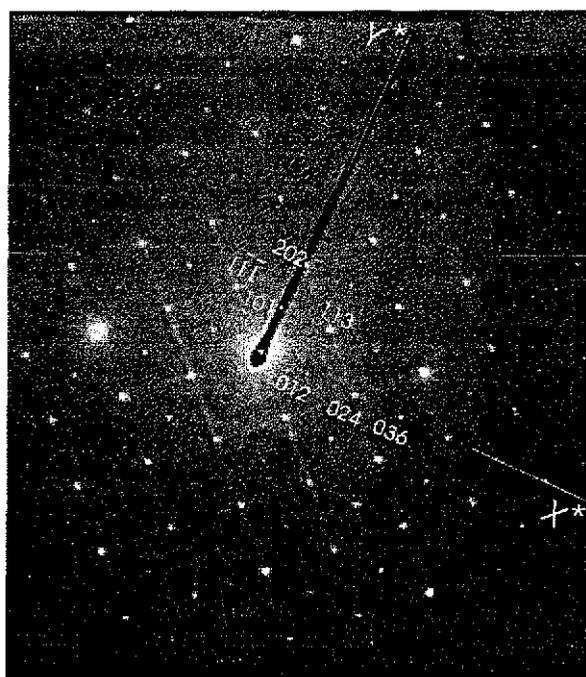


Fig 3.46. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[12\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra claramente líneas difusas uniando puntos intensos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

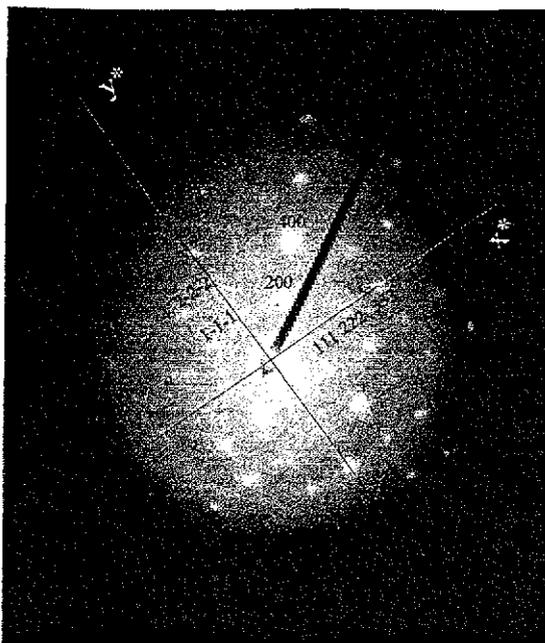


Fig 3.47. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[11\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra, igual que en la figura anterior, líneas difusas uniendo puntos intensos.

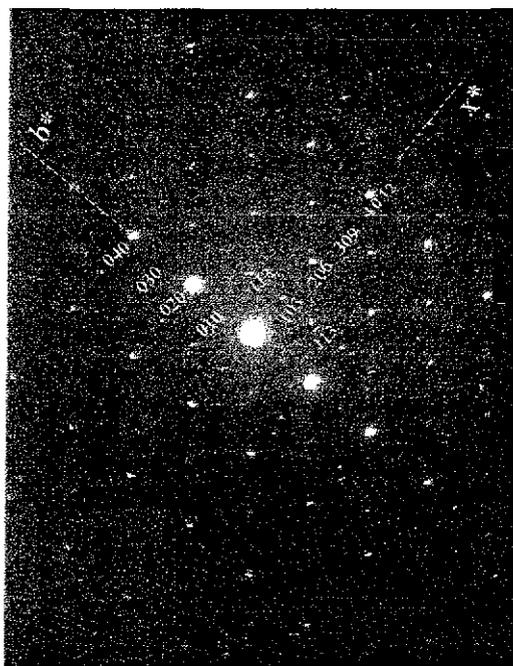


Fig 3.48. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[\bar{3}01]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón muestra, igual que en las figuras anteriores, líneas difusas uniendo puntos intensos, sin embargo la intensidad de las líneas es ahora mucho menor.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

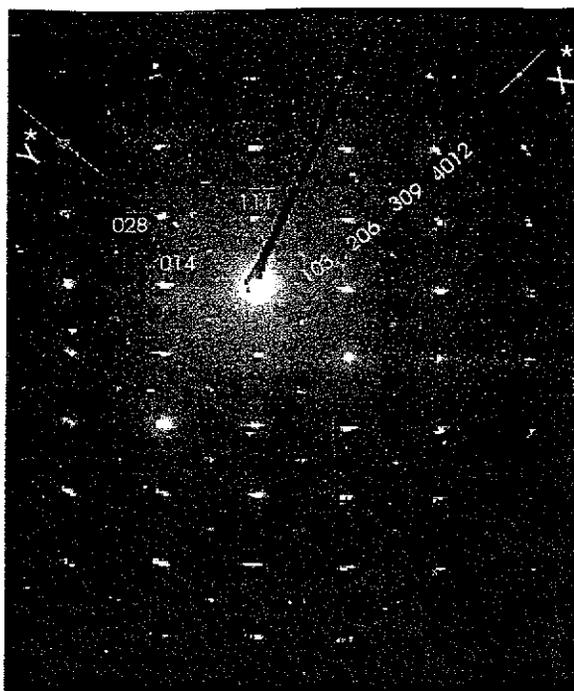


Fig 3.49. Patrón de difracción con eje de zona  $[34 \bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La gran mayoría de los puntos en este patrón están formadas por dos o más reflexiones muy próximas entre si. Este efecto es causado por maclado y otros defectos

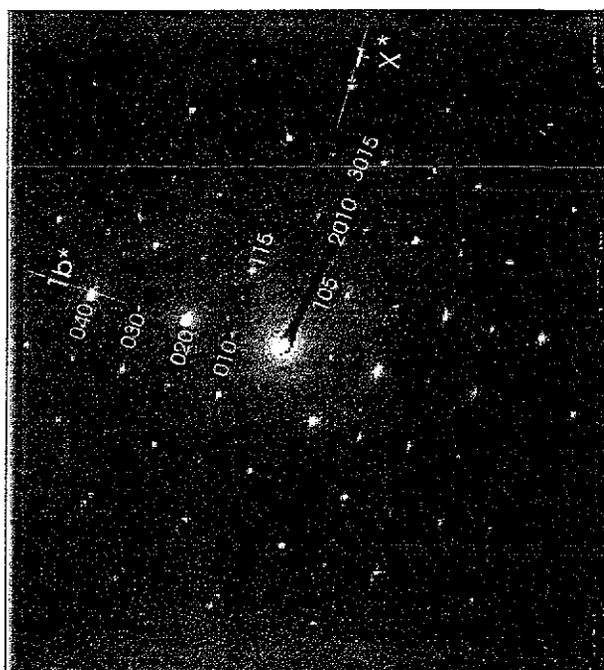


Fig 3.50. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[50 \bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En este patrón se observa, como en los patrones anteriores, que la mayoría de los puntos están formados por varias reflexiones muy próximas entre si (maclas y otros defectos).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En los patrones mostrados en las figuras 3.49 y 3.50 se observa como por el efecto de las maclas, principalmente, la mayoría de los puntos están en realidad formados por varias reflexiones muy próximas entre si. Como se verá posteriormente, las maclas están presentes casi siempre en la estructura cristalina de estos compuestos.

En las figuras 3.46,47,48 es clara la aparición de líneas difusas uniando puntos intensos. Como puede observarse, los puntos en los patrones de difracción donde aparecen líneas difusas, son puntos mucho mejor definidos que aquellos en donde estas líneas no aparecen. Estos puntos parecen estar formados por una sola reflexión y no por varias. Como ejemplo de lo anterior, obsérvese las figuras 3.46 y 3.51 en las cuales se presentan patrones de difracción en el mismo eje zonal  $[12\bar{1}]$  para microcristales de los compuestos  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  respectivamente.

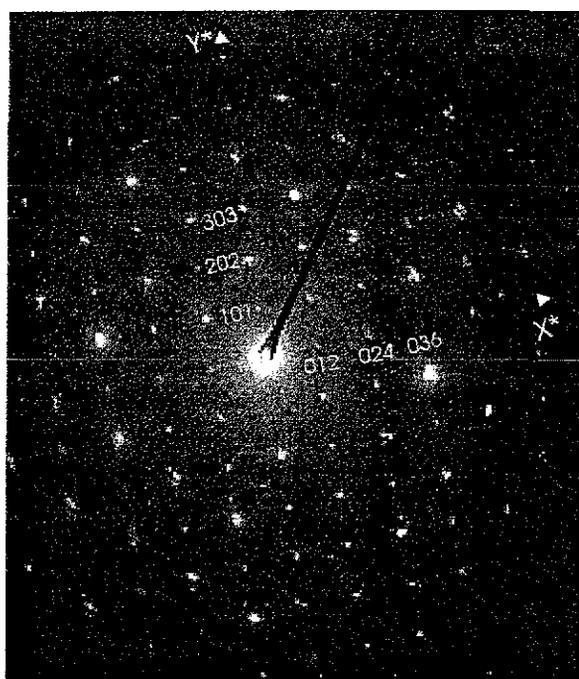


Fig 3.51. Patrón de difracción de electrones con eje de zona  $[12\bar{1}]$  para  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Los puntos en el patrón de difracción se forman a partir de dos o más reflexiones muy próximas entre si. En este caso no se observa dispersión difusa como en la figura 3.46.

Es claro que los microcristales a partir de los que se obtienen patrones de difracción con puntos bien definidos, son materiales con una menor cantidad y tipo de defectos que aquellos para los cuales las reflexiones no están formadas por un solo punto. Esto hace plausible suponer que las maclas y otros defectos no aparecerán (o aparecerán en menor

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

grado) en los cristales cuyo patrón de difracción muestra líneas difusas (vacancias de oxígeno ordenadas<sup>90</sup>). Las vacancias de oxígeno están presentes siempre en la estructura de estos compuestos<sup>82,40</sup>, pero en el caso de los compuestos de neodimio, estas se ordenan y dan como resultado las líneas difusas que se han mostrado. Siguiendo esta idea, es probable que el ordenamiento de vacancias de oxígeno sea capaz de acomodar la deformación ortorrómbica que, como se ha mencionado, se produce al disminuir la temperatura.

La aparición de líneas difusas se observó solamente en los compuestos de Neodimio y para los ejes de zona mostrados. Es posible que las vacancias de oxígeno se hayan ordenado solo en estos compuestos porque, como se describió antes (capítulo 2), solo a ellos se les aplicó un tratamiento térmico adicional a 1050 °C por 19 hrs. para eliminar la presencia de pirocloros. El material está formado por una mezcla donde hay granos con vacancias en desorden y otra donde estas están ordenadas.

### 3.12.3 IMÁGENES DE CAMPO CLARO Y CAMPO OSCURO.

En la figura 3.52a,b,c se muestran imágenes de campo claro, campo oscuro y patrón de difracción para un cristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En la figura 3.52a se muestra un cristal con varias clases de defectos. Los defectos pueden ser observados porque corresponden a regiones de la muestra en condiciones diferentes de difracción. El contraste observado en la imagen de campo oscuro, fig 3.52b, indica la presencia de micromaclado<sup>100</sup>.

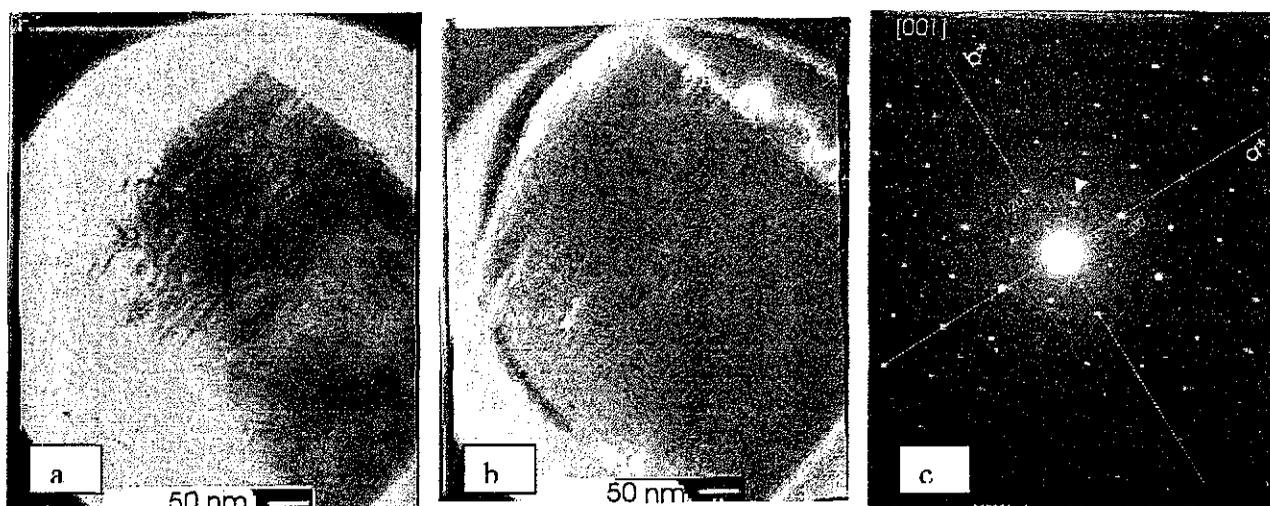


Fig 3.52. (a) Imagen de campo claro de un microcristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observan una gran cantidad de defectos. (b) Imagen de campo oscuro; el contraste corresponde a micromaclado. (c) Patrón de difracción obtenido en la dirección [001]. La flecha señala la reflexión [110] con la que se obtuvo la imagen de campo oscuro

La figura 3.53 presenta imágenes de campo claro, campo oscuro y patrón de difracción obtenidos con un grano del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El eje de zona en el cual se registraron imágenes y patrón de difracción, es el eje  $[011]$ .

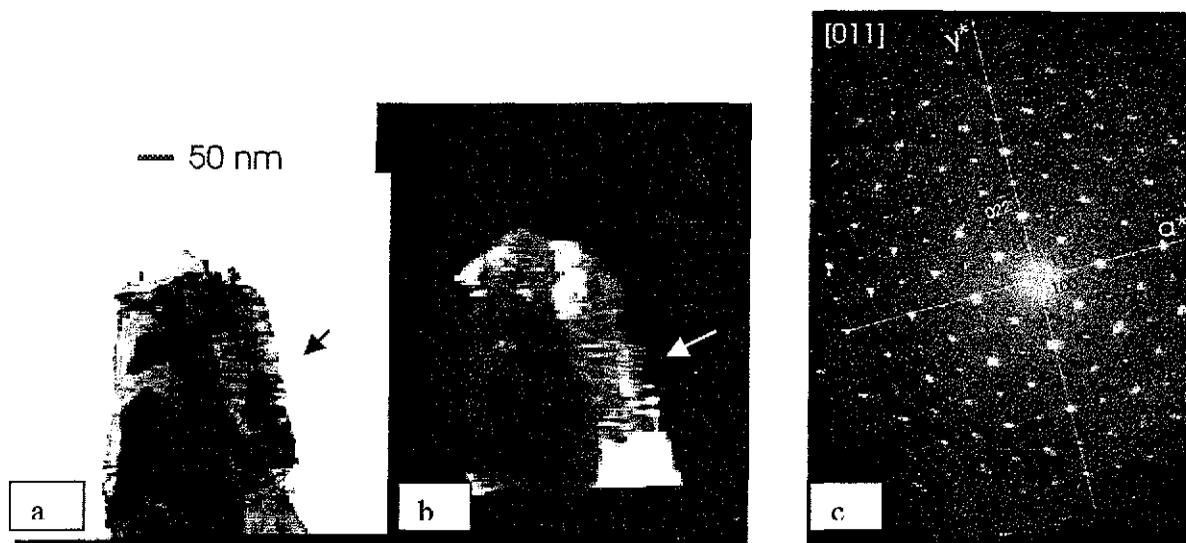


Fig 3.53. Imágenes de (a) campo claro, (b) campo oscuro, (c) patrón de difracción de un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En el patrón de difracción se muestra la reflexión  $(11\bar{1})$  a partir de la cual se obtuvo la imagen de campo oscuro presentada en (b). Las flechas en (a) y (b) señalan contrastes correspondientes a maclas.

Las imágenes de campo claro y campo oscuro hacen ver que lo que pareciera un monocristal, más bien es una muestra formada por varios cristalitos (regiones oscuras en la imagen de campo claro) que tienen entre sí orientaciones ligeramente distintas. Así mismo, en las imágenes de campo claro y campo oscuro se aprecia una región de la muestra (señalada por una flecha) en la que se hacen presentes las maclas o gemelaciones, uno de los defectos observados con mayor frecuencia en la gran mayoría de los granos de los 17 compuestos estudiados. El contraste producido por las maclas es característico y su aparición ha sido reportada en distintos tipos de materiales como aleaciones metálicas<sup>88,89</sup>, perovskitas superconductoras<sup>91,97,99</sup> y otros. De hecho, utilizando luz polarizada, L. G. Van Uiter y L. Egerton [referencia 35] reportaron desde 1960 que las gemelaciones estaban presentes en el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

En la figura 3.54 se presentan imágenes de campo claro, campo oscuro y patrón de difracción para un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en el eje de zona  $[\bar{1}10]$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las imágenes mostradas en esta figura no se observa la presencia de ninguno de los defectos observados en las figuras 3.52, 3.53, 51 y 52. Esto sucede siempre que los microcristales de estos compuestos se observan en direcciones perpendiculares a  $c^*$ .

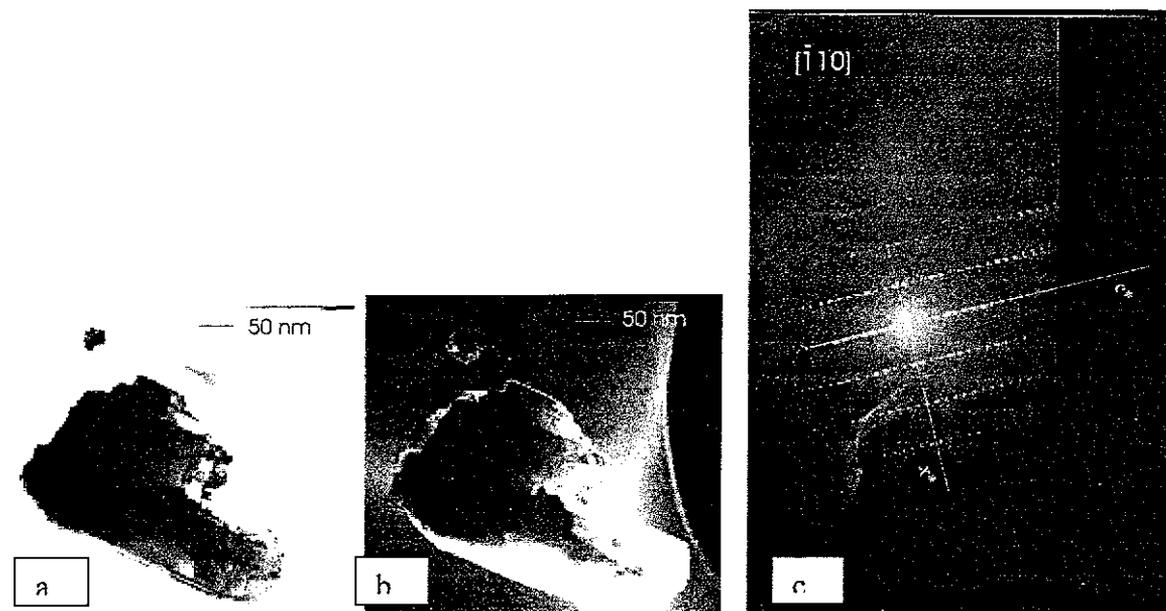


Fig 3.54. Imágenes de (a) campo claro, (b) campo oscuro y (c) patrón de difracción en un microcristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La imagen de campo oscuro se obtuvo utilizando la reflexión (002) y el eje de zona en el cual se hicieron las observaciones es el  $[\bar{1}10]$ .

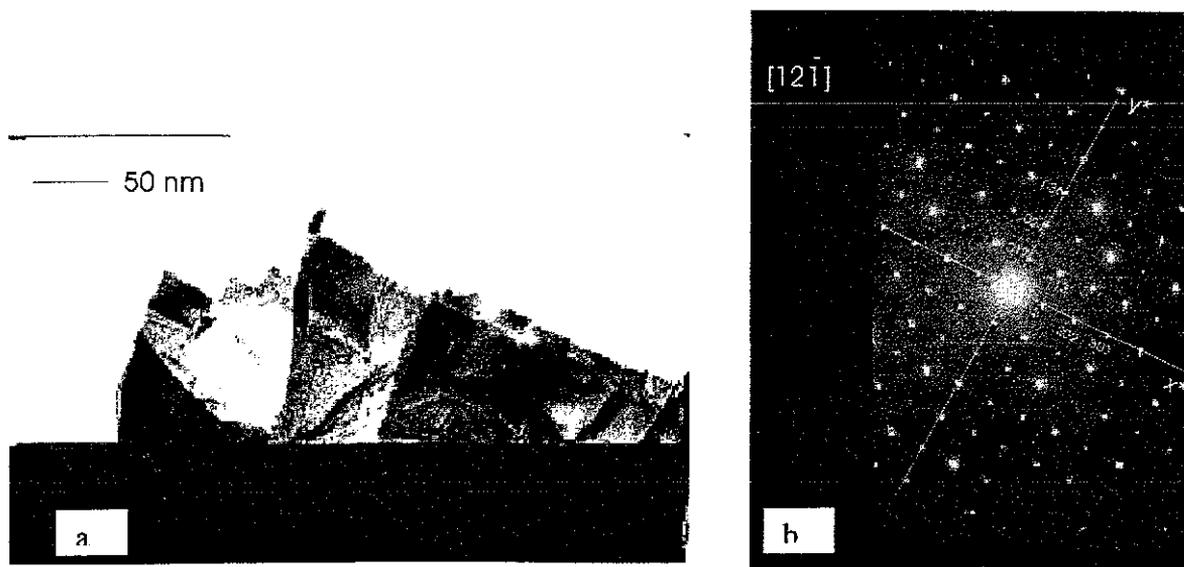


Fig 3.55. (a) Imagen de campo claro y (b) patrón de difracción sobre un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El patrón de difracción fue obtenido en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ . En este cristal se manifiesta el efecto de Moiré que es algo muy común en cristales con estructura laminar, como es el caso de los compuestos estudiados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La figura 3.55 presenta imagen de campo claro y patrón de difracción para un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ . En la imagen de campo claro se aprecia lo que parece ser efecto de Moiré. Este efecto se presenta frecuentemente al observar monocristales de estructuras laminares. En el caso de los compuestos bajo estudio, las láminas se forman por el apilamiento regular<sup>36</sup> a lo largo del eje  $c$ , de capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) conteniendo entre ellas tres unidades tipo perovskita de fórmula ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ). Ya que la muestra debe triturarse durante su preparación para ser observada al microscopio electrónico, la presión ejercida hace que en muchos de los pequeños monocristales las láminas se separen y queden desplazadas entre sí ligeramente, lo que da como resultado, que al momento de que el haz electrónico interactúa con el cristal, se produzca el efecto de Moiré

En la figura 3.56 se muestra imagen de campo claro y patrón de difracción de un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en el eje de zona  $[001]$ . En la imagen de campo claro se observa la presencia de una zona con una gran cantidad de defectos. Entre ellos se señalan en la imagen lo que, por el tipo de contraste, parecen ser nuevamente maclas.

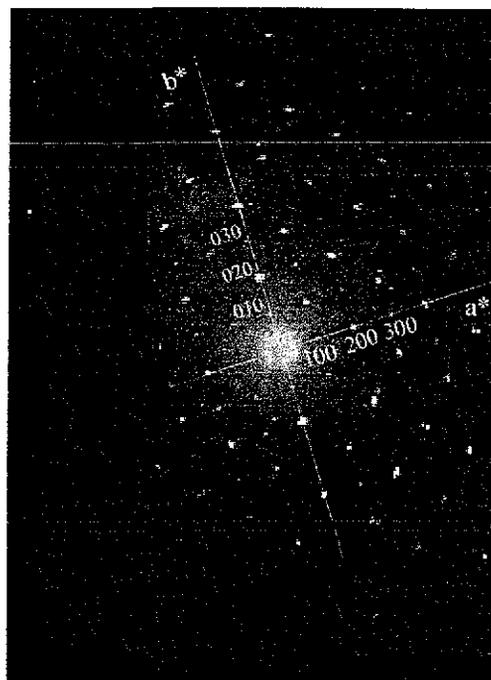
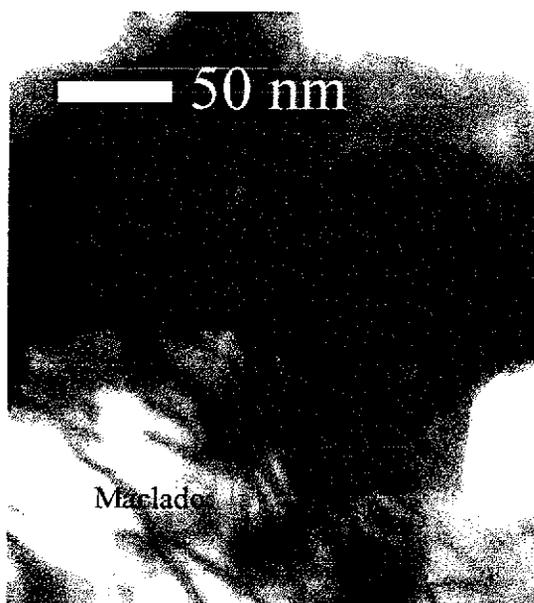


Fig 3.56. (a) Imagen de campo claro, (b) patrón de difracción Monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en el eje de zona  $[001]$ . En la imagen de campo claro se observa claramente el contraste característico de la macla. Así mismo, los puntos en el patrón de difracción se muestran rasgados a consecuencia de este y otros defectos presentes.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

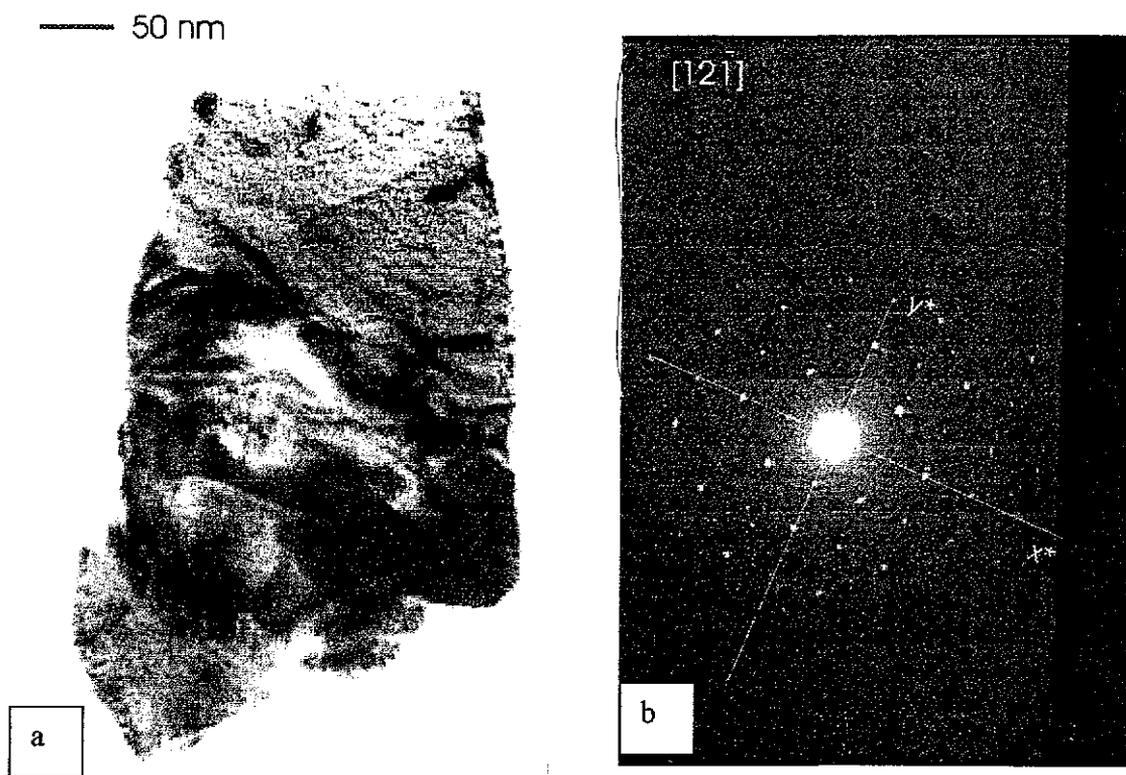


Fig 3.57 - (a) Imagen de campo claro, (b) patrón de difracción de monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ .

En la figura 3.57 se muestra imagen de campo claro y patrón de difracción para un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en el eje de zona  $[12\bar{1}]$ . En realidad la imagen parece mostrar al menos dos pequeños cristales con orientaciones muy próximas entre sí. Sin embargo es evidente la presencia de defectos entre los que, por su contraste, pueden reconocerse a las maclas.

Finalmente en la figura 3.58 se presenta imagen de campo claro, campo oscuro y patrón de difracción para un monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . El grano no presenta tal cantidad de defectos como los granos mostrados anteriormente, a pesar de que fue observado en la dirección  $[13\bar{1}]$  que no es perpendicular a  $c^*$ . Esto hace ver que dentro del polvo de una misma solución sólida, existen granos mejor ordenados que otros pues la cantidad y tipo de defectos en ellos observados resulta menor. Cabe recordar aquí que en los compuestos de neodimio fueron observadas líneas de dispersión difusa, asociadas como ya se mencionó, con el ordenamiento de vacancias de oxígeno, otro tipo de defecto presente en los compuestos laminares de bismuto. Sin embargo, no en todos los granos de un mismo

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

compuesto de neodimio pudieron observarse estas líneas, indicando que no en todos los granos del mismo compuesto las vacancias pudieron ordenarse.

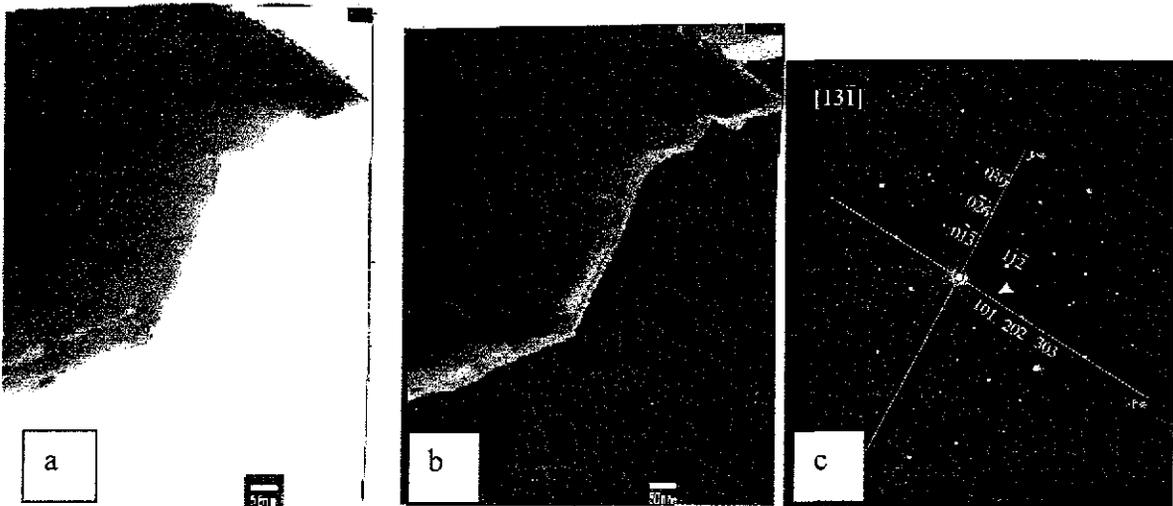


Fig 3.58. (a) Imagen de campo claro (b) campo oscuro y (c) patrón de difracción de un cristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en la dirección  $[13\bar{1}]$ . En el patrón de difracción se señala la reflexión (101) con la que se obtuvo la imagen de campo oscuro

Las imágenes mostradas indican que la gran mayoría de los defectos se hacen visibles principalmente cuando el cristal se observa en ejes de zona no perpendiculares a **c**. La figura 3.59 da una posible explicación a este efecto.

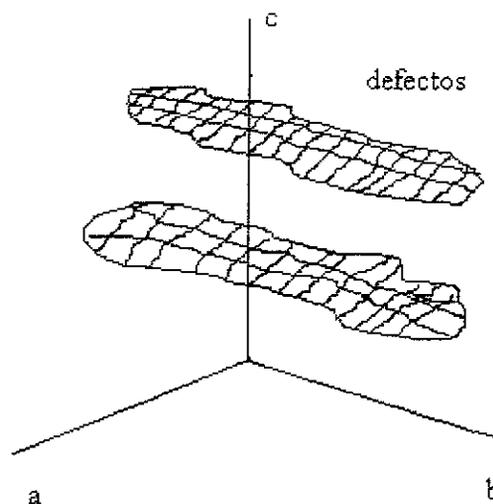


Fig. 3.59 Los defectos en la red cristalina de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  podrían mostrarse como regiones que se extienden en la red cristalina de tal forma que si estas se proyectan sobre el plano a-b, se obtiene una sombra extensa, pero si se proyectan por ejemplo sobre el plano a-c o sobre b-c, lo que se observa es una curva.

Como se sugiere en la figura 3.59 gran parte de los defectos presentes deben encontrarse sobre lugares geométricos ( de diferentes tamaños) que podrían extenderse a través de la red cristalina de tal forma que si una de ellas se proyectara sobre planos cuya normal fuera perpendicular a  $c$ , lo único que se observaría sería una curva, esto es el perfil de la superficie vista de canto. Mientras que si se proyectara sobre planos cuya normal fuera paralela a  $c$  ó que ésta formara un ángulo pequeño con  $c$ , lo que se observaría sería también una superficie, cuyo tamaño aumentaría a medida que el ángulo entre  $c$  y la normal a la superficie se hiciera menor.

Esta disposición de los defectos en la red cristalina podría ser la causa de la gran anisotropía que se observa en la conductividad de muchos de los compuestos obtenidos a partir del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En tales compuestos, el máximo en conductividad se obtiene sobre el plano cristalográfico  $a$ - $b$  (y principalmente a lo largo de  $a$ ) y el mínimo a lo largo del eje  $c$ <sup>93,94</sup>. De hecho, estudios realizados en monocristales<sup>93</sup> de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  revelan que la conductividad en la dirección cristalográfica  $a$  es 30 veces mayor que en la dirección  $c$ .

Si se acepta que los defectos sirven como sitios por donde iones o electrones puede moverse fácilmente ( principalmente mediante un mecanismo de saltos ), entonces este último hecho estaría de acuerdo con la forma en la que se propone que los defectos se sitúen en la red cristalina.

Los hechos conocidos a la fecha acerca de la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y otras de sus soluciones sólidas<sup>82,51</sup>, están en concordancia con los resultados que aquí se han encontrado. Estos hechos se resumen así: (1) la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es principalmente electrónica tipo  $p$ , obteniendo su valor máximo en la dirección  $a$  y su mínimo en  $c$ , (2)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  contiene vacancias de oxígeno dentro de su estructura cristalina, (3) el tamaño de grano afecta la conductividad de las muestras cerámicas: mientras menor es el tamaño promedio de grano, menor será la conductividad. El tamaño de grano se ve fuertemente afectado por el tratamiento térmico de sinterizado y por la pureza de los óxidos y carbonatos empleados en su síntesis, (4) El efecto del tamaño de grano en la conductividad desaparece a temperaturas altas ( $>675$  °C). Esto se explica por un cambio en el mecanismo de conducción, (5) La conductividad de las muestras cerámicas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con granos orientados al azar, se encuentra en valores intermedios obtenidos para la conductividad de monocristales en las direcciones cristalográficas  $a$  y  $c$ . Esto indica que

son los granos (principalmente los pequeños) y su estructura de defectos más bien que las fronteras de grano quienes controlan la conductividad.

### 3.12.4 IMÁGENES DE ALTA RESOLUCIÓN.

En las figuras 3.60 y 3.61 se muestran imágenes de alta resolución ( 400 Kv) de un grano del compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en la dirección [110]. En la figura 3.60 se muestra además imagen de red simulada por computadora ( multicapas ) y en la figura 3.61 se agrega la celda unitaria de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , calculadas ambas, utilizando las posiciones atómicas reportadas en las referencias 52 y 53. Las imágenes corresponden a un grano de 150 Å de espesor y con un desenfoque de -705 Å.

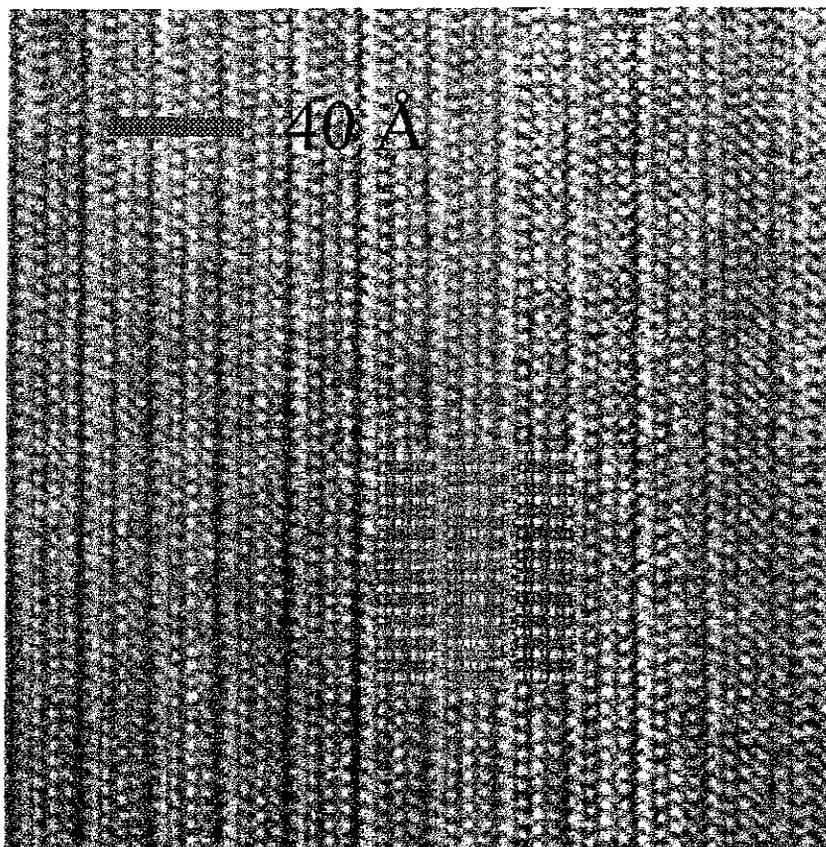


Fig 3 60. Imagen de alta resolución de un grano del compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  observado en la dirección [110]. Se muestra también imagen simulada por el método de multicapas, correspondiendo la imagen a un grano de 150 Å de espesor y un desenfoque de -705 Å.

En las imágenes se aprecia el contraste característico observado en las fases de Aurivillius con factor de integración  $n = 3$ . Las líneas oscuras señalan, según se reporta en la referencia

79, los lugares en los que se encuentran colocados los átomos de Bi. Este hecho se puede corroborar en la figura 3.61 en la que las posiciones de los iones Bi, Ti y O en el esquema de la celda unitaria calculado, corresponden muy aproximadamente a las que estos iones guardan realmente en la imagen de red presentada.

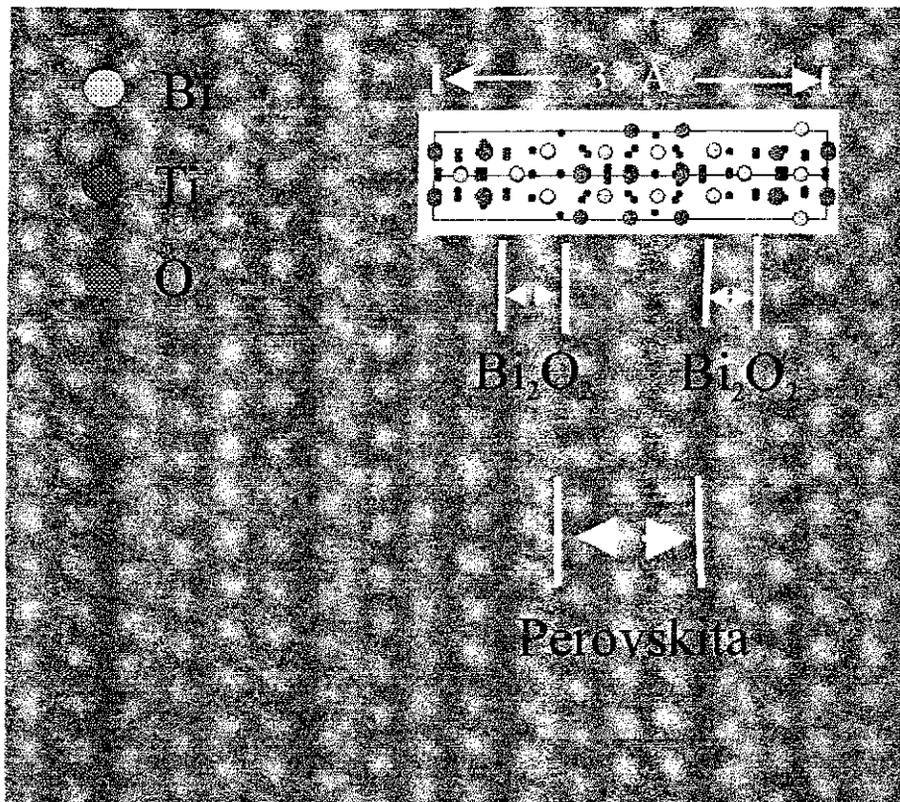


Fig. 3 61. En esta figura se muestra un sector más pequeño de la imagen mostrada en la figura 3 60. En ella se presenta la celda unitaria de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la que se aprecia la forma en que se colocan los iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  en las posiciones obtenidas de las referencias 52 y 53. Se señala también las regiones de la imagen correspondientes a las capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) y capas tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ).

Esta figura presenta también las regiones en la imagen correspondientes a las capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) y la capa tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ). Como podría esperarse la imagen real y la simulada muestran algunas diferencias como consecuencia de la sustitución de algunos de los átomos de Bi por átomos de Nd. Como ya se ha mencionado, es en la capa tipo perovskita donde se produce la sustitución del ión central de  $\text{Bi}^{3+}$  por algún ión de tierra rara  $\text{R}^{3+}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las figuras 3.62 y 3.63 se presentan imágenes de alta resolución de un mismo monocristal del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en el eje de zona  $[100]$  pero en lugares distintos del grano. En la figura 3.62 se observa que existen regiones del cristal donde las estructuras formadas por dos capas de óxido de bismuto conteniendo dos capas tipo perovskita, ya no tienen continuidad pues estas estructuras en forma de banda se rompen desplazándose paralelamente a la dirección  $c$  respecto de la posición en la que deberían aparecer en una red perfecta. Este es el tipo de defecto que más comúnmente se encontró en las imágenes de red cuando los cristales se observaron en direcciones perpendiculares a  $c$ .

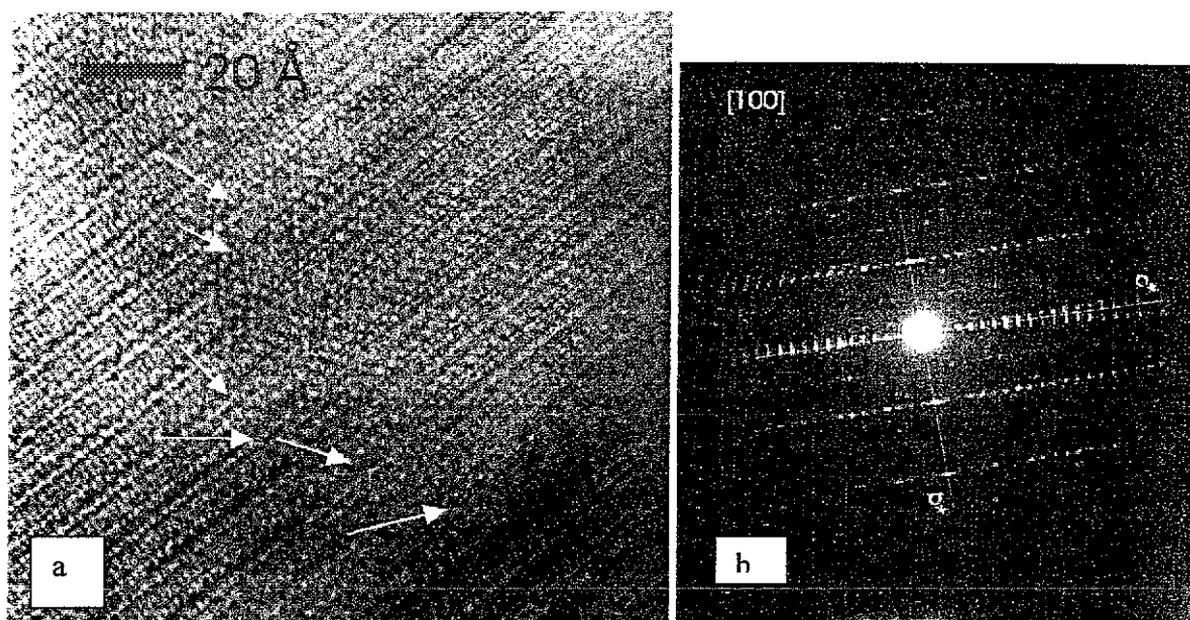


Fig 3.62. (a) Imagen de alta resolución de un monocristal orientado en la dirección  $[100]$  del compuesto  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La imagen fue registrada a 400 Kv. Las flechas señalan algunos de los lugares donde la secuencia en el apilamiento de capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) y capas tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) se ve perturbada. (b) Patrón de difracción.

Así mismo, las reflexiones sobre el eje  $c^*$  en el patrón de difracción adjunto aparecen formadas por varias reflexiones indicando la presencia en el cristal de fronteras que separan regiones del mismo grano que se encuentran ligeramente desplazadas entre sí.

En la figura 3.63 se observa una región más amplia del mismo cristal en la cual se señalan dos sitios de distinto espesor en los cuales se observa claramente el desplazamiento de bandas ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Perovskita- $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) unas respecto a otras. Como puede deducirse, esta dislocación de la secuencia de bandas no se debe a un efecto de espesor, sino que es un defecto que aparece realmente en la red.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

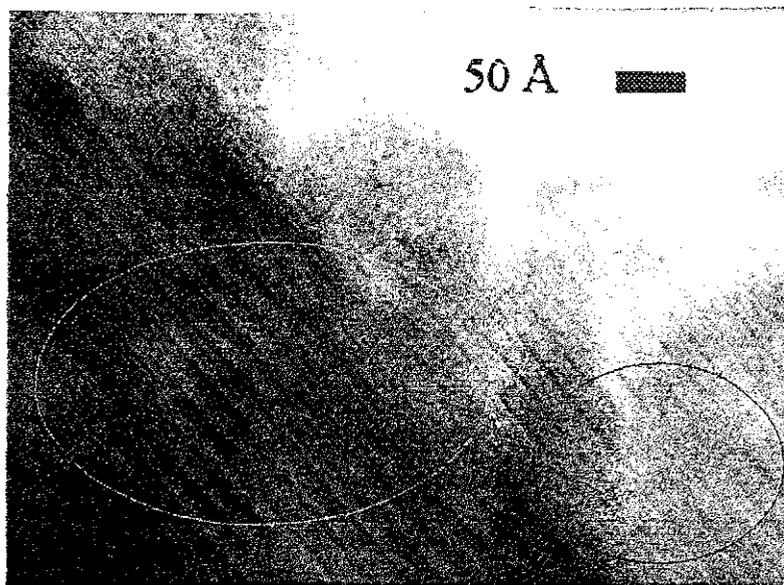


Fig 3.63. Imagen de alta resolución del mismo cristal mostrado en la figura anterior, con el mismo eje zonal pero mostrando una región más amplia y donde se muestran también espesores distintos.

Al observar cuidadosamente la imagen es posible apreciar que la dislocación de bandas se da a lo largo de una región estrecha, una frontera, que separa dos partes del mismo grano en donde la secuencia de bandas se sigue de manera correcta.

Es posible que algunos de los defectos observados en los cristales de estos compuestos, al ser observados a lo largo de direcciones no perpendiculares a  $c$ , den lugar al efecto de dislocación en la secuencia de bandas ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Perovskita- $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) cuando los cristales se observan en direcciones perpendiculares a  $c$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPITULO 4

## DISCUSIÓN

#### 4.1 ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE $R_x$

Como ya ha sido mencionado, todas las tierras raras seleccionadas tienen números atómicos cercanos al número atómico del Bi. Como es de esperarse, la dispersión de rayos-X de la serie de soluciones sólidas  $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$  ( $R_x = Pr, Nd, Gd, Dy$ ) es muy similar a la de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . De esta forma, los compuestos sintetizados producen patrones de difracción de rayos-X que corresponden a las fases laminares esperadas.

Todas las reflexiones intensas muestran excelente coincidencia con las reportadas en la literatura<sup>75,84</sup>. Además de esto, como sucede en el caso de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , la información obtenida de los patrones de difracción de rayos-X de los compuestos  $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ , no muestra indicios de distorsión monoclinica, si es que la hubiera.

Sin embargo, como es sabido, pruebas de generación de segundo armónico y pruebas ópticas ( generatriz óptica ) demuestran que  $Bi_4Ti_3O_{12}$  es en realidad monoclinico<sup>34,35</sup>. Por esta razón podría haberse esperado que los compuestos  $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$  también lo fueran.

Como se muestra en las figuras 3.3a,b, 3.5, los valores de los parámetros de red **a** y **b** tienden a igualarse a medida que el valor de **x** aumenta. Esta tendencia al paso de una estructura ortorrómbica a una tetragonal se acentúa cuanto mayor es el radio iónico de la tierra rara utilizada. Así al aumentar el valor de **x**, el conjunto de soluciones sólidas  $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$  se transforman de ortorrómbicas a tetragonales más rápidamente que (por ejemplo), el conjunto de compuestos  $Bi_{4-x}Gd_xTi_3O_{12}$  ( figuras 3.3a,b ). Puede observarse también que los picos a partir de los cuales se calculan los valores de **a** y **b** (figuras 3.4, 3.5), se juntan a medida que **x** aumenta, de tal manera que para  $x \geq 8$ , estos dos llegan a confundirse en uno solo. Este resultado no puede atribuirse a la disminución de tamaño de grano al aumentar el valor de **x** porque el tamaño de grano promedio encontrado para el mayor valor de **x** utilizado ( $x = 2.0$ ) y la tierra rara con mayor radio iónico entre las utilizadas ( $R=Pr$ ) fue de  $1 \mu m$  (ver apéndice 1) y para que se manifieste el engrosamiento de las líneas del difractograma de polvos es necesario que el tamaño de grano sea de  $0.2 \mu m^{21}$  o menor. La tendencia de estos dos picos a juntarse se observa claramente para valores  $x \leq 0.8$  ( figuras 3.4, 3.5 ) y como se mencionó antes, para valores de  $x > 0.8$  los picos (200) y (002) se confunden en uno solo. Estos hechos indican que la celda unitaria esta sufriendo un cambio de simetría, de ortorrómbica a tetragonal, al aumentar el valor de **x**.

La tendencia mostrada por los parámetros de red hacia una disminución al aumentar el valor de  $x$  y el radio iónico de la tierra rara utilizada, es consistente con los efectos que la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por iones de tierra rara se espera que produzcan<sup>52,53,81</sup> en la red del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , esto es: a) rotación y b) contracción de los octaedros de oxígeno en la capa tipo perovskita al adoptar estos a una configuración de mayor simetría<sup>81</sup> (es posible que a la estructura *Fmmm* de alta temperatura). Se espera que esto suceda así porque la configuración electrónica de los iones de tierra rara, permite que estos formen con los oxígenos vecinos, enlaces no tan direccionales como los que establece el  $\text{Bi}^{3+}$ . Estos cambios inducirían a final de cuentas, decrementos en  $a$  y  $b$ .

#### **4.2 ESTUDIO POR SEM DE FORMA Y TAMAÑO DE GRANO Y ANALISIS EDS.**

Debido a la forma laminar de los granos y la existencia de granos grandes entre una distribución de otros más pequeños, las muestras sinterizadas y fracturadas presentan una gran porosidad ( figuras 3.6 y 3.7 ). Las densidades reportadas para muestras cerámicas (sintetizadas por el método convencional en estado sólido) bien sinterizadas de muchas de las fases de Aurivillius estudiadas, son en los mejores casos de alrededor del 96 % de la densidad teórica<sup>82</sup>, aunque se han reportado densidades de entre el 75 y el 90 % de la densidad teórica<sup>30</sup>.

Se ha encontrado que la densidad de las muestras cerámicas de los compuestos de Aurivillius depende de varios factores<sup>42,82,103</sup> como son el proceso de síntesis (reacción de estado sólido o coprecipitación) y de sinterizado, la orientación del grano y la presión a la que se llevó a cabo el sinterizado. La densidad conseguida tiene una íntima relación con el tamaño promedio de grano que se tiene en una muestra cerámica. La longitud y espesor de los granos parece estar gobernada básicamente por la temperatura de sinterizado, la pureza de los materiales utilizados y el proceso de síntesis del material<sup>42</sup>.

Como se muestra en las figuras 3.8a,b,c,d,e, el tamaño de grano promedio de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  disminuye conforme el valor de  $x$  aumenta (ver apéndice 1). En nuestro caso todas las muestras cerámicas (capítulo 2) fueron sinterizadas a la misma temperatura y por el mismo tiempo. Así entonces bajo las condiciones de síntesis y sinterizado utilizadas en este trabajo, se puede afirmar que el tamaño de grano promedio disminuye al aumentar el valor de  $x$ .

Como se señaló en el capítulo 3, los resultados obtenidos de los exámenes de EDS revelan que la composición cambia ligeramente de punto a punto en un mismo grano, observándose en algunos casos, variaciones en porcentaje en peso (para cada elemento) hasta de un 10% de un punto a otro. Sin embargo, la forma laminar de los granos (en las muestras fracturadas), la porosidad de las muestras sinterizadas (en las muestras pulidas) y la disminución del tamaño de grano (para valores de  $x > 1.2$ ) al aumentar el valor de  $x$ , parecen no permitir establecer que estos resultados son determinantes. No obstante, una de las hipótesis más aceptadas<sup>38</sup> ( hipótesis de Smolenskii ) para explicar el comportamiento relaxor que presentan muchos materiales, propone que dentro de un mismo grano de estos materiales, existiera una gran cantidad de nanoregiones de composición ligeramente distinta, lo que daría como resultado que, al poseer cada una de ellas su propia  $T_c$ , no se obtuviera una única temperatura de transición sino una distribución de ellas. Coincidiendo con esto, se ha demostrado en este trabajo que los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  son materiales relaxores.

### 4.3 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

#### 4.3.1 Curvas en el plano de Impedancias.

Como se ha visto, las curvas de impedancias obtenidas experimentalmente presentan una forma semicircular asimétrica o bien, aparecen como una secuencia poco definida de dos o más semicírculos, dependiendo del intervalo de temperaturas en el que se observen. Cualquiera que sea el caso, las curvas presentan siempre un aspecto achatado o deprimido. Con esto se quiere indicar que, si la curva de impedancias fuera un semicírculo, el centro del semicírculo experimental no se encontraría sobre el eje horizontal  $Z'$  sino que la línea que va de la intersección de la curva de impedancias en la región de frecuencias altas al centro del semicírculo, haría un ángulo  $\alpha$  con el eje horizontal  $Z'$ .

Esto da como resultado que el semicírculo aparezca achatado o de poca altura<sup>18,10</sup>. Este hecho indica que el comportamiento del sistema se aleja de un comportamiento ideal.

La depresión de las curvas  $Z''$  vs.  $Z'$  indica<sup>10</sup> la presencia en el sistema de una distribución de tiempos de relajación en lugar de uno solo como sucede en el caso de un sistema ideal de Debye y que el valor de  $\alpha$  da una medida de el ancho de esta distribución.

El diseño de los distintos circuitos utilizados para modelar la respuesta eléctrica de las muestras, se basó en el comportamiento físico que se espera de un sistema ferroeléctrico<sup>73</sup> y

en la forma de las curvas de impedancia experimentales. Bajo estas circunstancias fue posible modelar, con buena aproximación, la respuesta eléctrica de la muestra cerámica ( en lo que respecta a bulto y fronteras de grano ) en términos de dos mallas RC ( R en paralelo con C ) conectadas entre sí en serie (fig. 3.11). La primer malla  $R_1C_1$  dio cuenta del desarrollo en función de la temperatura del semicírculo de frecuencias altas ( bulto ) mientras que la malla  $R_2C_2$  del semicírculo de frecuencias bajas ( fronteras de grano ). Así entonces el comportamiento conductivo del bulto se describió a partir de los valores de  $R_1$  y su comportamiento ferroeléctrico a partir de los valores de  $C_1$ .

A pesar de que en algunos de los casos, la depresión de las curvas de impedancias hizo difícil una definición clara entre el arco generado por la señal proveniente del bulto del arco generado por las fronteras de grano, este hecho no representó un obstáculo para separar ambas señales gracias a que las barreras de potencial localizadas en las fronteras de grano resultaron suficientes para permitir resolver estos dos arcos. El uso del programa SIMULA<sup>76</sup> y la definición manual de los distintos semicírculos en la curva reportaron valores de resistencias y capacitancias con diferencias que en ningún caso excedieron un 5%. El semicírculo correspondiente a los electrodos ( al momento de presentarse ) siempre apareció bien definido.

La evolución mostrada por las curvas de impedancias a través del intervalo de temperaturas estudiado, e interpretada a la luz del circuito equivalente utilizado, pone de manifiesto que a temperaturas bajas ( menores a 550 °C ) los arcos asignados a bulto y fronteras de grano son de tamaños similares y que por lo tanto su resistencia es similar. Para temperaturas superiores a 550 °C el arco que representa la frontera de grano es de menor tamaño que el asignado al bulto por lo cual la resistencia eléctrica de la frontera de grano es menor que la del bulto (fig 3.20a) y finalmente a temperaturas cercanas a 675 °C ( temperatura de transición para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ) y superiores a esta, debe aparecer como parte de la conductividad total una componente iónica como lo indica claramente la aparición de “picos” a frecuencias bajas. Esta componente iónica, como se discutirá más adelante, se debe muy probablemente a conducción a través de vacancias de oxígeno.

#### 4.3.2 CONDUCTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Durante la obtención de imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, se observó que los compuestos con valores de  $x$  menores eran los que menos retenían carga eléctrica

proveniente de su interacción con el haz electrónico. Así, mientras el valor de  $x$  aumentaba, las muestras se cargaban más rápidamente debido a esta interacción ( las muestras no fueron recubiertas con oro ni ninguna otra sustancia ).

Lo que esto indica es que las muestras con valores de  $x$  menores, presentan trayectorias de conducción para electrones menos resistivas o un número mayor de ellas ( son más conductivas ), mientras que aquellas con  $x$  mayores restringen cada vez más el paso de estos ( son menos conductivas ). Las imágenes de electrones retrodispersados resultaban más difíciles de obtener a medida que la muestra se tornaba menos conductiva.

Las imágenes obtenidas en el modo SCM hacen ver que el número de regiones brillantes en la muestra es mayor cuanto mayor es el valor de  $x$  (en el apéndice 2 se muestra una secuencia de imágenes de corriente para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y valores de  $x= 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ ). Esto se debe a la disminución del tamaño de grano al aumentar el valor de  $x$ . Como se mostró en el capítulo 3, es a través de los granos pequeños y por los bordes de grano por donde los electrones encuentran más trayectorias de conducción ( aparecen como las regiones más brillantes de la muestra ). Así al disminuir el tamaño de grano, son más las regiones de la muestra que se observan brillantes.

Este comportamiento haría suponer que la conducción en los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  debe aumentar al aumentar el valor de  $x$ . Sin embargo el análisis de conductividad mediante espectroscopía de impedancias (curvas de Arrhenius) cuyos resultados son ejemplificados en la figuras 3.15 , 3.16 y las observaciones realizadas al efectuar la microscopía electrónica de barrido ( comentadas párrafos arriba ), hacen ver que la conductividad del bulto y de la muestra cerámica en conjunto disminuye al aumentar el valor de  $x$  en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Podría pensarse que dado que al disminuir el tamaño de grano aumenta el número de fronteras de grano, como consecuencia, los portadores de carga encuentran un mayor número de obstáculos a su libre paso y por ello disminuye la conductividad. Sin embargo espectroscopia de impedancias separa el comportamiento del bulto del de la frontera de grano y los resultados indican que la conductividad del bulto disminuye ante un aumento en  $x$ .

Los análisis de conductividad por espectroscopia de impedancias (curvas de Arrhenius), demuestran que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es el más conductivo de todos los compuestos estudiados ( fig 3.15 y 3.16 ). De esta forma la introducción de iones de tierra rara (y su concentración) en

sustitución de los átomos de bismuto es el evento a consecuencia del cual se produce la disminución en la conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Así, la conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y los cambios que en esta se produzcan, deberá estar gobernada por el tipo de modificaciones que a consecuencia de la introducción de iones de tierra rara, se produzcan.

Un hecho que resulta claro de estas observaciones, es que las muestras tienen una buena capacidad en la conducción de electrones y por ello, gran parte de la conductividad debe recaer en ellos. Durante los experimentos AC, gran parte de los electrones que forman parte del conjunto de cargas móviles en el bulto, son inyectados desde los electrodos hacia la muestra, pero todos ellos deben encontrar trayectorias de conducción a través de los granos de la muestra, sobre todo, por los granos pequeños y por los bordes de granos grandes

A la fecha, el mecanismo de conducción en las fases de Aurivillius no se entiende completamente, aunque la evidencia experimental con la que se cuenta es muy rica. Una de las preguntas fundamentales hasta el momento, es acerca de la importancia que tiene un mecanismo de conducción por vacancias de oxígeno en comparación con un mecanismo de conducción por electrones u hoyos. Los hechos conocidos a este respecto pueden resumirse como sigue:

Arriba de Tc el coeficiente Seebeck en monocristales de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ha sido reportado como positivo, indicando conductividad tipo p. Verificación de la ley de Faraday a 500 °C por los mismos autores<sup>104</sup> indica que la conductividad es predominantemente electrónica. El óxido de bismuto cúbico  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un conductor iónico de oxígeno<sup>105</sup>; los superconductores de bismuto, muy similares a las fases de Aurivillius son muy sensibles a la adsorción y desorción de oxígeno<sup>106</sup>. El recocido de conductores iónicos en atmósfera de oxígeno reduce su conductividad.

Shulman y colaboradores [ref. 82], han observado que si se da un tratamiento de recocido en atmósfera de oxígeno a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (y otros de sus compuestos derivados), su conductividad crece, y que igual efecto produce el envenenado con átomos aceptores. Al contrario, el envenenado con donadores reduce los valores de conducción. De tal forma que si la conductividad crece con la presión parcial de oxígeno, entonces los portadores deben ser positivos<sup>85</sup>. Estos autores proponen finalmente un mecanismo de conducción electrónico tipo p por saltos a través de defectos electrónicos, quedando aún en controversia

si el origen de los portadores de carga positivamente cargados se da por compensación mediante hoyos de vacancias de cationes como en  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ <sup>107</sup> o impurezas aceptoras introducida a través de los materiales de inicio como en  $\text{BaTiO}_3$ <sup>108</sup>. La propuesta de conducción electrónica tipo p mediante un mecanismo de conducción por saltos, resulta bastante interesante a la luz de la información que proporcionan las curvas  $\log\sigma$  vs  $\log f$  obtenidas en el presente trabajo para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Como se ha dicho, la forma de las curvas  $\log\sigma$  vs.  $\log f$  ( figuras 3.33, 3.34 ) obedece una relación de la forma  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$  ( $\omega = 2\pi f$ ) pero la forma de las curvas obtenidas en este trabajo representa a la fecha<sup>8,9,74</sup>, la evidencia experimental más aceptada para reconocer la presencia de un mecanismo de relajación por saltos ( saltos de portadores de carga que pueden ser iónicos o electrónicos). Un mecanismo de conducción por saltos a base de electrones o agujeros, es característico de materiales que presentan un alto grado de desorden<sup>22,95,96</sup>, de tal manera que una gran cantidad de estados electrónicos sean creados como consecuencia del rompimiento traslacional en la periodicidad de la red cristalina. Esta evidencia hace ver un panorama de un material con una gran cantidad de defectos que propician el movimiento a saltos por hoyos o electrones.

El decremento en la conductividad del bulto en los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , cuando x crece, se debe entonces a que el número de electrones capaces de integrarse al total de partículas móviles a través de los granos disminuye al aumentar la concentración de tierra rara. Esto sucedería, por ejemplo, si el número de defectos electrónicos o trayectorias de conducción de electrones disminuyera al aumentar x

Si se supone que el origen de los portadores de carga electrónicos en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  está ligado a un cambio en el estado de oxidación de los átomos de bismuto (  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}$  ) entonces podría postularse un mecanismo de conducción por saltos entre polarones vía los iones bismutos (  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}$  ), entonces la sustitución de iones de bismuto por iones de otro elemento más estable ( los iones de tierra rara ), limitará la cantidad de electrones disponibles así como la cantidad de trayectorias por las que otros electrones pueden circular.

De hecho R.L. Withers y colaboradores [referencia 81] encontraron al analizar la estructura de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  por el método de valencia enlazante, que los átomos de bismuto en la capa tipo perovskita (posiciones A) se encuentran sobre-amarrados, y como resultado en tales

posiciones su valencia debe ser mayor a 3+. Otro mecanismo que se ha propuesto<sup>82</sup> se basa en la suposición de la existencia de vacancias catiónicas. Así por ejemplo, si se tuviera en la estructura una vacancia de  $\text{Bi}^{3+}$ , para mantener la neutralidad eléctrica, se induciría la presencia de huecos cargados positivamente ( $V_{\text{Bi}}^{\text{'''}} + 3h^+$ )

En lo que respecta a las energías de activación, no existe una relación clara entre  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$  y ellas resultan ser iguales en algunos casos ( tabla V). Si se supone que todos los puntos en una misma curva de Arrhenius se ajustan a una sola recta, las energías de activación son muy aproximadamente constantes y cercanas a 0.7 eV. En esta aproximación se puede decir que la energía de activación no se ve afectada por la incorporación de iones de tierra rara en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

### 4.3.3 COMPORTAMIENTO RELAXOR

El estudio del comportamiento de la constante dieléctrica del bulto en función de la temperatura (figuras 3.25, 3.26, 3.27), y de la parte real de la permitividad compleja en función de la temperatura (y frecuencia) de los distintos compuestos estudiados ( figuras 3.28, 3.29), permitió hacer ver que estos materiales no se comportan como ferroeléctricos clásicos, con una transición bien definida en alguna temperatura específica, sino que manifiestan características de los materiales conocidos como relaxores<sup>60,61,66</sup>.

Pudo observarse que la transición de fase ferro-paraeléctrica era “casi” como la de un ferroeléctrico clásico para los compuestos con valores de  $x < 0.8$  pero que esta se tornaba cada vez más difusa a medida que el valor de  $x$  aumentaba. De esta forma, se está produciendo en este sistema una transición ferroeléctrico normal a relaxor gobernada por el aumento en la cantidad de tierra rara que se introduce en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

La forma en que los máximos de las curvas  $\epsilon_b$  vs.  $T$  y  $\epsilon'(\omega)$  vs.  $T$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se ven modificados al introducir átomos de tierra rara y generar el conjunto de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  puede explicarse como sigue.

En primer lugar, el aumento en la cantidad de tierra rara ( aumento en el valor de  $x$  ) que sustituye al bismuto en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , produce que las severas distorsiones que son provocadas por los amarres fuertemente direccionales impuestos por  $\text{Bi}^{3+}$ , vayan desapareciendo, causando que la estructura se vuelva poco a poco más simétrica. Este hecho se demuestra por la evolución que presentan los parámetros de red al aumentar el

valor de  $x$ , que como se recuerda, al aumentar  $x$ ,  $a$  y  $b$  tienden a igualarse, cambiando la simetría de la celda de ortorrómbica a tetragonal.

Esto debe producir que las principales deformaciones impuestas a la estructura de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (las más energéticas) y que lo alejan de su estructura de alta simetría, se vayan relajando. Estas distorsiones son, según Withers y colaboradores [referencia 81] 3 modos desplazativos mayores que por su simetría se denominan: (1)  $F2mm$ , (2)  $Bmab$  y (3)  $Bbab$  y  $Bbam$ . El modo (1) sería el origen de la polarización espontánea macroscópica observada a lo largo del eje  $a$ , y lo constituyen 3 tipos de desviaciones atómicas respecto de la cadena  $[001]$  de cationes bismuto virtualmente estacionaria. Estas son: (1a) desviación casi rígida en dirección de  $a$  de la parte  $B_m\text{O}_{3m+1}$  de las capas perovskita; (1b) desviación en dirección opuesta de los cationes B (Ti) respecto a los octaedros de oxígeno que los rodean; y (1c) desviación rígida en la dirección de  $a$  de los iones oxígeno dentro de la capa de óxido de bismuto. Sin embargo, los mismos autores demuestran que existen presentes otros modos desplazativos pero que estos son de menor importancia frente a los anteriores.

Si se utiliza en este análisis la expresión obtenida por Abrahams y col. [referencia 37]  $kT_c = (1/2)K(\Delta z)^2$  (aquí  $k$  es la constante de Boltzman y  $K$  tiene las dimensiones de una constante de fuerza) y que relaciona la temperatura de transición ferro-paraeléctrica  $T_c$  con la amplitud  $\Delta z$  del desplazamiento de un ión fuera de su posición en su estructura de alta simetría, podemos ver que con cada uno de los modos desplazativos presentes en la estructura de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , está asociada una  $T_c$ . Así entonces, al sustituir bismutos por iones de tierra rara, las principales deformaciones (las más energéticas o de temperatura mayor) se relajan produciendo una disminución drástica en la polarización (en la dirección  $a$ ) de la red, provocando que las deformaciones de menor importancia (menos energéticas ó de menor temperatura) puedan ahora manifestarse.

En segundo lugar, la inclusión de iones de tierra rara cada vez en mayor cantidad, propicia que la red sufra una diversidad de distorsiones e irregularidades que finalmente, generan que la estructura de dominios se refine a consecuencia de la necesidad que tiene la red de liberar la energía elástica de deformación<sup>115</sup>. Este refinamiento significa que la estructura del ferroeléctrico deja de estar formada por dominios grandes (del orden de micras como sucede en los ferroeléctricos normales<sup>6</sup>) para tener ahora una gran cantidad de dominios del orden de nanómetros<sup>60,61,65,110</sup>.

De esta forma se explicarían dos hechos: (1) que los máximos de las curvas  $\epsilon_b$  vs.  $T$  y  $\epsilon'(\omega)$  vs.  $T$  disminuyan notablemente en altura al aumentar el valor de  $x$  (figuras 3.24a,b, 3.26, 3.27) y (2) que en las mencionadas curvas aparezcan una serie de pequeños picos (figuras 3.25 y 3.28a,b,c) en diferentes valores de temperatura, aparte de los picos de alta temperatura asociados con modos desplazativos mayores pero cuya altura ya es comparable con la de aquellos asociados con modos desplazativos menores.

En la hipótesis de Smolenskii el comportamiento relaxor es atribuible a la presencia de fluctuaciones microscópicas en la composición. Así, la interpretación física del comportamiento relaxor está relacionada con una transición de fase que no se concluye porque al existir diversas regiones de un cristal con distintas  $T_c$ 's, no se da una transición masiva.

Según L. Cross [ref. 61] y Z. R. Liu y col. [ref. 110] en los materiales relaxores la diferencia composicional da lugar a la aparición de regiones nanopolares (nanodominios) con estructura, composición y polarización locales distintas, que por acción térmica (muy abajo como arriba de la temperatura de transición), sufren cambios de orientación entre una variedad de ellas en lugar de orientarse todas en una dirección preferencial única. Este desorden dinámico, causado por el movimiento térmico, es responsable de la ausencia en las curvas de constante dieléctrica contra temperatura de una transición bien definida, a una temperatura bien determinada. Como consecuencia de la generación de una multitud de nanodominios polares con estas características, se inhibe la producción de una transformación ferroeléctrica normal de largo alcance.

Bajo estas consideraciones, el añadir átomos de tierra rara a la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  generaría que la posibilidad de diferencia composicional de punto a punto en un cristal aumentara y que por lo tanto, que la manifestación del efecto relaxor se acrecentara. Como ha sido descrito, esto es lo que sucede con la serie de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  al aumentar el valor de  $x$ .

Las familias de curvas  $\log\chi$  vs.  $\log f$  para distintas temperaturas (figs. 3.30a,b y 3.31), al igual que las familias de curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs.  $T$  a frecuencias distintas (fig. 3.29a,b,c) ponen claramente de manifiesto el comportamiento dispersivo de estos parámetros dieléctricos como función de la frecuencia. Esta es otra de las características distintivas de los relaxores.

Finalmente, en ningún caso las curvas  $(\epsilon_b'')^{-1}$  vs T (fig. 3.32) de ninguno de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ni aun aquella para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , se apegó al comportamiento Curie-Weiss característico de los ferroeléctricos clásicos

El comportamiento dispersivo de la parte real de la susceptibilidad frente a la frecuencia eléctrica y el no apego de la curva  $(\epsilon_b'')^{-1}$  vs T a la ley de Curie-Weiss para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , indicaron que este compuesto debía también ser un relaxor. Sin embargo, la prueba definitiva la dieron los experimentos fotoacústicos.

#### 4.4 EXPERIMENTOS FOTOACUSTICOS.

Como se había señalado en el capítulo 3, en los experimentos fotoacústicos la interacción entre el haz laser y la red produce una función  $\text{PA}(t, T_i)$  que contiene una gran cantidad de información fenomenológica proveniente del interior del material. Como se recordará,  $t$  representa el tamaño de la señal temporal mientras que  $T_i$  representa las diferentes temperaturas a que se somete la muestra. Los análisis practicados aquí involucran dos tipos de correlación, la primera (correlación diferencial) sobre funciones sucesivas  $\text{PA}(t, T_i)$  y  $\text{PA}(t, T_{i+1})$  la cuales revelan aquellos cambios que ocurren en el sistema en el intervalo de temperaturas  $(T_{i+1}-T_i)$ , donde la correlación entre  $\text{PA}(t, T_i)$  y  $\text{PA}(t, T_{i+1})$  sera igual a uno si estas son funciones similares ó un número menor que uno si algún cambio ocurre entre  $T_i$  y  $T_{i+1}$ . Esta correlación es muy sensible a diferencias de fase. Esto produce una curva dependiente de la temperatura que muestra una gran resolución y por ello puede ser utilizada para analizar la estabilidad de la muestra<sup>78</sup>. En el segundo tipo de correlación (estándar) cada función  $\text{PA}(t, T_i)$  es comparada con la primera  $\text{P}(t, T_1)$ .

Utilizando el primer tipo de correlación, graficada como función de la temperatura, R. Castañeda y col. [ref. 78, 112, 113] han podido obtener con una confiable precisión temperaturas de transición de fase.

En el caso específico de transiciones ferroeléctricas, los mismos autores han monitoreado mediante experimentos fotoacústicos (llevados a cabo como función de la temperatura), los cambios producidos en la red cristalina del ferroeléctrico y que son causados por variaciones en temperatura. Los resultados han sido comparados con aquellos obtenidos por métodos clásicos y la coincidencia es excepcional en el caso de  $\text{BaTiO}_3$ <sup>114</sup>. Lo que esto significa es que las curvas de correlación como función de la temperatura proporcionan

información cuantitativa confiable acerca de las temperaturas en las cuales se están produciendo transiciones ferro-paraeléctricas

La confiabilidad de las técnicas que normalmente se utilizan para estudiar el comportamiento dieléctrico de los materiales, depende en gran medida de que ante la aplicación de una diferencia de potencial y variación de temperatura en un amplio intervalo, no se produzca en la muestra una corriente eléctrica apreciable. El titanato de bismuto puro  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es un material que se vuelve relativamente muy conductivo<sup>93,82</sup> a temperaturas del orden de 600 °C y superiores. Este hecho impide que mediante las técnicas tradicionales se pueda obtener una descripción precisa de su comportamiento dieléctrico.

Al observar la figura 3.24b, uno deduce que el comportamiento de la curva  $\epsilon'_b$  vs. T para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  corresponde la de un ferroeléctrico normal con una transición de fase ferro-paraeléctrica bien definida en 675 °C. El hecho es que a 675 °C la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es tan alta que el comportamiento relaxor del material se ve enmascarado por imprecisiones en la detección de los equipos. La técnica fotoacústica no presenta estas limitaciones

En la figura 3.35 se establece una comparación entre los resultados obtenidos en la caracterización de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  por espectroscopia de impedancias y mediante la técnica fotoacústica. De inmediato se observa que mientras la curva discontinua  $\epsilon_b$  vs T sigue un comportamiento casi clásico, la curva continua que muestra el análisis de correlación de la señal fotoacústica proveniente de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  presenta una serie de picos distribuidos en el intervalo de temperaturas entre ~650-830 °C.

Lo que demuestra la curva de análisis de correlación es que en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  no se está produciendo una transición real masiva. Por esta razón debe resultar evidente que su comportamiento no corresponde a un material ferroeléctrico clásico sino al de un relaxor, aunque la curva  $\epsilon_b$  vs T sugiera lo contrario.

Con el fin de presentar los resultados obtenidos con la técnica fotoacústica al analizar el comportamiento de las curvas de análisis de correlación de compuestos de las cuatro tierras raras utilizadas, se seleccionó el valor  $x= 0.8$  porque en este valor de  $x$  se tienen compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para todas las  $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ . Además de ello en esta composición, las curvas  $\epsilon'_b$  vs. T de los correspondientes compuestos, presentan claramente el ensanchamiento característico en los relaxores (figuras 3.24, 3.25, 3.26, 3.27).

En cada uno de los cuatro compuestos (figura 3.36a,b,c,d) las curvas generadas desarrollan la presencia de varios picos pronunciados distribuidos en amplios intervalos de temperaturas. Ninguna de las curvas mostradas en esta figura muestra un único pico bien definido como debe esperarse de una transición ferro-paraelectrica normal. Obviamente los materiales no son ferroelectricos clásicos sino relaxores porque en ellos no se está ocurriendo una transición masiva real.

Para complementar la información presentada en el capítulo 3 acerca de los resultados obtenidos de los experimentos fotoacústicos, en la figura 4.1a se presentan curvas de análisis de correlación de la señal fotoacústica y curva  $\epsilon_b$  vs T para el compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La forma de las curvas y la serie de picos pronunciados que estas muestran entre 300 y 700 °C, señalan que las respuestas obtenidas en ambos casos no corresponden a un ferroeléctrico clásico sino a un relaxor.

En la figura 4.1b se presentan curvas de análisis de correlación diferencial para los compuestos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Como ya se mencionó, la forma de estas curvas indica que el sistema se torna mucho menos estable cuanto más se aleje de 1 el valor de la correlación.

Puede observarse que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es muy estable para temperaturas inferiores a 650 °C mientras que  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  muestra inestabilidades en un amplio intervalo de temperaturas (~450-700 °C). Idénticas consideraciones pueden hacerse acerca de las curvas mostradas en las figuras figura 3 36a,b,c,d. Es notable el hecho de las curvas de correlación diferencial contra temperatura de todos los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  muestren sus principales picos a temperaturas menores de 600 °C, ya que esto podría indicar que al variar la temperatura, los principales cambios que se producen en la red cristalina de los ferroeléctricos están asociados según la expresión<sup>37</sup>  $kT_c = (1/2)K(\Delta z)^2$  con modos desplazativos menores, como párrafos arriba se había comentado.

En el caso de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  existe un pico grande alrededor de 860 °C. Una posibilidad para la interpretación de este pico es que este indica el final del intervalo de temperaturas donde el comportamiento relaxor está ocurriendo. Pero también es posible que el pico se deba a una transición de fase que se da a una temperatura distinta. En los experimentos dieléctricos es muy difícil observar este pico debido a que en tales temperaturas la información dieléctrica está fuertemente influenciada por la presencia de una conductividad relativamente grande.

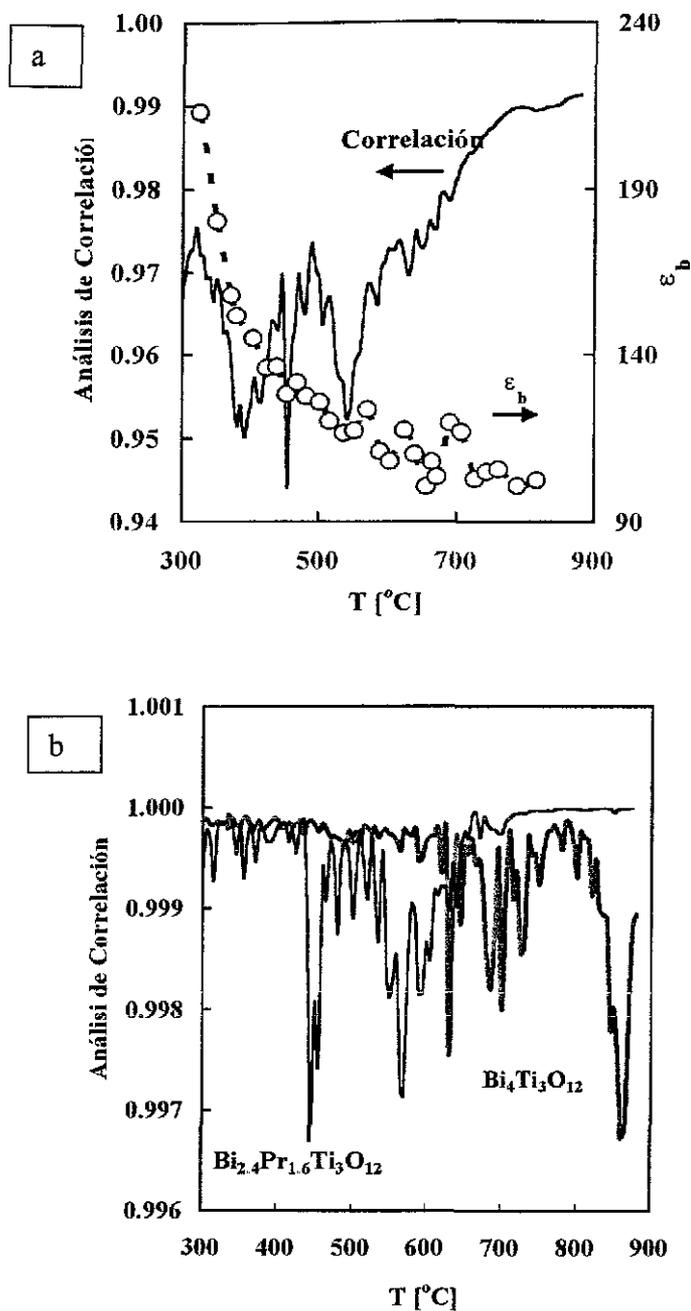


Fig 4.1. (a) Curvas de análisis de correlación y  $\epsilon_b$  vs  $T$  para el compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (b) curvas de análisis de correlación diferencial para los compuestos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La carencia de una transición de fase exitosa en estos compuestos se puede entender, como se dijo anteriormente, al considerar que la microestructura está formada a partir de nanoregiones ferroeléctricas cada una de las cuales posee una diferente temperatura de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

transición. Esto explica no solo la presencia de picos distribuidos sobre un amplio rango de temperaturas sino también la coincidencia de varios de los picos ( figuras 4.1b y 3.37).

La forma de las curvas de correlación se puede explicar en términos de las nanoregiones polares. Las nanoregiones existentes sufren cambios de orientación entre diferentes estados (produciendo un rompimiento en la invariancia traslacional de la polarización, lo que da como resultado variaciones locales en composición y simetría<sup>61,65</sup>), afectando la compresibilidad y como consecuencia, a la onda acústica que viaja en el compuesto. Esto da lugar a un conjunto de diferentes señales  $PA(t, T_i)$ , cuya correlación tiene efectos dramáticos sobre la curva de correlación en función de la temperatura, la cual como consecuencia no puede comportarse como una curva suave. En otras palabras, la presencia de un desorden dinámico a una escala nanométrica afecta fuertemente las funciones sucesivas  $PA(t, T_i)$  y consecuentemente su correlación y estabilidad. De esta forma, la presencia de una gran cantidad de picos en la respuesta acústica de un material relaxor debe estar vinculada a la probabilidad por grupos de regiones nanopolares (con características comunes) de que estos puedan alcanzar su propia  $T_c$ .

Así entonces, los materiales gobernados por la influencia del comportamiento dinámico de nanodominios polares, o relaxores, deben tener asociadas a su respuesta fotoacústica, curvas de correlación contra temperatura con múltiples picos.

## 5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRASMISION CONVENCIONAL Y HR.

### 5.1 Difraccion de electrones.

El conjunto de patrones de difracción electrónicos, obtenidos en distintos ejes de zona, para los diferentes compuestos  $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$  estudiados, muestra la presencia de reflexiones intensas, que al ser indexadas cumplen con las condiciones (a)  $h, k, l$  todos pares o todos impares (b)  $hkl: k+l=2n$ ; (c)  $0kl: k=2n; (l=2n)$ ; (d)  $h0l: h=2n, (l=2n)$ ; (e)  $hk0: (k=2n)$ , (f)  $h00: (h=2n)$ ; (g)  $0k0: (k=2n)$ ; (h)  $00l: (l=2n)$ . Todas ellas son consistentes con una celda unitaria ortorrómbica, con grupo puntual  $mm2$  y grupo espacial  $B2cb$  [número 41 según la referencia 101].

Así mismo se observó la presencia de una gran cantidad de reflexiones débiles que al ser indexadas no cumplen con las condiciones anteriormente descritas, como es el caso de

(110) (010), (100) en la figura 3.39 o bien  $(1 \bar{2} 2)$ ,  $(1 \bar{2} 1)$ ,  $(1 \bar{2} 0)$ ,  $(1 \bar{2} \bar{1})$  en la figura 3.42.

Al parecer, como sucede en el caso del compuesto padre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y de otras fases de Aurivillius cuyas estructuras han sido refinadas<sup>53,81</sup>, la estructura de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  podría describirse como una estructura modulada conmensurada generada a partir de desplazamientos atómicos de relativamente pequeña amplitud, que alejarían la estructura de estos compuestos de una estructura idealizada (no polar) prototipo  $I4/mmm$  de alta simetría. Al tenerse una estructura modulada, la celda unitaria en el espacio recíproco de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  resulta inusualmente grande<sup>125</sup> (figura 3.45). Para conocer con certeza cuáles son los modos desplazativos presentes en la estructura cristalina de estos materiales, sería necesario hacer un refinamiento minucioso de la estructura de cada uno de ellos, trabajo que no se realizó en el presente estudio.

Sin embargo podía esperarse que muchos de los modos desplazativos atómicos presentes en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se encontraran también en la estructura de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , que otros nuevos hubieran aparecido y que otros más se hubieran relajado como consecuencia de la sustitución de bismutos por iones de tierra rara. Así entonces, los patrones de difracción electrónicos de estos últimos no presentarían todas las reflexiones que se mostrarían en los correspondientes patrones de la estructura modulada de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , pero deberían aparecer reflexiones compatibles con una estructura modulada.

En el apéndice A3 se presentan patrones de difracción con ejes de zona [001], [100] y [110] para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (figuras A3.1, A3.2 y A3.3 respectivamente) calculados a partir de las posiciones atómicas reportadas en la referencia 52,53,81. El patrón de difracción correspondiente al eje de zona [010] es en este caso al generado en el eje [100]. Estos patrones pueden ser comparados con los correspondientes obtenidos experimentalmente para algunos de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y que se presentaron en las figuras 3.40, 3.43 y 3.44.

Como se observa, los patrones simulado y experimental (figura 3.39) en la dirección [001] resultan idénticos. No sucede lo mismo con los correspondientes patrones en las direcciones [100] [010] y [110] pues en los patrones simulados aparecen una gran cantidad de reflexiones débiles que no aparecen en los patrones experimentales. Esto, como se ha venido sugiriendo, estaría causado por el cambio de simetría en la celda unitaria de

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y que se daría como resultado de la sustitución de bismutos por iones de tierra rara. Sin embargo se observa también, como se dijo antes (figuras 3.42, 3.43, 4.44) similitudes importantes.

El estudio de difracción de electrones muestra también que la red cristalina de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  está llena de una gran cantidad de defectos, entre los que destacan las maclas. En su mayoría, los puntos (reflexiones) registrados en los patrones de difracción exhibidos en el capítulo 3 se muestran alargados, compuestos por varias reflexiones o presentando diferentes deformaciones, de tal forma, que casi nunca aparecen como puntos únicos y bien definidos.

A la luz de los resultados obtenidos y de la discusión realizada hasta el momento, puede verse que al tener materiales formados a base de nanoregiones de diferentes composición y estructura local generadas a partir del rompimiento en la invariancia traslacional de la polarización, deben aparecer en las fronteras que separan nanodominios, una gran cantidad de defectos mediante los cuales se acomodan las diferencias en estructura. Como ya se ha comentado<sup>90,98</sup>, las maclas son los defectos que llevan a cabo esta función en la transformación de la fase tetragonal de alta temperatura a la fase ortorrómbica de baja temperatura en una gran cantidad de perovskitas, pero, como se verá posteriormente, en el caso de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  aparecen también otro tipo de defectos.

Otro de los puntos interesantes respecto a las fases de Aurivillius, está relacionado con la presencia de vacancias de oxígeno en su estructura y la importancia que estas pueden tener en el mecanismo de conductividad. Se ha dicho<sup>40,51</sup> que las vacancias de oxígeno forman una parte importante en la estructura de muchas de las fases de Aurivillius conocidas, entre ellas el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , sin embargo, las pruebas ofrecidas a este respecto, parecen no ser contundentes.

En el presente trabajo se ha podido demostrar que las vacancias de oxígeno efectivamente están presentes en la red cristalina de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Las figuras 3.46, 3.47 y 3.48 muestran respectivamente, patrones de difracción electrónicos con ejes de zona  $[1\ 2\ \bar{1}]$ ,  $[1\ 1\ \bar{1}]$ ,  $[\bar{3}\ 0\ 1]$  en los cuales se puede observar la presencia de líneas difusas. Varios autores<sup>88,89,91,97,126</sup> han realizado estudios acerca de estas líneas en distintos materiales, muchos de ellos con estructuras similares en muchos aspectos a las fases de

Aurivillius y han concluido que estas se generan a consecuencia del ordenamiento de vacancias, en este caso de vacancias de oxígeno.

Resultan interesantes dos hechos a este respecto: (1) los puntos en los patrones de difracción donde aparecen líneas difusas son puntos poco deformados, mejor definidos y no están formados por varias reflexiones, indicando que el área del cristal a partir de la que se obtuvo el patrón de difracción, es una zona con pocos defectos; (2) las líneas difusas solo fueron observadas en cristales de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , es decir en los compuestos de neodimio.

Como se dijo en el capítulo 2, la única diferencia en la preparación de los compuestos de neodimio y los compuestos restantes, consistió en un tratamiento térmico adicional a 1050 por 19 hrs para eliminar la presencia de pirocloros. Sin embargo este tratamiento solo se aplicó a los compuestos de neodimio con  $x=1.2, 1.6$ .

Es posible que debido al tratamiento térmico adicional, en muchos de los granos de estos compuestos se formaran regiones de distinta estructura y composición, estando estas mejor ordenadas que las demás. En estas regiones las distorsiones ortorrómbicas generadas por el cambio de estructura de tetragonal a ortorrómbico se acomodaran gracias el ordenamiento de vacancias de oxígeno en lugar de utilizar el mecanismo de maclas. Sin embargo este mismo resultado pudo haberse generado a partir de la irradiación prolongada de la muestra por el haz electrónico puesto que se ha observado<sup>91</sup> que al irradiar prolongadamente cierto tipo de perovskitas superconductoras, las maclas presentes en su estructura desaparecen quedando un cristal limpio de este tipo de defectos. Hasta el momento, no se tiene una explicación satisfactoria de la causa que origina el ordenamiento de vacancias de oxígeno.

De cualquier forma, lo que los dos hechos anteriormente señalados demuestran, es que en los materiales relaxores se da efectivamente la presencia de composiciones y simetrías locales distintas en regiones diferentes de un mismo grano.

## 5.2 IMÁGENES DE CAMPO CLARO Y CAMPO OSCURO.

Las imágenes de campo claro y campo oscuro presentadas en las figuras 3.52, 3.53, 3.55, 3.56, 3.57, muestran la presencia en la estructura de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  de defectos de distinto tipo. A partir del contraste característico, se han podido identificar que en su gran mayoría, estos defectos son maclas<sup>88,89,91,97</sup>.

Otro tipo de defectos solamente se aprecian cuando los cristales se observan en direcciones no perpendiculares a *c*. Esto parece ser consistente con el hecho de que la conductividad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  alcanza su valor máximo sobre el plano cristalográfico *a-b* siempre que este mismo comportamiento persistiera en los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . La conexión entre estos dos hechos podría explicarse como sigue.

Como indican las evidencias mostradas aquí, la conductividad a temperaturas bajas es principalmente electrónica y se produce mediante un mecanismo por saltos entre los distintos defectos presentes en la estructura. A temperaturas altas se agrega una componente iónica (aparición de picos a frecuencias altas en las curvas  $Z''$  vs  $Z'$  a temperaturas superiores a 650 °C, figuras 3.13 y 3.14) a través de vacancias de oxígeno que según se ha visto (figuras 3.46, 3.47, 3.48), están presentes como parte de la estructura de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Si como se ha propuesto aquí, estos defectos se extendieran sobre las capas tipo perovskita y/o la capa de óxido de bismuto a lo largo de superficies que formarían diferentes ángulos con el plano *a-b* (figura 3.59), las cargas encontrarían una gran cantidad de trayectorias de conducción por las cuales moverse.

### 5.3 IMÁGENES DE ALTA RESOLUCION.

Las imágenes de alta resolución (figuras 3.60, 3.61) muestran la estructura característica<sup>79</sup> de las fases de Aurivillius con  $n=3$  esto es, una secuencia de capas tipo perovskita y capas de óxido de bismuto con las siguientes características. Se presentan bandas limitadas por dos líneas oscuras las cuales aparecen en las posiciones<sup>43,79</sup> donde se encuentran los átomos Bi dentro de la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . En la capa tipo perovskita colocada entre dos capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  se aprecian, casi siempre de manera clara, líneas menos oscuras perpendiculares a las capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  en las que aparecen tres pequeñas "esferas" que corresponden a los tres octaedros (cuyos vértices están ocupados por oxígenos) con átomos de Ti en su interior. A partir de ellos se forman dos bloques tipo perovskita.

En la figura 3.60 se aprecian líneas negras intensas (posiciones de Bi en la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) cuya separación es de aproximadamente 16.32 Å, lo que corresponde aproximadamente (en promedio, ver tabla IV) a la mitad del valor del parámetro *c* para el conjunto de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Las imágenes de alta resolución que fueron simuladas en base a la información existente<sup>53,81</sup> para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , guardan una gran semejanza con las imágenes experimentales debido a que reproducen las posiciones de los átomos de bismuto en la capa  $\text{B}_2\text{O}_2$ , las posiciones de los átomos de tierra rara y bismuto en la capa tipo perovskita, y muestra los tres octaedros característicos de las fases de Aurivillius con  $n=3$ , aunque en estas últimas se aprecian diferencias notables respecto de las primeras, y que podrían haberse esperado en virtud de la sustitución de bismutos por iones de tierra rara.

En la figura 3.62 se señala mediante una secuencia de flechas, una región del cristal en la que se disloca la secuencia correcta de capas perovskita y capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Esta región de dislocación que pareciera extenderse a lo largo de una curva, parece ser la frontera entre dos regiones o dominios<sup>79</sup> de un mismo grano, donde aparece un desplazamiento paralelo a  $c$  entre cada una de ellas. Una situación similar se observa en la figura 3.63.

A este respecto Hutchinson y col. [referencia 79] señalan que muchas de las fases de Aurivillius muestran en sus imágenes de red la presencia de dislocaciones y que estas dislocaciones juegan un papel relevante en el movimiento de dominios en las perovskitas ferroeléctricas. Así mismo Van Landruyt, Remaut y Amelinckx [referencia 116] reportaron desde 1969 haber observado el contraste por difracción característico de dislocaciones en microfotografías de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Anderson, Hutchinson y Lincoln [referencia 117], señalan acerca de las dislocaciones presentes en estructuras complejas de óxido de neobio, en algunos aspectos estructuralmente similares a las fases de Aurivillius: “...a diferencia de los metales, la química local impuesta por las dislocaciones, no puede ser despreciada. En particular, las fuertes interacciones atómicas entre primeros vecinos son muy importantes al determinar la estructura local adoptada como resultado de los desplazamientos atómicos. Estas tienen que ver con: la conservación del balance local de carga alrededor de los cationes de carga formal alta; los tamaños atómicos, que determinan el empaquetamiento alrededor de los cationes; y la no despreciable interacción covalente anión-cación. El efecto de estas restricciones da como resultado que, excepto en la región central de la dislocación que se encuentra altamente desordenada, las características topológicas generales deban ser conservadas. Este requerimiento restringe los más probables valores de los vectores de desplazamiento para las dislocaciones”.

Los resultados obtenidos en esta investigación hacen ver que la estructura global de las fases de Aurivillius  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ ) puede describirse en términos generales en base a una celda unitaria ortorrómbica con grupo puntual  $mm2$  y grupo espacial  $B2cb$ , mientras que localmente, la estructura y composición pueden variar de manera dramática dentro de cada una de las distintas nanoregiones que forman cada cristal. Como resultado de estas variaciones se establece una serie de distorsiones en la red de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  que afectan de manera determinante la conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Como consecuencia del aumento en la cantidad de tierra rara  $x$  que sustituye átomos de bismuto se establece una transición ferroeléctrico normal a ferroeléctrico relaxor. Esto se produce debido al cambio de una estructura de dominios ferroeléctricos grandes por una estructura basada en una gran cantidad de nanodominios. Al aumentar la cantidad de nanodominios, la continuidad de las trayectorias de conducción por saltos a través de defectos como son, polarones (vía los átomos de bismuto  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$ ), huecos generados por vacancias de cationes (Bi o Ti) o vacancias de oxígeno, se ve afectada porque (1) cambiar Bi por iones de tierra rara inhibe la conducción por polarones, (2) la multitud de fronteras de dominio crea barreras a los mecanismo de conducción a saltos antes mencionados.

**CAPITULO 5**  
**CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES.

1.- Se sintetizó, vía estado sólido, la serie de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ , en el intervalo de composiciones  $0 < x < 2$ . Los compuestos obtenidos son laminares de bismuto, fases de Aurivillius. De los resultados de difracción de rayos-X se concluyó que la simetría de la celda unitaria es consistente con una celda ortorrómbica, con grupo puntual  $\text{mm}2$  y grupo espacial  $\text{B}2\text{cb}$ . No se detectó la presencia de distorsión monoclinica.

El análisis de los resultados de difracción de rayos-X y de electrones indican que existe una marcada tendencia a un cambio de simetría, de ortorrómbica a tetragonal, cuando la concentración de la tierra rara aumenta en los compuestos. En general, el parámetro  $c$  crece en función de la concentración de tierra rara.

2.- Las micrografías de microscopía electrónica de barrido revelan que el tamaño de grano, en muestras sinterizadas, disminuye al incrementar el contenido de tierra rara. Esto ocurre para todos los compuestos estudiados en el presente trabajo.

3.- El análisis de la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura muestra que, en general, la magnitud de la conductividad disminuye al crecer la concentración de tierra rara en los compuestos laminares  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Esta tendencia es más marcada al aumentar el radio iónico de la tierra rara.

4.- Análisis de imágenes obtenidas por colección de carga (SCM), vía microscopía electrónica de barrido, combinado con los resultados de dispersión de frecuencias observado en el plano  $Z''$  vs  $Z'$ , indican que la conductividad en los materiales estudiados es, principalmente, electrónica. Las trayectorias más utilizadas por los electrones pasan a través de los granos más pequeños y por los bordes de los granos grandes. A temperaturas arriba de los  $650^\circ\text{C}$  se detectó la presencia de movimiento de portadores de carga de tipo iónico. Los portadores que constituyen la corriente eléctrica utilizan un mecanismo de saltos, esta conclusión se dedujo del análisis de curvas de conductividad en función de la frecuencia, graficadas para diferentes temperaturas.

5.- El comportamiento de la constante dieléctrica, tanto del bulto como en función de la frecuencia, demuestran que los materiales estudiados no se comportan, en general, como ferroeléctricos clásicos sino como relaxores. Esto significa que las curvas de permitividad obtenidas no presentan los picos característicos de una transición ferro-paraeléctrica típica sino curvas más bien anchas propias de una transición difusa. Así mismo, la ubicación del máximo de la curva sufre un corrimiento hacia temperaturas mayores conforme la frecuencia aumenta; la altura máxima que alcanzan las curvas de permitividad disminuye y la ley de Curie-Weiss no se cumple. Todas estas son características de los materiales relaxores. Esta tendencia es más marcada a medida que la concentración de tierra rara aumenta en los compuestos.

Los estudios de análisis de correlación (tanto estándar como diferencial) de la señal fotoacústica contra temperatura efectuados en todas las muestras trabajadas, corroboraron esta conclusión. Estos mismos análisis demostraron que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  no es un ferroeléctrico clásico sino un relaxor.

6.- Los patrones de difracción de electrones de todos los compuestos presentan reflexiones débiles adicionales que no son consistentes con la simetría determinada por difracción de rayos-X. Al igual que sucede con el compuesto padre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , la simetría y estructura de la celda unitaria, debe describirse en términos de una modulación conmensurada, en la que se incluyan modos desplazativos correspondientes a otros grupos espaciales. Micrografías de campo claro y campo oscuro obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (convencional) revelan la presencia de defectos cristalinos, principalmente maclado. Estos se manifiestan en los patrones de difracción produciendo un “alargamiento” en los puntos del patrón. Imágenes de alta resolución muestran el contraste característico de estructuras laminares, con factor de integración  $n=3$ .

**BIBLIOGRAFÍA.**

- 1.- Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, (Harcourt Brace College Publishers, USA, 1976).
- 2.- Ch. Phelps Smyth, *Dielectric Behavior and Structure* (Mc Graw-Hill, New York, 1955).
- 3.- F. C. Brown, *Física de los Sólidos*, (Reverté, Barcelona, 1970).
- 4.- J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John-Wiley & Sons, New York, 1975).
- 5.- Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- 6.- M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* ( Clarendon Press, Oxford, 1977)
- 7.- K Uchino, *Ferroelectric Devices* (Marcel Dekker, Inc., New York, 2000).
- 8.- A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983).
- 9.- A.K. Jonscher, *Universal Relaxation Law* ( Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
- 10.- J. Ross McDonald, *Impedance Spectroscopy* ( John Wiley & Sons, New York, 1987).
- 11.- P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* ( Springer, Berlin, 1996).
- 12.- J.P. Mckelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores* ( Limusa, México, 1976).
- 13.- B.D. Cullity, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1967).
- 14.- J.M. Cowley, *Diffraction Physics* (North Holland, Amsterdam, 1981).
- 15.- G. Burns, *Space Groups for Solid State Scientists* ( Academic Press, Boston, 1990).
- 16.- M.F.C. Ladd, R.A. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography* (Plenum-Press, New York, 1993).
- 17.- C. Giacovazzo, H.L. Monaco, *Fundamentals of Crystallography* ( Oxford University Press, Oxford, 1992).
- 18.- J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* ( Harper, New York, 1978).
- 19.- J.K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids* ( Oxford University Press, 1995).
- 20.- H. Schmalzried, *Solid State Reactions* ( Verlag Chemie, Weinheim, 1981)
- 21.- A. R. Westt, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons Cichester 1984.
- 22.- A.K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry, Compounds* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- 23.-G. Thomas, M.J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1979).
- 24.- P.B. Hirsch, A. Howie, *Electron Microscopy of Thin Crystals* ( Butterworth & Co. Publishers, London, 1969).
- 25.- D. B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1996).
- 26.- M.H. Loretto, *Electron Beam Analysis of Materials* ( Chapman and Hall, London, 1988).
- 27.- D. Shindo, K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science* ( Springer-Verlag, Tokyo, 1998).

- 28.- International Union of Crystallography, *Electron Diffraction Techniques Volume 2* ( Oxford University Press, Oxford, 1995).
- 29.- R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, *Mat. Res. Bull.* Vol. 6, pp. 1029-1040, 1971.
- 30.- E.C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, Vol. 23 p.p. 665-676, 1962.
- 31 - B. Fritz, J.P. Mercurio, *Journal of Alloys and Compounds*, 188 (1992) 27-35.
- 32 - R.W. Wolfe, R.E. Newnham, *J. Electrochem. Soc. Solid State Science*, June 1969.
- 33.- I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishli, P.G. Rustamov, *Soviet Physics-Crystallography*, Vol. 12, No. 3, Nov.-Dec., 1967.
- 34.- S.E. Cummins, L.E. Cross, *Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No 5, April 1968.
- 35.- L.G. Van Uitert, L. Egerton, *Letters to the Editor*, November 1960.
- 36.- E.C. Subbarao, *Physical Review*, Vol. 122, No 3, May. 1961.
- 37.- S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jameson, *Physical Review*, Vol. 172, No 2, August 1968.
- 38 - G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, *Soviet Physics-Solid State*, Vol. 3, No. 3, September, 1961.
- 39 - T. Rentschler, M. Karus, A. Wellm, A. Reller, *Solid State Ionics* 90 (1996) 49-55.
- 40.- M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán, C. Moure, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 36 [2-3] 179-184 (1997).
- 41.- J.P. Mercurio, *Bol. Soc. Esp. Cerám Vidrio*, 37 [2-3] 136-142 (1998)
- 42.- M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [9] 2411-16 (1999).
- 43.- G.N. Subbannata, T. N. Guru Row, C.N.R. Rao, *Journal of Solid State Chemistry* **86**, 206-211 (1990).
- 44.- A. Castro, P. Millán, M.J. Martínez-Lope, *Solid State Ionics* 63-65 ( 1993) 897-901.
- 45.- P. Millán, A. Castro, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, pp. 117-122, 1993.
- 46.- B. Wachsmuth, E. Zschech, N.W. Thomas, S.G. Brodie, S.J. Gurman, S. Baker, S.C. Bayliss. *Original Papers, Phys. Stat. Sol.* **135**, 59 (1993).
- 47.- P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J.G. Thompson, *Journal of Solid State Chemistry*, **114**, 112-122 (1995).
- 48 - A.Q. Pham, M. Puri, J.F. DiCarlo, A.J. Jacobson, *Solid State Ionics* **72** (1994) 309-313.
- 49.- K. R. Kendall, J. K. Thomas, Hans-Conrad zur Loye, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 50-57.
- 50.- J. Barrault, C. Grosset, M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Catalysis Letters* 16 (1992) 203-210.
- 51.- M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernández y P. Durán. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 34[5-6], 316-321 (1995).
- 52.- J.F. Dorrian, R.E. Newnham, D.K. Smith, M.I. Kay, *Ferroelectrics*, 1971, Vol. 3, pp 17-27.
- 53.- A.D. Rae, J.G. Thompson, R. L. Withers, A. C. Willis, *Acta Cryst.* (1990), **B46**, 474-487.
- 54.- C. Pirovano, M. Saiful Islam, Rose-Noëlle Vannier, G. Nowogrocki G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 115-123
- 55.- S.C. Abrahams, P.R. Jamieson, J.L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 47, No. 10, ( 1967 ).
- 56.- R.W. Wolfe, R.E. Newnham, D.K. Smith, M.I. Kay, *Ferroelectrics*, 1971, Vol. 3, pp. 1-7.
- 57.- A. David Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, *Acta Cryst.* (1991), **B47**, 870-881.

- 58.- J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers, D.C. Craig, *Acta Cryst.* (1991). B47, 174-180.
- 59.- I.G. Ismailzade, F.A. Mirishli, *Soviet Physics-Crystallography*, Vol. 14, No. 4, Jan.-Feb., 1970.
- 60.- G. Smolensky, *Ferroelectrics*, 1984, Vol. 53, pp. 129-135.
- 61.- L. Eric Cross, *Ferroelectrics*, 1987, Vol. 76, pp. 241-267.
- 62.- N. W. Thomas *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 51, No. 12, pp. 1419-1431, 1990
- 63.- D. Viehland, S.J. Jang, L. Eric Cross. *J. Appl. Phys.* **68** (6), 15 September 1990.
- 64.- A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov, *Physical Review B*, Vol. 57, No. 1, 1 January 1998-1.
- 65.- Tae-Yong Kim, Hyun M. Jang, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No 23, 4 Dec. 2000.
- 66.- R. F. Mamin, *Ferroelectrics*, 2000, Vol. 240, pp. 297-304.
- 67.- N. Setter, L.E. Cross, *J. Appl. Phys.* **51**(8), August 1980.
- 68.- Xunhu Dai, A. Di Giovanni, D. Viehland, *J. Appl. Phys.* **74** (5), 1 Sept. 1993.
- 69.- B.N. Prasolov, M.Y. Palagin, V.V. Gorbatenko, *Ferroelectrics*, 1998, Vol. 214, pp. 325-328.
- 70.- Min-Chul Chae, Nam-Kyoung Kim, Jeong-Joo Kim, Sang-Hee Cho, *Ferroelectrics*, 1998, Vol. 211, pp. 25-39.
- 71.- V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, *Applied Phys. Letters*, Vol. 77 No. 25, 18 Dec. 2000.
- 72.- Yuji Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, *Appl. Phys. Letters*, Vol. 77, No 22, 27 Nov. 2000.
- 73.- J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Adv. Mater* 2 (1990) No. 3.
- 74.- K. Funke, "Jump Relaxation in Solid Electrolytes", *Prog. Solid State Chem.* Vol. 22, pp. 111-195, 1993.
- 75.- Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21 **39** (1984).
- 76.- Bernard A. Boukamp, "Equivalent Circuit", (Users Manual), University of Twente, 1989.
- 77.- R. Flores-Ramírez, A. Huanosta. E. Amano, R. Valenzuela, A.R. West, "Curie-Weiss Behavior in Polycrystalline Barium Titanate", *Ferroelectrics*, 1989, Vol. 99, pp. 195-201.
- 78.- R. Castañeda-Guzmán, S.J. Pérez-Ruiz, M. Villagrán-Muñiz, J.M. Saniger-Blesa, "Thermal Stability and Phase Transition by Photoacoustic Signal Analysis", *Analytical Sciences*, april 2001, Vol. 17 Special Issue 2001.
- 79.- J.L. Hutchison, J.S. Anderson, F.R.S., N.R. Rao, "Electron Microscopy of Ferroelectric Bismuth Oxides containing Perovskite layers", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **355**, 301-312 (1977).
- 80.- T. Kikuchi, A. Watanabe y K. Uchida, *Mater. Res. Bull.*, 12(1977)299.
- 81.- R.L. Withers, J.G. Thompson, A.D. Rae, "The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ", *Journal of Solid State Chemistry* **94**, 404-417 (1991).
- 82.- Holly S. Shulman, M. Testorf, Dragan Damjanovic, Nava Setter, "Microstructure, Electrical Conductivity, and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12] 3124-28 (1996).
- 83.- J. Reyes-Gasga, P. Mexía and E. Oliva, "Easy Method for Preparation of Perforated Plastic Support for HREM Grids of Material Science Use", *Acta Microscópica*, Volume 6, Number 2. December-1977.
- 84.- Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21 **41** (1984)

- 85.- J. Daniels and K. H. Härdtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics", *Philips Res. Repts* **31**, 487-559, 1976
- 86.- Takehico Takahashi, Takao Esaka, and Hiroyasu Iwahara, "Electrical Conduction in the Sintered Oxides of the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ", *Journal of Solid State Chemistry* **16**, 317-323 (1976).
- 87.- Julie K. Thomas, Mairin E. Anderson, Wendy E. Krause and Hans-Conrad Zur Loye, "Oxygen Ion Conductivity in a New Class of Layered Bismuth Oxide Compounds" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 293*, (1993).
- 88.- G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, "A High Resolution Study of Ordering in  $\text{Au}_4\text{Mn}$  (The Microstructure of Fully Ordered  $\text{Au}_4\text{Mn}$ )", *Phys. Stat. Sol. (a)* **49**, 337 (1978).
- 89.- G. Van Tendeloo, R. de Riddin, and S. Amelinckx, "A High Resolution Study of Ordering in  $\text{Au}_4\text{Mn}$  (The evolution of Ordering in  $\text{Au}_4\text{Mn}$ )", *Phys. Stat. Sol. (a)* **49**, 655 (1978).
- 90.- T.E. Mitchell and T. Roy, "TEM Studies of Twins in Perovskite-related Structures", *Inst. Phys. Conf. Ser. No 93. Volume 2, Chapter 6, EUREM 88, York, England, 1988.*
- 91.- T.E. Mitchell, T. Roy, R.B. Schwarz, J.F. Smith and D. Wolleben, "Electron Microscopy Study of Twin Behavior in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Journal of Electron Microscopy Technique* **8**: 317-323 (1988).
- 92.- Hiroshi Irie, Masaru Miyayama and Tetsuichi Kudo, "Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals", *Journal of applied Physics*, Volume 9D, Number 8, 15 october 2001.
- 93.- A. Fouskova and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Bismuth Titanate", *J. Appl. Phys.*, **41** [7] 2834-38 (1970).
- 94.- T. Takenaka and K. Sakata, "Grain Orientation effects and electrical Properties of Bismuth Layered Structured Ferroelectric  $\text{Pb}_{1-x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Solid Solutions", *J. Appl. Phys.*, **55**, 1092 (1984)
- 95.- W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (W. H. Freeman and Co. San Francisco, 1980).
- 96.- A.P. Sutton, "Electronic Structure of Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- 97.- J.C. Barry, "Oxygen Ordering and Twinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Journal of Electron Microscopy Technique* **8**:325-337 (1988).
- 98.- G. Van Tendeloo, *Solid State Communications*, **63**, 389 (1987).
- 99.- T. Onozuka, M. Omori, M. Hirabayashi, "A Low-Temperature Electron Microscopy and Electron Diffraction Study of  $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 26, No 10, october, 1987, pp. L1714-L1717.
- 100.- G. Van Tendeloo, H.W. Zandbergen, S. Amelinckx, "Electron Diffraction and Electron Microscopic Study of Ba-Y-Cu-O Superconductin Materials", *Solid State Communications*, Vol. 63, No 5, pp. 389-393, 1987.
- 101.- *International Tables for x-ray Crystallography*, Vol. 1, International Union of Crystallography (1965).
- 102.- A.J.C. Wilson, "Accuracy in Methods of Lattice-Parameters Measurement", National Bureau of Standards Special Publication 567. Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS, Gaithersburg, MD, June 11-15, 1979.
- 103.- T. Kimura, T. Yoshimoto, N. Lida, Y. Fujita, T. Yamaguchi, "Mechanism of Grain Orientation During Hot-Pressing of Bismuth Titanate" *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1) 85-89 (1989).

- 104.- V.M. Gurerevich, "Electric Conductivity of Ferroelectrics", p. 293. Traducido del ruso en el programa Israelí de Traducciones Científicas, Jerusalem, 1971.
- 105.- M.G. Hapase, V.B. Tare, and A.B. Biswas, "Electrical Properties and Defect Structure of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **5**, 401-404 (1967).
- 106.- V. Deshimaru, T. Otano, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, "Oxygen sorption-desorption behavior and superconductivity of Bi-based oxide superconductor (2212 phase)", *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.* **99**, 758-763 (1991).
- 107.- B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", pp. 237-42. Academic Press, New York, 1971.
- 108.- N.H. Chan, D.H. Smyth, "Defect Chemistry of BaTiO<sub>3</sub>", *J. Electrochem. Soc.*, **123**[4] 1584-85 (1976).
- 109.- S. Ehara, K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Mori, T. Hattori, H. Tamura, "Dielectric Properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> below the Curie Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 20, No 5, May, 1981, pp. 877-881.
- 110.- Zhi-Rong Liu and Bing-Ling Gu, "Effects of ac field amplitude on the dielectric susceptibility of relaxors", *Physical Review B* **62**, 1 (2000).
- 111.- P.H. Fang and C.R. Robbins, *Phys. Rev.* **126** (1962) 892.
- 112.-R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, and J.M. Saniger Blesa, "Photoacustics phase transition of the ceramic BaTiO<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.* **37** 623 (1998).
- 113.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, and J.M. Saniger Blesa, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **38**, 439 (1999).
- 114.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. Saniger Blesa, O Pérez, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 5 (1998).
- 115.- Khachaturyan, A., 1983, "Theory of Structural Transformations in Solids" (New York: Wiley).
- 116.- J. Van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinck, *Mat. Res. Bull.* **4**, 329, 1969.
- 117.- J. Anderson, J. Hutchinson and F.J. Lincoln, *Proc. R. Soc. Lond* **352**, 303, 1976.
- 118.- M.A. Subramanian, A.W. Sleight, "Rare earth pyrochlores", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 16, edited by K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring 1993.
- 119.- C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, and J. F. Scott, *Nature (London)* **374**, 627 (1995).
- 120.- S. Ikegami y I. Ueda, "Piezoelectricity in ceramics of ferroelectric bismuth compound with layer structure". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**[10], 1572-1577(1974).
- 121.- L. Korzunova . "Piezoelectric ceramics for high temperature transducers", *Ferroelectrics*, **134**, 175-180 (1992).
- 122.- B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Hoh, J. Lee and W. Jo, "Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", *Nature*, **401**, 682-684 (1999).
- 123.- Tze-Chiun Chen, Chai-Liang Thio and S.B. Desu, "Impedance spectroscopy of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics correlation with fatigue behavior", *J. Mater. Res.*, **12**[10], 2628-2637 (1997).
- 124.- Joseph I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, ( Plenum Press, New York and London, 1994).
- 125.- Andrzej Budkowski, Albert Prodan, Velibor Marinkovic, *Symetry Analisis of some Modulated Structures*, (Nakladem Uniwersytetu Jagiellonskiego, 1999).

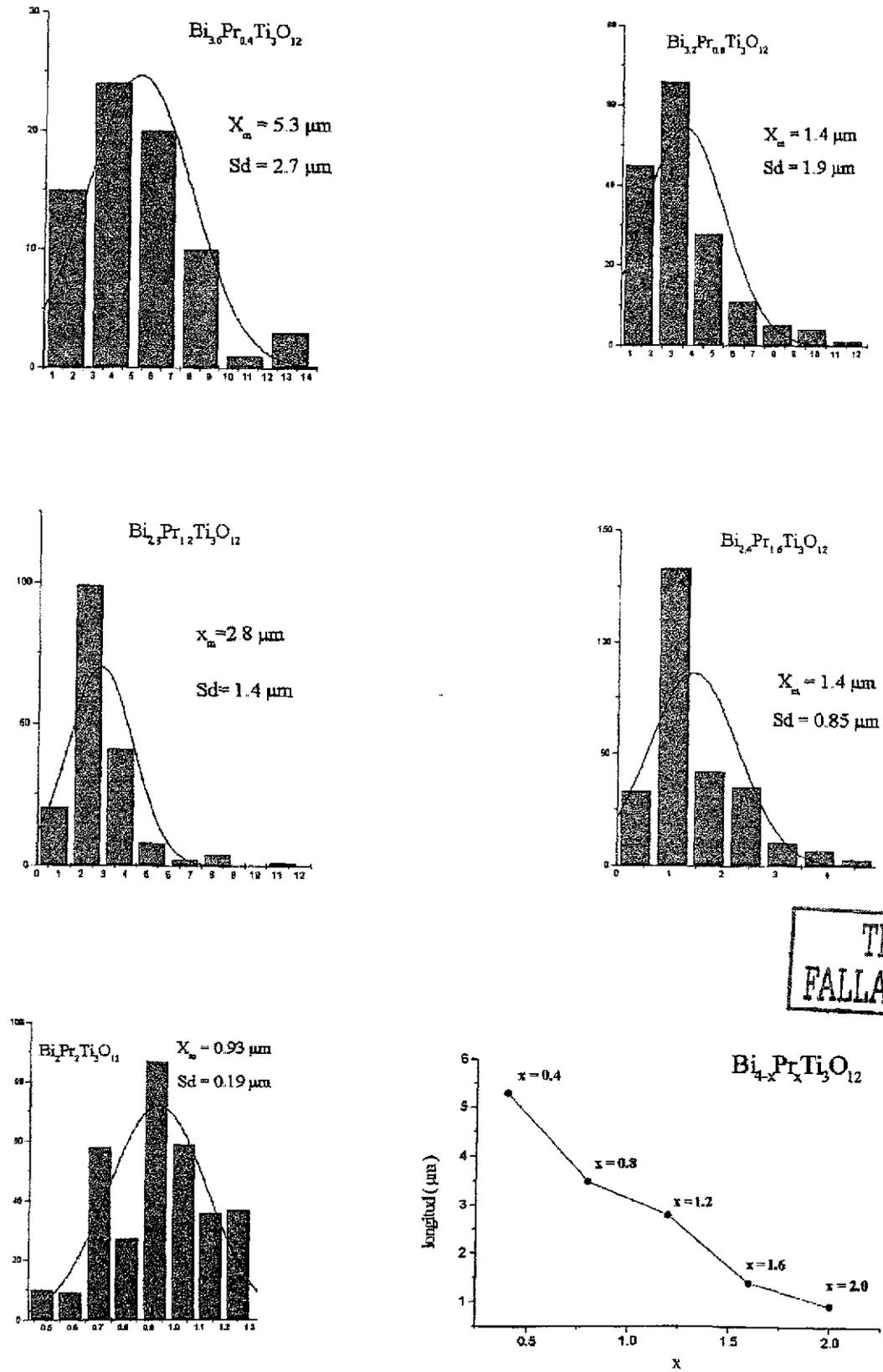
126.- J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, j. Van Landuyt, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink and H. Verweij, 3-D Vacancy Ordered Superstructures in "Homogeneous"  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

## APENDICE I

En la figura que se presenta en la siguiente página se muestran histogramas de las distribuciones de tamaño de grano para cada uno de los valores de  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$  utilizados al sintetizar los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . En cada uno de los histogramas se indica el tamaño de grano promedio  $X_m$  y la desviación cuadrática media  $S_d$ . Así mismo se presenta gráfica de tamaño de grano en función de  $x$ .

La longitud o tamaño que se consideró, fue el diámetro del grano esto es, la mayor de todas las longitudes. Para realizar el muestreo, no se contó siempre un mismo número de granos, sino que se seleccionó en cada una de las fotografías mostradas en las figuras 3.8a,b,c,d,e un área rectangular de 3cm por 5 cm y con el número de granos que resultara, se midieron las longitudes de cada grano que allí apareciera.

En el conjunto restante de compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}_x = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) se presentó el mismo comportamiento, esto es, el tamaño de grano disminuye al aumentar el valor de  $x$ .



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig A1.1 Distribuciones de tamaño de grano de los compuestos Bi<sub>4-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> para x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0

## APENDICE 2

En la siguiente secuencia de imágenes se presentan microfotografías obtenidas con el detector de corriente (SCM) para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y los valores  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . Estas imágenes de corriente corresponden, respectivamente, a las microfotografías de electrones retrodispersados mostradas en la figura 3.8a,b,c,d,e.

En ellas se observa cómo al aumentar el valor de  $x$  y por lo tanto, disminuir el tamaño de grano, el número de regiones brillantes aumenta. Esto hace ver que las cargas eléctricas encuentran buenas trayectorias de conducción a través de los granos pequeños y por los bordes de los granos grandes.



Fig A1. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8a para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

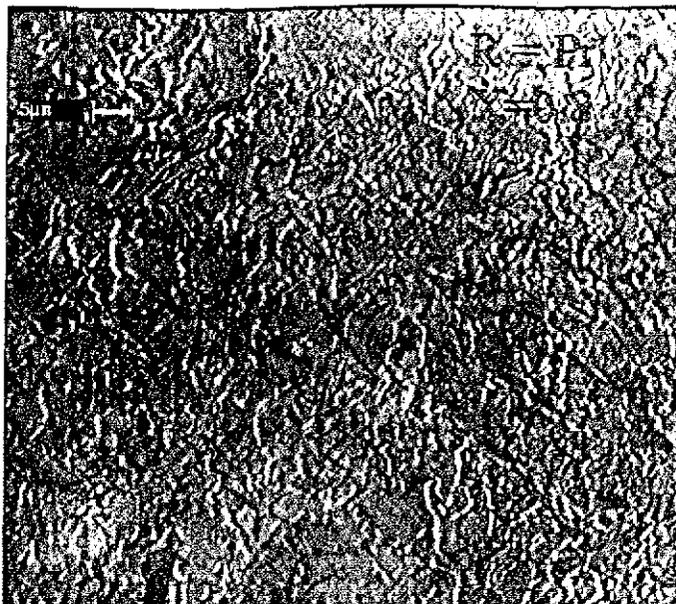


Fig A2 Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8b para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

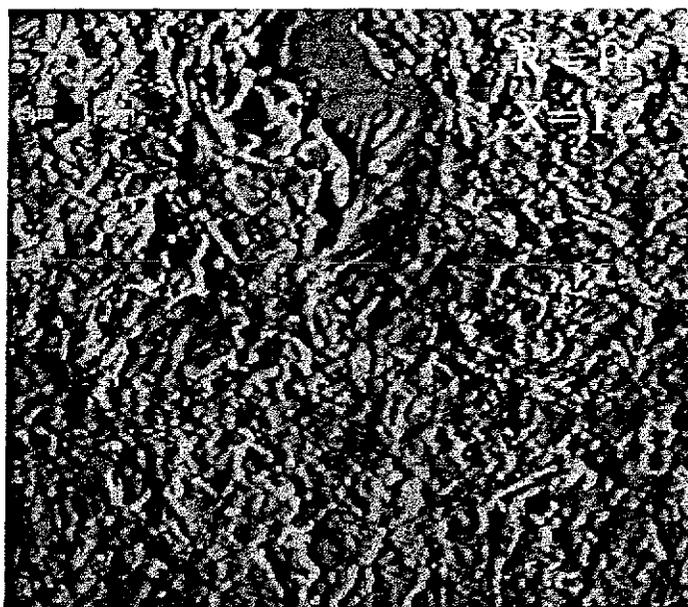


Fig A3. . Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8c para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

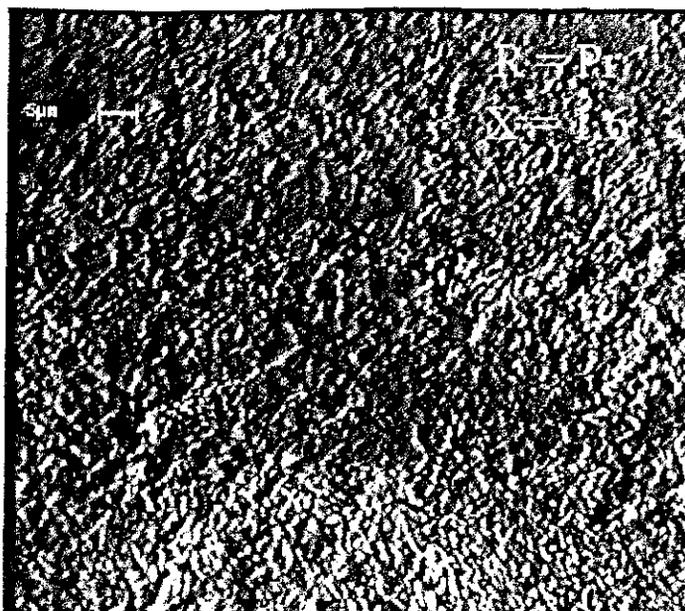


Fig A4. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8d para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

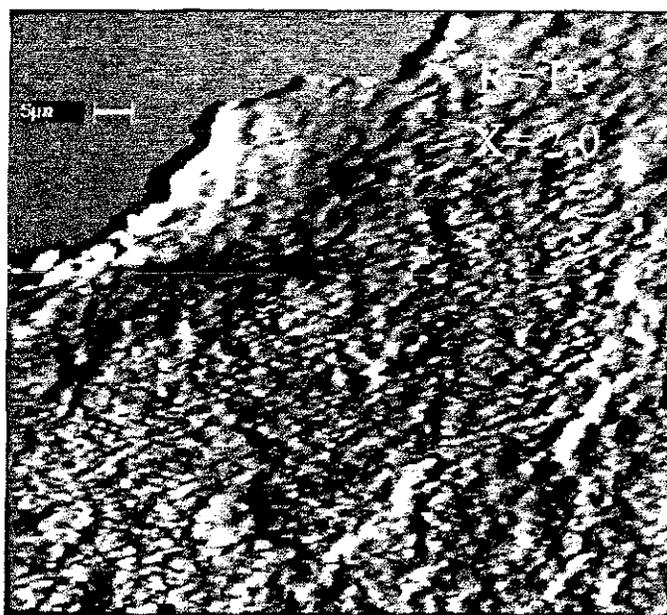


Fig A5. Microfotografía SC correspondiente a la figura 3.8e para muestra fracturada del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### APENDICE 3

Las siguientes imágenes presentan patrones de difracción con ejes de zona [001], [100] y [110] para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  calculados a partir de las posiciones atómicas reportadas en la referencia 81. Como se observa, los patrones simulado y experimental (figura 3.39) en la dirección [001] resultan idénticos. No sucede lo mismo con los correspondientes patrones en las direcciones [100] [010] y [110] pues en los patrones simulados aparecen una gran cantidad de reflexiones débiles que no aparecen en los patrones experimentales. Esto se produce a consecuencia del cambio de simetría en la celda unitaria de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  provocado por la sustitución de bismutos por iones de tierra rara.

En la modulación conmensurada propuesta por R.L. Withers y col. [referencia 81] los patrones de difracción de electrones con ejes de zona [100] y [010] resultan iguales.

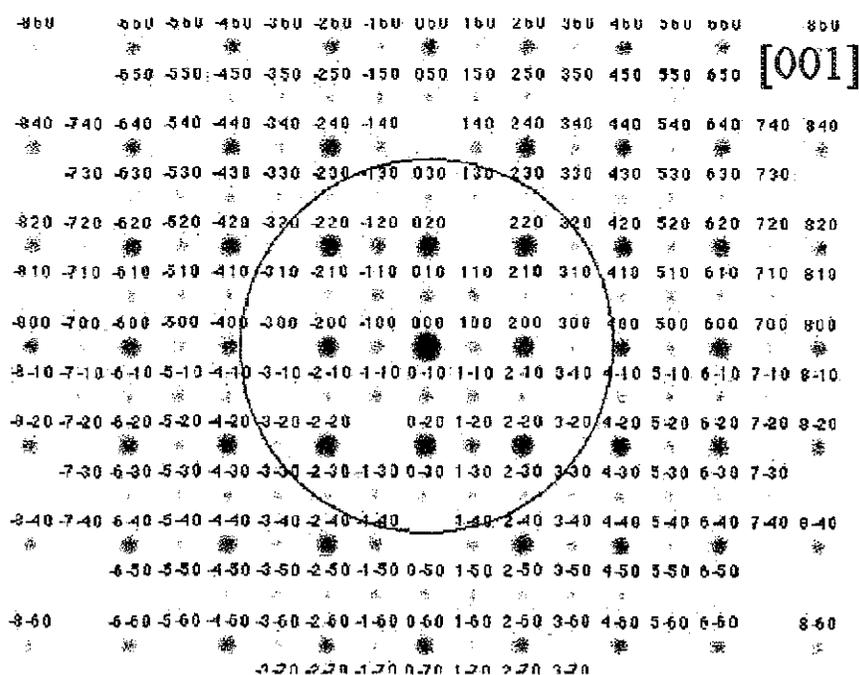


Fig A3.1 Patrón de difracción simulado en la dirección [001] para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

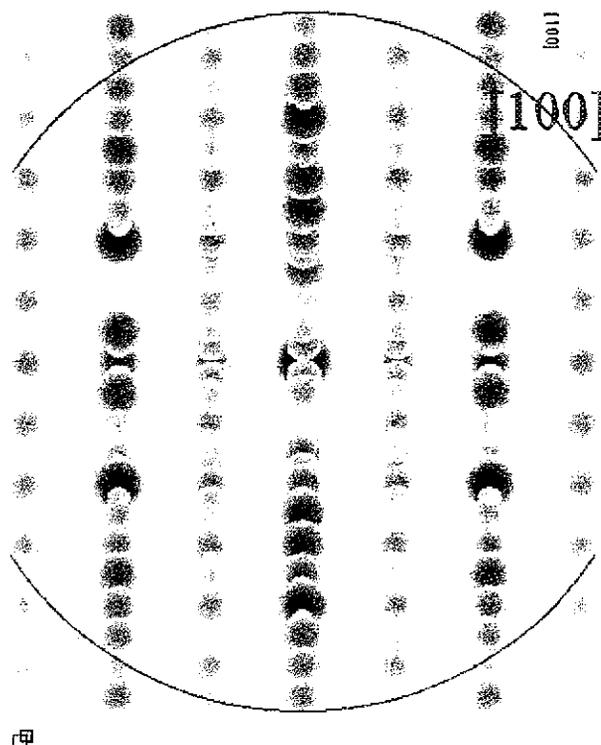


Fig A3.2 Patrón de difracción simulado en la dirección  $[100]$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

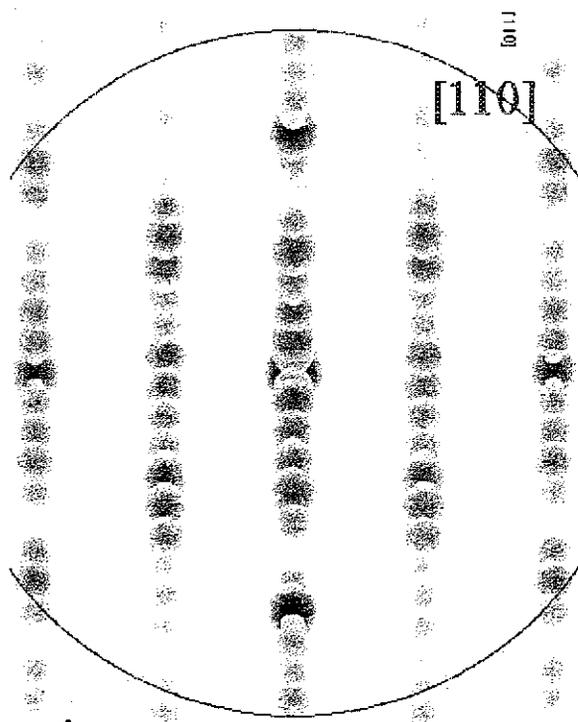


Fig A3.3. Patrón de difracción simulado en la dirección  $[110]$  para  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA OBTENIDA A PARTIR DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

### Trabajos publicados en revistas internacionales:

- 1.- J.L. Pineda Flores, E. Chavira and A. Huanosta-Tera, “ Ferroelectric characteristics in Aurivillius solid solutions:  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Ln= Gd, Dy ),  $0 < x < 0.8$ .”, *Physica C*, 364-365 (2001), 674-678
- 2.- José Luis Pineda-Flores., E. Chavira, J. Reyes Gasga, A. Huanosta-Tera and A.M. González, “ Síntesis and dielectric characteristics of the layered structure  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Rx = Pr, Nd, Gd, Dy )”.. Aceptado para publicación en *The Journal of the European Ceramic Society* el 19 de julio del 2002.
- 3 - J. Luis Pineda-Flores, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagran-Muniz and A. Huanosta-Tera, “Ferroparaelectric transitions in relaxor materials studied by a photoacoustic technique” *Applied Physics Letters*, Vol 79 No 8, Agosto del 2001.

### Memorias en Congresos.

- 1.- J.L. Pineda-Flores, E. Chavira, A. Huanosta “ Comportamiento dieléctrico del sistema  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ” International Materials Research Congress 1999, Cancún Q.R. del 29 de agosto al 2 de septiembre de 1999.
- 2.- J.L. Pineda-Flores, E. Chavira, A. Huanosta. “ Comportamiento dieléctrico del sistema  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .” International Materials Research Congress 1999, Cancún Q.R. del 29 de agosto al 2 de septiembre de 1999.
- 3.- J.L. Pineda-Flores, E. Chavira, A. Huanosta “ Relación entre la microestructura y el comportamiento de conductividad de los compuestos  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .”

International Materials Research Congress 2000, Cancún Q.R. del 27 al 31 de agosto del 2000.

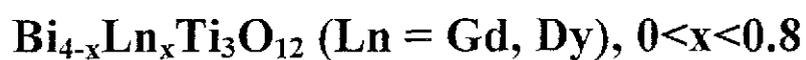
4.- J.L. Pineda-Flores, Rosalba Castañeda G., Alfonso Huanosta. "Dielectric Behavior of  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Studied by Impedance Spectroscopy and by a Photoacoustic Technique" VII International Conference on Advanced Materials ICAM 2001, Cancún Q.R. del 26 al 30 de agosto del 2001.

5 - Alfonso Huanosta-Tera, J.L. Pineda F., A.M. González, J. De Frutos, R. Castañeda-Guzmán. "Preparation and characterization of  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (R=Pr, Nd, Gd, Dy) layered electroceramics". 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity, Madrid, España del 3 al 7 de septiembre del 2001

6.- J.L. Pineda-Flores, José Reyes G., A. Huanosta. "ED and HRTEM study of  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ " VI International Congress on Electron Microscopy, Veracruz, Ver. Del 7 al 11 de octubre del 2001

## Artículo número 1

**Ferroelectric characteristics in Aurivillius solid solutions:**



**J.L. Pineda-Flores, E. Chavira, A. Huanosta-Tera**

*Physica C*, 364-365(2001) 674-677.



ELSEVIER

Physica C 364-365 (2001) 674-677

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

# Ferroelectric characteristics in Aurivillius solid solutions: $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Gd, Dy), $0 < x < 0.8$

J.L. Pineda-Flores, E. Chavira \*, A. Huanosta-Tera

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A.P. 70-360, 04510 Mexico, D.F., Mexico*

### Abstract

Using an impedance technique we measured the electrical properties in  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Ln = Gd, Dy), with  $0 < x < 1$ , Aurivillius solid solutions. These systems show ferroelectric behavior for small values of  $x$  and become relaxor for large values of  $x$  ( $x > 0.2$ ). We present results of the electric susceptibility vs. frequency and also vs. temperature. For the dysprosium solid solution (from  $x = 0.4$  to  $0.8$ , above  $550^\circ\text{C}$ ) we observed important changes in the activation energy as a function of temperature. The impedance measurements were done from room temperature to  $850^\circ\text{C}$ . The solid-solution samples for  $x$  values up to 1 were prepared by the solid-solution reaction method. Characterization of the samples by X-ray powder diffraction technique indicate that the single phase has an orthorhombic unit cell. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Synthesis; X-ray diffraction; Impedance method; Ferroelectrics

We report some dielectric characteristics of the synthesized polycrystals  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Ln = Gd, Dy),  $0 \leq x \leq 0.8$ , belongs to the well-known Aurivillius family generally described as perovskite-like  $(\text{Bi}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  slabs regularly interleaved with  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers [1], where  $n = 1, \dots, 5$  and  $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ , etc. These systems are part of a broader study [2] which is in progress. These compounds are good candidates for capacitors and actuators since they are lead-free materials, making them environmentally friendly. The rare-earth atoms are incorporated in the perovskite structure and randomly distributed in those Bi sites lying at cubic-octahedral sites [3].

As expected the synthesis resulted in a set of layered orthorhombic crystalline structures, corroborated from X-ray diffraction data (Fig. 1). Impedance measurements were performed in order to obtain the temperature dependence of resistivity. Runs were made on coin-shaped pellets of 13 mm in diameter, ~1 mm thick, sintered at  $1000^\circ\text{C}$  for 19 h in a free-atmosphere electric furnace. Gold blocking electrodes were used to get the electrical response from the samples, the final arrangement being electrode/sample/electrode, and it was placed in a vertical furnace attached to Pt wires. Constant temperature experiments were made from  $300^\circ\text{C}$  up to  $850^\circ\text{C}$ , using  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  steps. A thermocouple was placed close to the sample to monitor the temperature. Data were collected using an HP4192A impedance analyzer controlled by a PC computer.

Experimental information was displayed in the impedance plane, where it was distributed in two

\* Corresponding author. Tel.: +52-5-622-4629; fax: +52-5-616-1251.

E-mail address: chavira@servidor.unam.mx (E. Chavira).

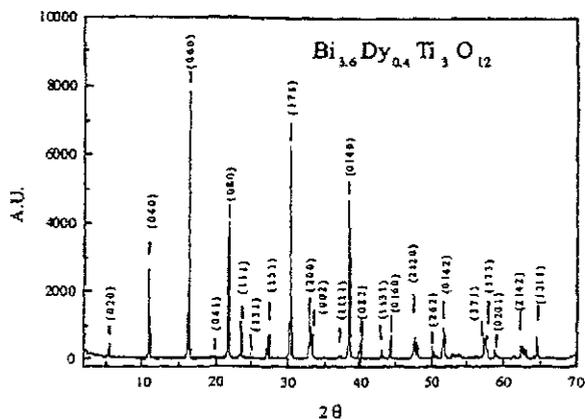


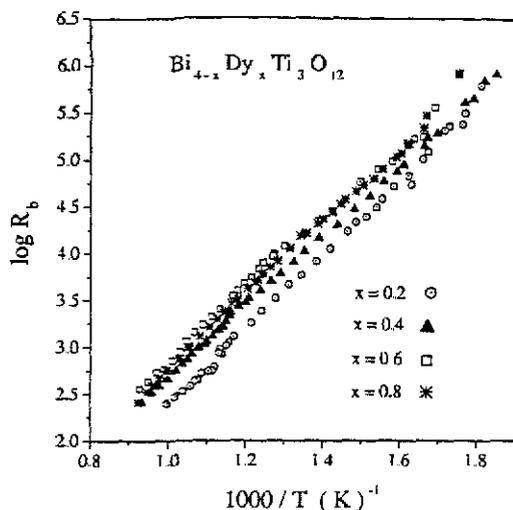
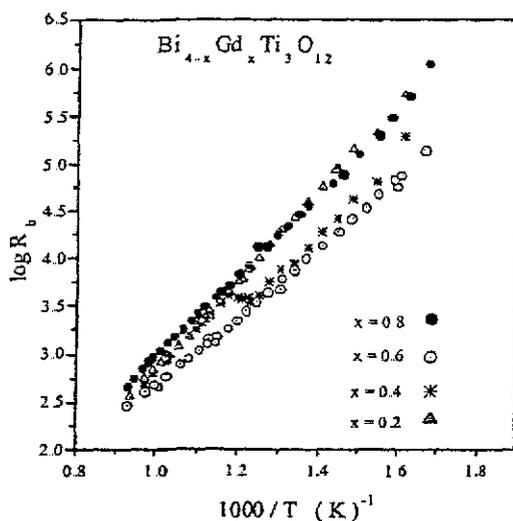
Fig. 1. Diffractogram of the orthorhombic cell.

superimposed semicircles. As known, equivalent circuits can describe semicircular curves on the impedance plane, which usually involves  $R$  and  $C$  discrete elements. We have proposed a equivalent circuit given by

$$Z^* = [(1/R_1) + j\omega C_1]^{-1} + [(1/R_2) + j\omega C_2]^{-1}$$

where  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$ , and  $C_2$  are the important resistance ( $R$ ) and using capacitance ( $C$ ) parameters to be determined, the sub-index refer to the first and second semicircle from the origin of coordinates. The calculated values of  $C_1$  and  $C_2$  reveal that they originate in the bulk and grain boundaries of the samples. This conclusion follows from the criteria stated in Ref. [4]:  $C$  of the order of pF describes bulk electrical behavior, while  $C$  of the order of nF is an appropriate value for grain boundary phenomena.

Once all  $R_1$  values were calculated, the temperature dependence of bulk resistivity was obtained, as shown in Figs. 2 and 3, where a linear behavior is observed. However, in some cases, for example in  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , a well-defined slope change can be appreciated, which was identified later with the transition temperature. The behavior of the compounds  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  with  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  indicates that conductivity tends to decrease with increase of the rare-earth content in the composition. The activation energies for elec-

Fig. 2. Temperature dependence of the bulk resistivity  $R_b$  for samples with Dy content.Fig. 3. Temperature dependence of the bulk resistivity  $R_b$  for samples with Gd content.

tric conduction of all compounds are given in Table 1.

Results for dielectric characteristics as a function of frequency and temperature are presented in terms of the real part  $\chi'$  of the electric susceptibility ( $\chi^* = \chi' + j\chi''$ ). Here,  $\chi'$  is given by

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Table 1  
 $E_{a1}$  at  $T$  below 550°C and  $E_{a2}$  at  $T$  above 550°C

$\text{Ln}_x$	$E_{a1}$ ( $\pm 0.01$ eV)	$E_{a2}$ ( $\pm 0.01$ eV)	$T_c$ (°C)
$Gd_x$			
0.2	0.87	0.89	618
0.4	0.76	0.69	584
0.6	0.68	0.64	514
0.8	0.81	0.81	470*
$Dy_x$			
0.2	0.72	0.69	604
0.4	0.65	0.81	588
0.6	0.62	0.79	540
0.8	0.60	0.81	462

$$\chi'(\omega) = g/\epsilon_0[\omega Z''[1 + (Z'/Z'')^2] - 1$$

where  $g$  is a geometrical factor and  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm.

In Figs. 4 and 5, we display the log–log behavior of  $\chi'$ , at selected temperatures as a function of frequency. Note that, as temperature is increased the corresponding curves follow an orderly tendency of settling one above another, this trend breaking down at the transition temperature  $T_c$ . The  $T_c$  values show a composition dependence such that as  $x$  grows become more and more difficult to determine  $T_c$ . As known classical ferroelectrics follow the Curie–Weiss law, while a

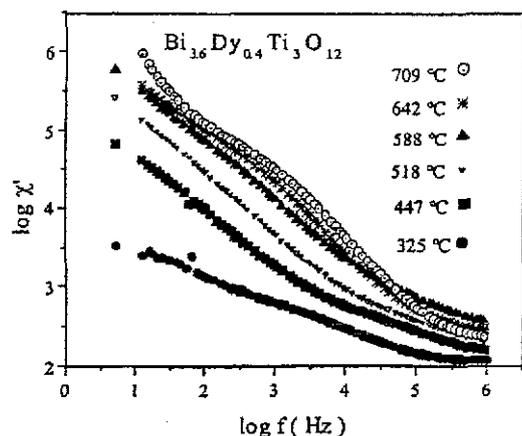


Fig. 4. Frequency dependence of  $\chi'$  plotted at selected temperatures for  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

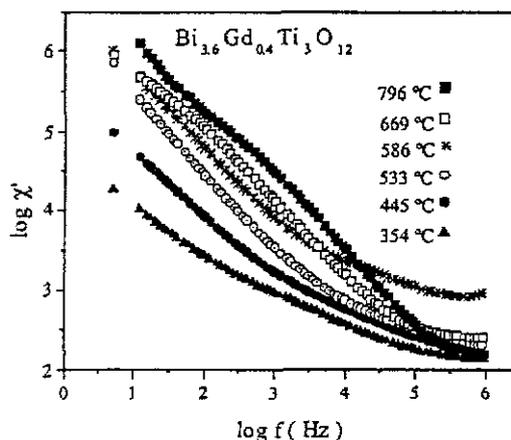


Fig. 5. Frequency dependence of  $\chi'$  plotted at selected temperatures for  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

relaxors deviate from it [5]. For every synthesized compound, we have worked out the real part of permittivity,  $\epsilon'_b$ , as a function of temperature.

In Fig. 6 a typical of  $1/\epsilon'_b$  vs.  $T$  (K) is observed. Above  $T_c$ , for small  $x$  values, the resultant curves show a close Curie–Weiss behavior, exhibiting strong deviations for the highest ones. This is a relaxor characteristic. So, the transition from ferroelectrics to relaxor was evidently accomplished by composition change. This means, that a relaxor

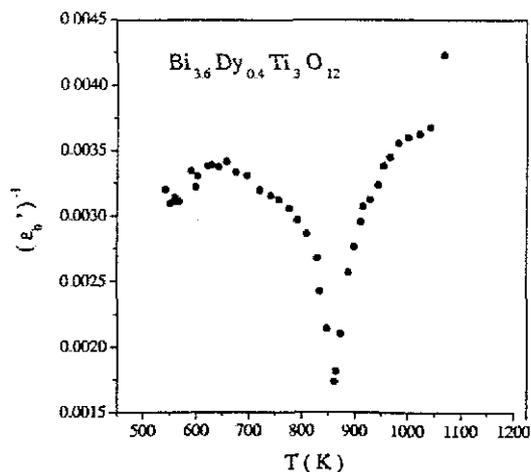


Fig. 6. Typical behavior of the reciprocal of bulk permittivity as a function of temperature.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

effect is favored in the compounds prepared as the amount of homovalent substitution is increased.

In conclusion, with a composition change in the solid solution, we obtained a ferroelectric to relaxor transition.

#### Acknowledgements

The authors thank L. Baños and C. Vazquez for technical help, and also Prof. M. De Llano for critical reading of the manuscript. E.C. thanks

DGAPA-IN106600 and CONACyT 33630-E, and J.L.P. thanks SUPERA-ANUIES.

#### References

- [1] E.C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 166.
- [2] J.L. Pineda, E. Chavira, J. Reyes Gasga, A. Huanosta-Tera, A.M. González, *J. European Ceram. Soc.*, submitted for publication.
- [3] E.C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 665.
- [4] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132.
- [5] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76 (1987) 241.

**Artículo Número 2**

**Ferroparaelectric transitions in relaxor materials studied  
by a photoacoustic technique.**

**J. Luis Pineda-Flores, R. Castañeda-Guzmán, M.  
Villagran-Muniz and Alfonso Huanosta-Tera.**

*Applied Physics Letters, Volume 79, Number 8, 20 August 2001.*

# Ferroparaelectric transitions in relaxor materials studied by a photoacoustic technique

J. Luis Pineda Flores

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360 México D.F. 04510, Mexico*

R. Castañeda-Guzmán<sup>a)</sup> and M. Villagran-Muniz

*Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, C.P. 04510, Mexico D.F., Mexico*

Alfonso Huanosta-Tera

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360 México, D.F. 04510, Mexico*

(Received 27 March 2001; accepted for publication 24 June 2001)

Photoacoustic experiments were carried out in two ceramic compounds to present a promising way to study relaxor materials. This technique has been shown to have some advantages in the investigation of phase transitions in a variety of materials. We use the temperature-dependent data of both dielectric and photoacoustic responses from the ceramic compound  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , with  $\text{R}_x = \text{Pr}$ ,  $x = 0$  and 1.6, to illustrate this work. We establish definitely that  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is a relaxor. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1394950]

As ferroelectric properties are related to dielectric, acoustic, and optical parameters, in this work we use a photoacoustic technique to follow ferroparaelectric transitions in relaxor ferroelectric materials. Generation of sound by using modulated light or laser pulses, when it is absorbed by the sample, is what is known as the photoacoustic effect. So, in photoacoustic experiments relevant information is obtained by analyzing the acoustic signal excited by the laser pulse, in our case, on the surface of the material under study.

The laser beam induces a pressure wave, which is detected outwardly as an acoustic wave by using a piezoelectric transducer. The temporal profile of the acoustic pressure depends particularly on the spatial properties and characteristics of the microscopic region where the ultrasonic wave interacts with the material. This means that any change in the lattice should be shown by a change in the photoacoustic signal emerging from the physical system. This is important particularly for those cases where crystalline changes caused by temperature variations must be monitored. Therefore, this technique has been successfully used to study phase transitions.<sup>1-3</sup>

Different opinions exist<sup>4</sup> about ceramic  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , namely, is it a ferroelectric material or is it a relaxor?

One of the objectives of this study is to clarify this controversy, another is to show some advantages in using this technique to investigate relaxor materials in particular.

For this purpose we will compare the temperature dependence of dielectric data from  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x = \text{Pr}$ ,  $x = 0$  and 1.6, and data from photoacoustic experiments performed on the same sample. Incidentally, these materials are members of the so-called *Aurivillius* family built up by perovskite-like  $\text{M}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  slabs sandwiched by fluorite-

like  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  layers,  $n = 1-5$ , where M and B are ions with suitable chemical valence and ionic radii.<sup>5</sup>

Sample preparation was by the conventional solid-state process, full details will be given elsewhere.<sup>6</sup> In the experiments reported here, disk-shaped, 13-mm-diam, and 1-mm-thick samples of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , sintered at 1000 °C for 19 h, were used. The composition was controlled by x-ray powder diffraction techniques. To perform the photoacoustic measurements, a Nd:YAG laser (Continuum, model Surelite I) at 10 Hz, with a pulse width of 7 ns, was used and the transducer was PZT with 240 kHz resonance frequency. The laser beam was expanded and collimated with a pair of glass lenses and focused onto the sample in a 2 mm spot. More information about the experimental setup can be found in Ref. 1.

Heating experiments were carried out in normal laboratory conditions from 300 to 900 °C, using a well-controlled electrical tubular furnace. The analyzed measurements are the result of averaging at least 200 photoacoustic signals for a given temperature.

Dielectric data as a function of temperature are used to determine the ferroelectric transition temperature  $T_c$ . Data studied here come from compounds which are members of a wide set of compounds ( $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x = \text{Pr}$ , Gd, Nd, Dy, and  $x < 2$ ) synthesized to study their dielectric characteristics by impedance spectroscopy methods. Following the temperature dependence of the dielectric constants we have found<sup>6</sup> a well-defined  $T_c$  for various prepared materials. We found that parameter  $x$  determines the ferroelectric behavior of the resultant compounds; low rare-earth concentrations ( $x < 0.8$ ) favor properly formed ferroelectrics, which produce sharp permittivity peaks at true transition temperatures, but large concentrations ( $x > 0.8$ ) favor the occurrence of relaxor materials, whose permittivity curves do not exhibit sharp peaks.

Dielectric data presented in Figs. 1 and 2, open circles,

<sup>a)</sup>Electronic mail: castanr@aleph.cinstrum.unam.mx

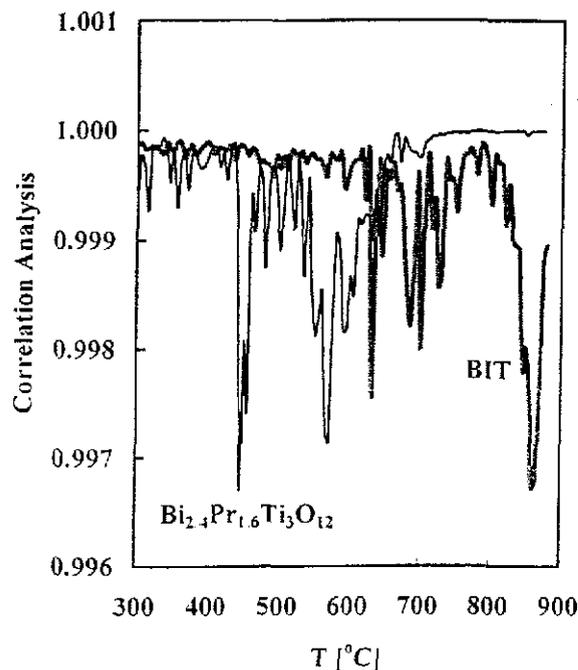


FIG. 3. Temperature dependence of the successive correlation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

The lack of a successful phase transition is understandable because the microstructure is actually considered as made up of ferroelectric microregions, which possess different transition Curie temperatures. This explains not only the presence of peaks distributed over a wide range of temperatures but also the coincidence of various peaks.

In terms of the polar microregions, we can explain the correlation curves as follows. The existing microregions undergo switching between different orientation states in the material, affecting the compressibility and, consequently, the acoustic wave traveling in the compound. This gives rise to a set of different PA ( $t, T_i$ ) signals, whose correlations have a dramatic effect on the correlation curve, which cannot behave regularly. In other words, the presence of dynamical disorder on a nanoscale strongly affects successive PA ( $t, T_i$ ) functions and, consequently, their correlation and its stability, Fig. 3, and for this reason the curves are not smooth. So, we consider both  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , and  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , as relaxor materials.

The presence of numerous dispersion peaks in the acoustic response of a relaxor must be linked with the probability for groups of nanopolar regions to reach their own  $T_c$ . Then, materials under the influence of dynamic behavior of polar nanodomains have an associated temperature-dependent acoustic signal on a curve with several peaks. Consequently, the continuous curve for  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , shown in Fig. 1, describes a relaxor. In conclusion, the results in this work allow us to establish definitely that  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pr}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  are relaxors.

Then, the temperature dependence of the correlation between successive events of the interaction of a modulated laser beam with a crystalline lattice has proved to be a powerful method to detect fundamental structural changes in the evolution of any relaxor material under study.

Thus, the photoacoustic technique may represent an advantageous alternative to follow complex phase transitions such as those having a heterogeneous nature. Particularly, the technique produces a well-defined signal at the transformation interval, opening the possibility of more direct interpretation of relaxor behavior. It is also important that one of the advantages with this technique is that special sample preparation is not required.

This work was supported by CONACyT, Supera-Anuies, and DGAPA (IN 110998). The authors thank Dr. Neil Bruce for revision of the manuscript and Pedro Mexia Hernández and Carlos Flores Morales for technical support.

- <sup>1</sup>R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, and J. M. Saniger Blesa, O. Pérez-Martínez, Appl. Phys. Lett. 73, 623 (1998).
- <sup>2</sup>R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, and J. M. Saniger Blesa, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 38, 439 (1999).
- <sup>3</sup>R. Castañeda-Guzmán, S. J. Pérez-Ruiz, M. Villagrán Muniz, and J. M. Saniger Blesa, Anal. Sci. 17, 122 (2001).
- <sup>4</sup>E. C. Subbarao, Phys. Rev. 122, 804 (1961).
- <sup>5</sup>J. L. Hutchingson and C. N. R. Rao, Proc. R. Soc. London, Ser. A 355, 301 (1977).
- <sup>6</sup>J. L. Pineda, F. E. Chavira, J. P. Reyes-Gasca, A. P. Huanosta Tera, and M. González, J. European Ceram. Soc. (to be published).
- <sup>7</sup>T.-X. Kim and H. M. Jang, Appl. Phys. Lett. 77, 3824 (2000).
- <sup>8</sup>G. A. Smolenskii, J. Phys. Soc. Jpn. 28, 26 (1970).
- <sup>9</sup>L. E. Cross, Ferroelectrics 76, 241 (1987).
- <sup>10</sup>Z.-R. Liu and B.-L. Gu, Phys. Rev. B 62, 1 (2000).
- <sup>11</sup>R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa, S. J. Pérez-Ruiz, and O. Pérez-Martínez, Appl. Phys. Lett. 77, 3087 (2000).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### Artículo Número 3

**Synthesis and dielectric characteristics of the layered  
structure  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ).**

**José L. Pineda-Flores, E. Chavira, J. Reyes-Gasga, A.M.  
González, A. Huanosta-Tera.**

**Journal of the European Ceramic Society, Recibido el 3 de abril del 2002; aceptado  
para publicación el 30 de junio del 2002.**



Journal of the European Ceramic Society □ (□□□□) □-□

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

# Synthesis and dielectric characteristics of the layered structure Bi<sub>4-x</sub>R<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (R<sub>x</sub> = Pr, Nd, Gd, Dy)

José L. Pineda-Flores<sup>a,\*</sup>, E. Chavira<sup>a</sup>, J. Reyes-Gasga<sup>b</sup>,  
A.M. González<sup>c</sup>, A. Huanosta-Tera<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, 04510 México, DF, Mexico

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México, DF, Mexico

<sup>c</sup>EUIT Telecomunicación, Univ. Politécnica de Madrid, Ctra. Valencia km 7, 28031, Madrid, Spain

Received 3 April 2002; received in revised form 20 June 2002; accepted 30 June 2002

## Abstract

Four Aurivillius type systems with generic formula Bi<sub>4-x</sub>R<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, where R<sub>x</sub> = Pr, Nd, Gd, and Dy, have been synthesised to investigate the physical effects of R<sub>x</sub> on the host lattice Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Particularly we report here the crystallographic characteristics, as measured by X-ray, and the dielectric properties of the resulting compounds. The layered orthorhombic structures show variations of the a/b distortion comparable with that of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Impedance spectroscopy is used to display the electrical response over a wide temperature range, from room temperature up to 850 °C. The conductivity diminishes as the size of R<sub>x</sub> grows; activation energies are reported. The rare earth concentration determines the ferroelectric characteristics of the compounds: for small x, they behave as typical ferroelectrics, but all of them tend to become relaxors when x grows. The structure seems to favour the appearance of ferroelectricity when the atomic size of the rare earth diminishes. <p>SEM reveals microscopic composition fluctuations in all samples. Using the specimens as if they were the detectors of the electron microscope, we have determined the type of charge carrier involved in the conductivity phenomena

© 2002 Published by Elsevier Science Ltd.

**Keywords:** Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; Dielectric properties; Ferroelectric properties; Layered structures; Relaxors

## 1. Introduction

Attention to Aurivillius phases, which constitute a wide family of layered compounds, has increased because of their potential use in electrooptic devices. They are generically described as M<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, where both M and B are ions with suitable chemical valence and ionic radii, as for example M = Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> or rare-earth elements, B = Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, or Ga<sup>3+</sup>. Most of the synthesised compounds show ferroelectric properties, many with high transition temperature and reasonable degrees of spontaneous polarisation.<sup>1</sup> It is also accepted that a large number of ferroelectric compounds of the Aurivillius phases are displacive, whose perturbations can be referred to a high symmetry parent structure, I4/mmm, with a<sub>p</sub> = b<sub>p</sub> ≈ 3.85 Å, p for perovskite.<sup>2,3</sup>

A series of compositions, Bi<sub>4-x</sub>R<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, where R<sub>x</sub> represents a rare earth, has been prepared. These compounds belong to the Aurivillius type, so the structures of interest comprise perovskite-like M<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> slabs regularly interleaved with Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers, where n = 1, 2, ..., 5. Bismuth layered compounds have high fatigue resistance,<sup>4</sup> which make them suitable as candidates to support multiple switching charge cycles to full polarisation, as is required in information storage applications.

It is considered that the prepared phases result from the introduction of R<sub>x</sub> in the ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> lattice, with the R<sub>x</sub> ions randomly distributed on the Bi sites, which lie at the cube-octahedral sites of the perovskite structure.<sup>5,6</sup> Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, also written<sup>7</sup> (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup>, has orthorhombic symmetry (a = 5.448 Å, c = 32.815 Å and a/b = 1.007 at 25 °C), with a layer structure of oxygen octahedra; it has a Curie temperature of 675 °C.<sup>8</sup> Based on its electrical-optical behaviour Cummins and Cross<sup>9</sup> claim that the true point symmetry of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> is m, i.e., monoclinic rather than

\* Corresponding author.

E-mail address: jlpineda@ya.oo.yahoo.com.mx (J.L. Pineda-Flores).

orthorhombic, with its spontaneous polarisation vector laying on the monoclinic  $a$ - $c$  plane at an angle of less than  $5^\circ$  from the plane of the crystal sheets. Rae, et al.,<sup>10</sup> have described the structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , at room temperature, as a commensurate modulation of an  $Fmmm$  parent structure derived from an idealized  $I4/mmm$  structure. Despite this view,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is usually considered<sup>11</sup> to have a polar orthorhombic structure, space group  $B2cb$ , with  $a = 5.448$ ,  $b = 5.410$ ,  $c = 32.815$  Å. This last view is comparable with that of Subbarao.<sup>8</sup>

In  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  the polarisation component along  $a$  and  $c$  axis may be reversed independently through  $180^\circ$ , which means that the optical indicatrix may be rotated in various ways in the  $a$ - $c$  plane.<sup>12</sup> This characteristic is particularly useful in memory and display devices, and in modulators.<sup>9</sup>

Looking for the possibility to modify such physical properties as the ferroelectric Curie point and/or the conductive characteristics of the host lattice, we selected Pr, Nd, Gd, and Dy for  $R_x$ . The choice takes care of cationic radii in such a way that the twelve-coordination requisite is satisfied. In the structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , the replacement of Bi by Pr, Nd, Gd, or Dy preserves the electroneutrality of the system without any additional compensation charge mechanism.

In reviewing dielectric properties of ferroelectric materials, a common procedure is to analyse the electrical response of a well-sintered compound under an ac field. We have used the impedance spectroscopy technique to describe the dielectric behaviour of such sintered samples. An equivalent circuit, which approximately describes the electrical response of the ceramic system, has been proposed.

Four formalisms<sup>13</sup> can be used in this type of search: impedance ( $Z^*$ ), admittance [ $Y^* = (Z^*)^{-1}$ ], relative permittivity [ $\epsilon^* = (\omega C_0 Z^*)^{-1}$ ], and the electric modulus [ $M = (\epsilon^*)^{-1}$ ]. We have combined these to get the required information.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation

The synthesis of the studied compounds was performed by using normal solid state reaction of the constituent oxides. The  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  samples were prepared by mixing with acetone, in an agate mortar,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (Strem Chemicals 99.99% purity), and the appropriate rare earth oxide ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) 99.9% purity from CERAC.

In terms of  $x$ , a listing of the prepared compositions is presented in Table 1.

The oxide mixtures were fired at  $900^\circ\text{C}$  for 19 h in Pt covered crucibles. After that, samples were finely milled and refired at  $1050^\circ\text{C}$  for 22 h. Using a Siemens D500 diffractometer with  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  radiation, X-ray powder

Table 1

$R_x$	X ( $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )				
Pr	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Nd	0.4	0.8	1.2	1.6	
Gd	0.2	0.4	0.6	0.8	
Dy	0.2	0.4	0.6	0.8	

diffraction experiments were carried out at each step. Dehydrated NaCl was added as the internal standard to determine the lattice parameters

One of the difficulties with certain ferroelectric materials is a tendency to form pyrochlore-type rather than perovskite-type structures, resulting in lower permittivity values. We have found that the pyrochlore structure is formed around  $800^\circ\text{C}$ , while perovskite-type structures are formed between  $1000$  and  $1100^\circ\text{C}$ . The appropriate thermal treatment was then adopted to suppress the parasitic pyrochlore phase.

### 2.2. Dielectric measurements

Powder materials were cold pressed (50 MPa) into pellets of 13 mm in diameter and approximately 1 mm thick; they were sintered at  $1000^\circ\text{C}$  for 19 h in an ambient atmosphere. Pellets were crack-free. Gold blocking electrodes were attached on the opposite faces of the sintered disc-shaped pellets. The resulting sandwich-like structure was connected with gold strips to platinum wires and placed inside a vertical furnace. Experiments were performed in air atmosphere. The ac measurement instrumentation comprises a Hewlett Packard HP4192A impedance analyser controlled by a PC microcomputer. Constant temperature experiments were carried out in a carefully controlled electric furnace from room temperature up to  $850^\circ\text{C}$ . A chromel/alumel thermocouple was placed 5 mm away from the sample in order to obtain an accurate sample temperature. The specimens were maintained for 1 h, at least, at each temperature before taking measurements. Routine scans involved a frequency range of 5 Hz to 13 MHz, and 94 measurements distributed over the full experimental frequency range. The applied root mean squared voltage was 1 V in each case. Measurements were made at both rising and falling temperature, with  $20$ – $25^\circ\text{C}$  steps, reduced close to the transition temperature. Results do not show hysteresis. Therefore, we present here only those data for increasing temperatures.

## 3. Results

### 3.1. X-ray data and sintering microstructure

Fig. 1a shows the X-ray powder diffraction diagram from the studied compounds at the selected composition

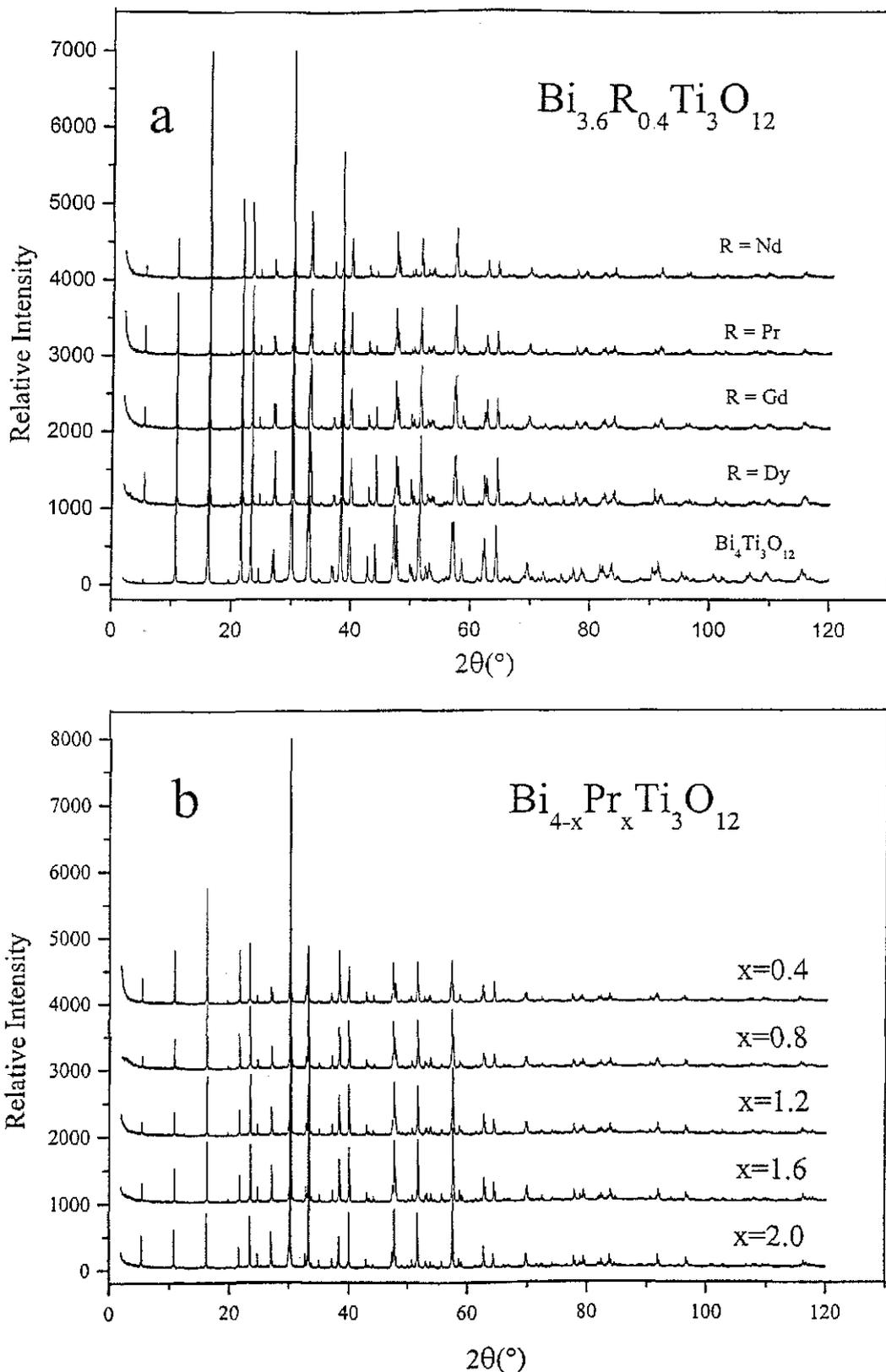


Fig 1. (a) Powder X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_{3.6}\text{R}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  for R = Gd, Nd, Pr, Dy; pattern for  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is shown as reference; (b) powder X-ray diffraction pattern  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  with x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 and 2.0.

57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112

$x=0.4$ , in there we have included diffraction data for  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Fig. 1b exhibits the diffraction characteristics of the solid solution  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , for  $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ . Calculus of interplanar spacing corresponding to each peak of X-ray powder patterns was performed automatically, using the DIFRACT-AT V 3.2 program (Socabin-95). As the incorporated rare

earth does not modify the scattering of X-ray of the host lattice, the diffraction patterns were indexed on a base-centered orthorhombic structure. All diffraction data processed confirm the existence of an orthorhombic cell. Diffraction patterns were compared particularly with that of  $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , reported in reference.<sup>14</sup> The composition dependence of the lattice parameters is

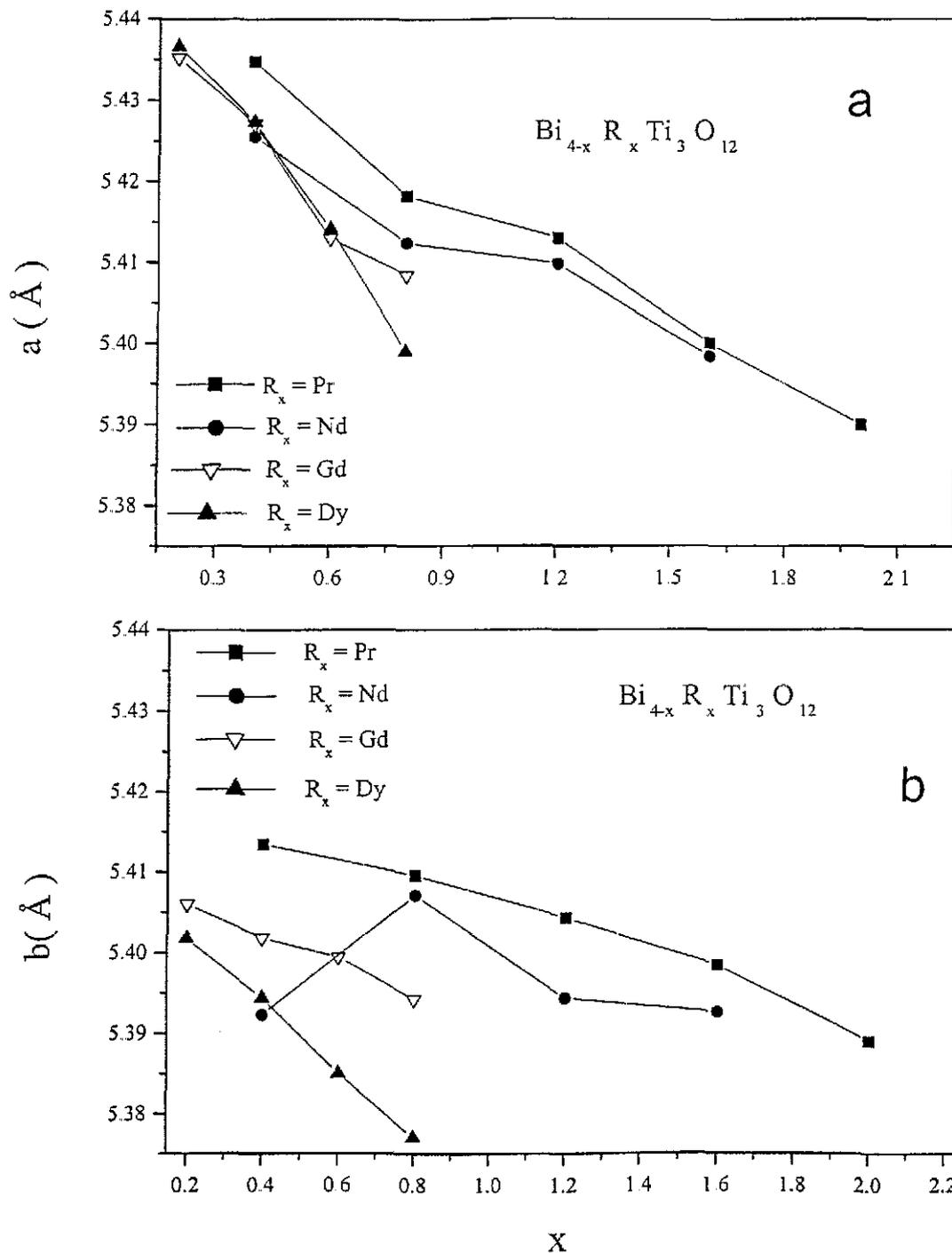


Fig. 2. Lattice parameters of  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ ) as a function of  $x$ : (a)  $a$  lattice parameter, (b)  $b$  lattice parameter, (c)  $c$  lattice parameter.

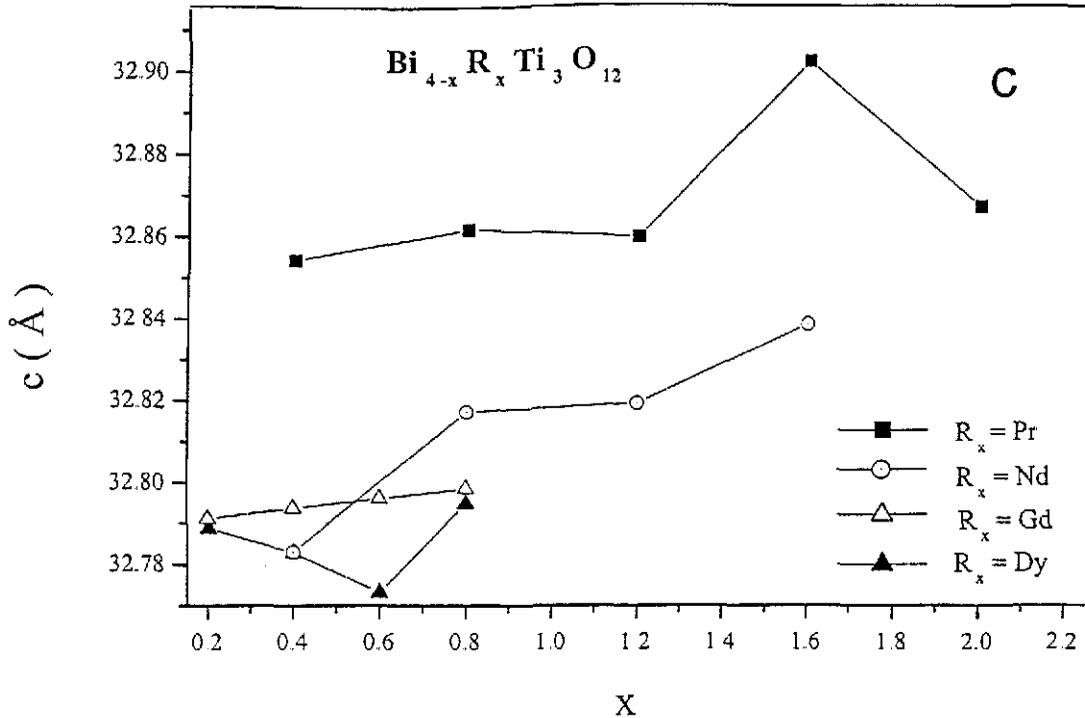


Fig 2 (continued)

presented in Fig. 2a-c. The parameters *a* and *b* diminish as *x* grows. Variation of both *a* and *b* keep the orthorhombic distortion, *a/b* = 1.007, very close to that of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, as given by Subbarao.<sup>8</sup> At the composition *x* = 0.8, for Nd, the *b* parameter undergoes a sudden and currently unexplained expansion.

Using backscattered and secondary electrons in a scanning electron microscope (Cambridge-Leica Stereoscan 440) we have obtained topographical characteristics of fractured samples, a typical microphotograph being shown in Fig. 3, which corresponds to Bi<sub>3.6</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

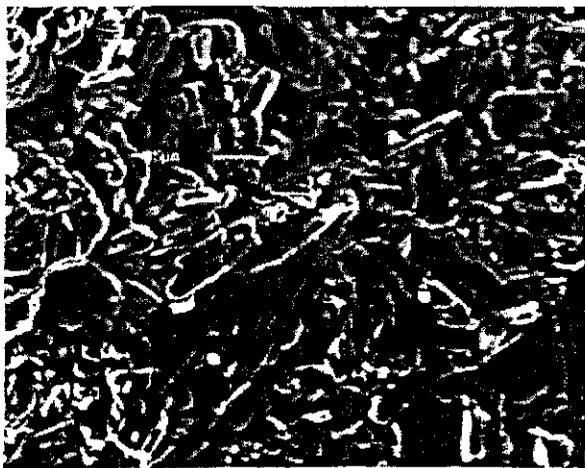


Fig 3. Secondary electrons microphotograph for a fractured sample of Bi<sub>3.6</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

From microphotographs we can observe that the densification of the sintered pellets is poor

We point out that the smaller the *x* value is, the more inhomogeneous is the resulting grain size distribution. For the smallest *x* values (*x* = 0.2, 0.4), there are many large grains (~25 μm) and between them, there is a large number of grains exhibiting a wide distribution of smaller sizes (as seen in the secondary electrons microphotograph Fig. 3). When *x* increases the largest grains tend to disappear and the grain size tend to become homogeneous (~1 μm). An estimate of how the grain size is changing is given by the quotient

$$s_x = \frac{N_x}{N_0}$$

where *N*<sub>0</sub> is the number of grains per unit area at the smallest *x* value, and *N*<sub>*x*</sub> the correspondent number of grains at the different *x* values. *s*<sub>*x*</sub> increases more and more while *x* grows. Consequently the grain boundary density increases.

Electron probe microanalysis was also performed in the electron microscope on polished samples; the results reveal a non-homogeneous rare earth atomic distribution in the analysed regions. Samples were polished mechanically using alumina powder down to 0.05 μm. In large grains, the R<sub>*x*</sub> concentration is depleted towards their edges, while in the smaller grains the composition gradient is difficult to determine. Microanalysis performed at different places randomly chosen over the

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1 samples under analysis did not reveal the presence of the  
 2 starting materials. The structure of grains in the micro-  
 3 photographs suggested the layered characteristics of the  
 4 synthesised compounds (Fig. 3).

5  
 6 **3.2. Impedance characteristics**

7  
 8 There are many reported electrical characterizations  
 9 of crystalline materials in which the temperature depen-  
 10 dence of conductivity is obtained from impedance plots.  
 11 Therefore, we first analyse the electrical response of the  
 12 studied samples via impedance curves.

13 At low temperatures, most of the obtained impedance  
 14 curves from the four compounds,  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  
 15  $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, and Dy}$ , exhibit a frequency dependent  
 16 response distributed on two deformed circular arcs.

17 We present typical impedance curves at selected tem-  
 18 peratures for  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in Fig.4.

19 Various equivalent circuits were put forward to simu-  
 20 late the experimental response. These are based on the  
 21 expected physical behaviour within the ferroelectric sys-  
 22 tem and take into account the shape of the individual  
 23 impedance curves. To start, we suggest an equivalent  
 24 circuit comprised of two parallel RC loops, connected in  
 25 series. This gives rise to a similar impedance curve as in  
 26 the experimental case. All R and C are discrete elements.

57 The used equivalent circuit is also shown in Fig. 4. The  
 58 impedance is given by  $Z^* = [(1/R_1) + j\omega C_1]^{-1} + [(1/R_2) + j\omega C_2]^{-1}$ , where  $\omega = 2\pi f$  is the angular frequency.

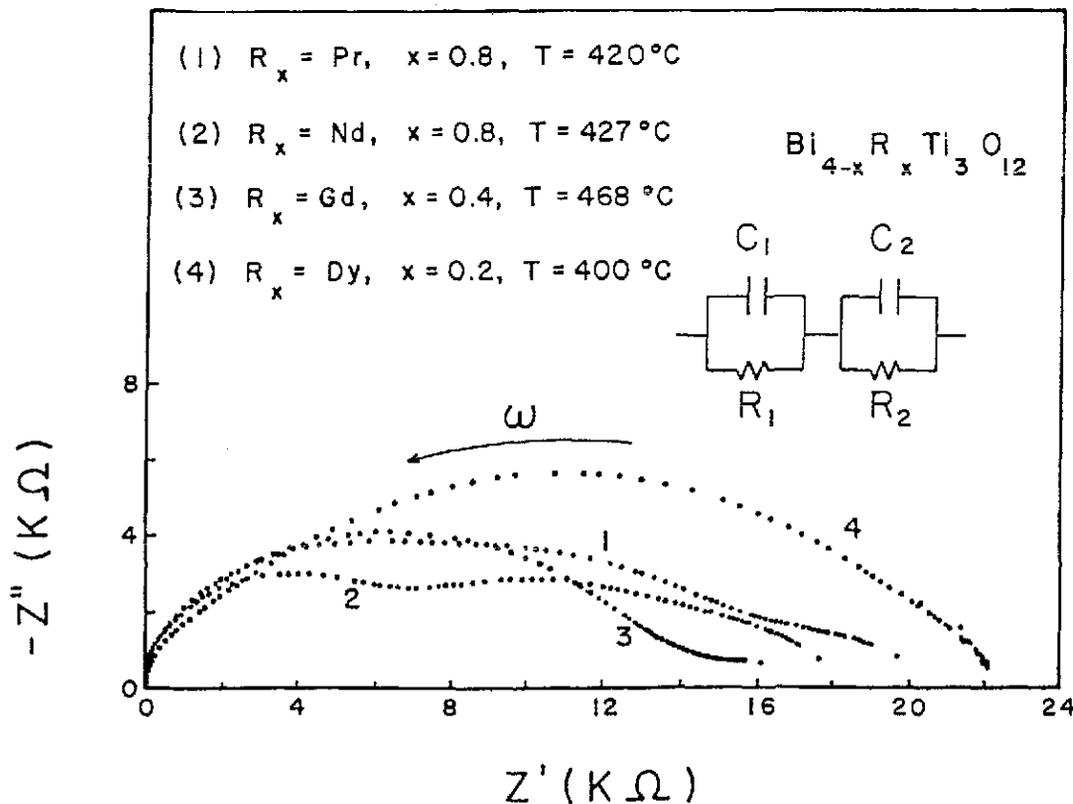
59  
 60 Parameters  $R_1, R_2, C_1, C_2$  were calculated from the  
 61 impedance curves, both by direct calculation and by  
 62 using the NLLS-fitting routine by Boukamp.<sup>15</sup> Results  
 63 for both calculation methods show good agreement.

64 Next, it is convenient to assign the frequency disper-  
 65 sion data to the physical response of the different  
 66 regions in the sample. This was discerned by using the  
 67 impedance representation.

68 Those arcs at high frequencies have been assigned to  
 69 the bulk response, because the associated capacitance  
 70 values ( $C_1$ ) are in the order of  $10^{-12}$  F.  $C_1$  values were  
 71 calculated from the maximum condition  $2\pi f_{\text{max}}RC = 1$ ,  
 72 where  $f_{\text{max}}$  is the frequency associated to the maximum  
 73 on the arc. The low frequency arc describes grain  
 74 boundary processes where the capacitance,  $C_2$ , has  
 75 values in the order of  $10^{-9}$  F.<sup>16</sup>

76  
 77 **3.3. Grain and grain boundary conductivity**

78  
 79 Bulk and grain boundary conductivity, given by  $\sigma_b = g/R_1$   
 80 and  $\sigma_{gb} = g/R_2$ , respectively, were plotted in an Arrhe-  
 81 nius scheme, where g is a geometrical factor given by the  
 82 quotient thickness of sample and area of one electrode.



55 Fig. 4. Typical impedance curves for  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd}$  and  $\text{Dy}$ ) Curves were selected for selected temperatures. The equivalent  
 56 circuit is shown as well.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100  
 101  
 102  
 103  
 104  
 105  
 106  
 107  
 108  
 109  
 110  
 111  
 112

In general, for each  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}_x = \text{Pr, Nd, Gd, Dy}$ , studied compound, neither  $\sigma_b$  nor  $\sigma_{gb}$  follows a linear  $\log_{10}(\sigma_b, \sigma_{gb})$  vs.  $1000/T$  plot.

In Fig. 5 we have selected the full family of curves for  $\text{R}_x = \text{Pr}$ , to show the typical trend of the bulk conductivity of the four prepared solid solutions;  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . We have included also the temperature dependence of conductivity for the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  composition; as shown, the host lattice  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  exhibits higher conductivity.

To summarise, the smaller the  $x$ -value, the higher the conductivity, for every compound studied. This behaviour may become important to obtain piezoelectric ceramics by means of a polarisation process.

The temperature dependence of the bulk conductivity shows the ferroelectric-paraelectric phase transformation, which was corroborated latter, by exhibiting a slight slope change in the Arrhenius curve. The activation energies ( $E_a$ ) were determined by fitting each curve

$\log_{10}(\sigma_b)$  vs.  $1000/T$ , with the equation  $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ , where  $k$  is the Boltzmann constant and  $\sigma_0$  a pre-exponential factor. The associated activation energies come from two temperature regions, below and above  $550^\circ\text{C}$ . In Table 2 we show all activation energies, described by  $E_{a1}$ , and  $E_{a2}$  at the low and high temperature intervals, respectively.

We made electron microscope images by charge collection; it was performed through scanning electron microscopy (SEM), whose main characteristic is that the specimen itself is used as the detector. Observations were made on fractured and mechanically polished samples (no chemically attacked) previously tested for conductivity. Electron bombardment of the material will produce an increase of the number of mobile charge carriers, that is because the incident electron beam can transfer enough energy to the sample to promote electrons from the valence band to the conduction band. It

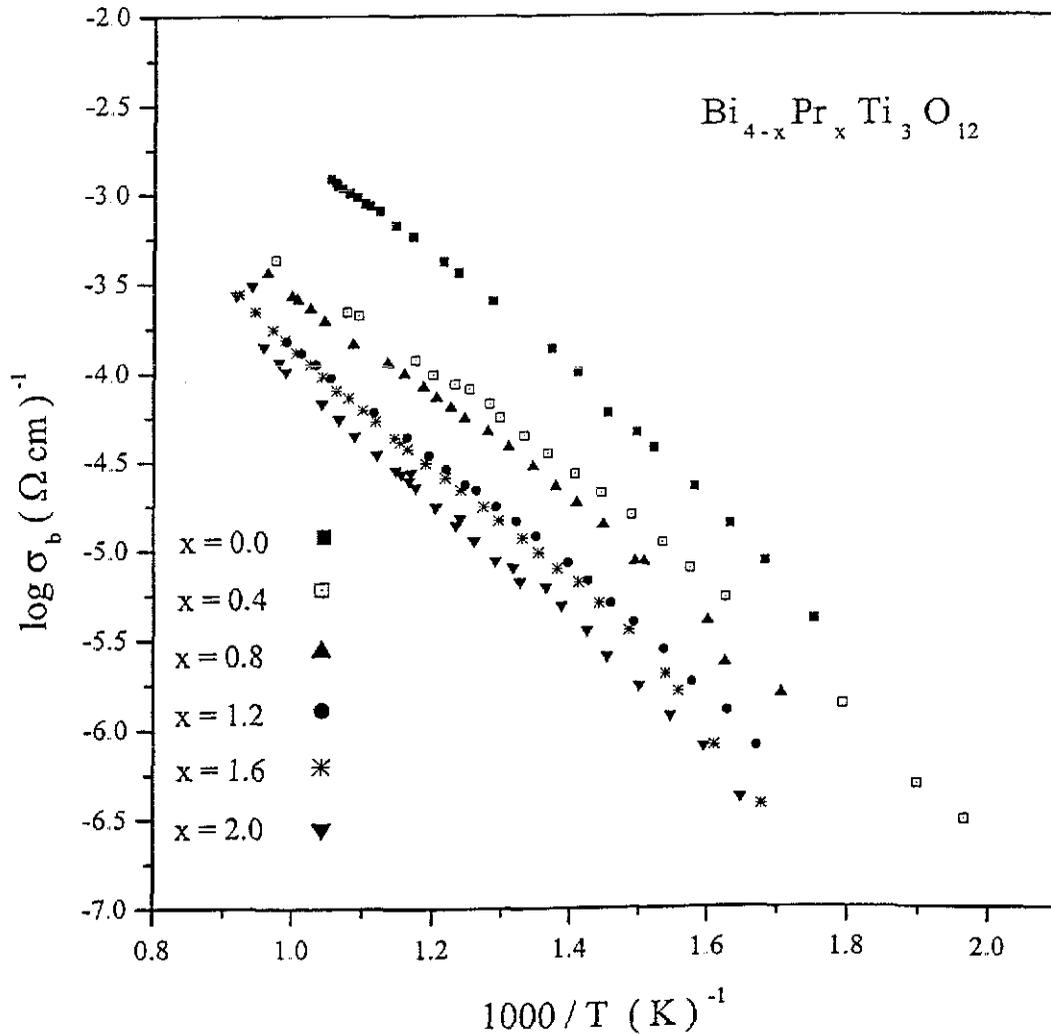


Fig. 5. Arrhenius plot family for  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ ).

Table 2

$\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$E_{a1} (\pm 0.01 \text{ eV})$ $T$ below 550 °C	$E_{a2} (\pm 0.01 \text{ eV})$ $T$ above 550 °C	$T_c$ (°C)	$\epsilon'_b$
<i>R = Nd</i>				
$x = 0.4$	0.69	0.55	521	452
$x = 0.8$	0.75	0.63	458	390
$x = 1.2$	0.75	1.06	395 *	
$x = 1.6$	0.76	0.88	340 *	
<i>R = Pr</i>				
$x = 0.4$	0.70	0.55	518	566
$x = 0.8$	0.66	0.58	482	512
$x = 1.2$	0.71	0.62	431 *	
$x = 1.6$	0.84	0.75	410 *	
$x = 2.0$	0.79	0.71	390 *	
<i>R = Gd</i>				
$x = 0.2$	0.87	0.89	618	1503
$x = 0.4$	0.76	0.69	584	1162
$x = 0.6$	0.68	0.64	514	314
$x = 0.8$	0.81	0.81	470 *	
<i>R = Dy</i>				
$x = 0.2$	0.72	0.69	604	752
$x = 0.4$	0.65	0.81	588	598
$x = 0.6$	0.62	0.79	540	428
$x = 0.8$	0.60	0.81	462	283

is observed that electrons are more easily generated at small grains, the reason may be that these contain more electrically active defects.

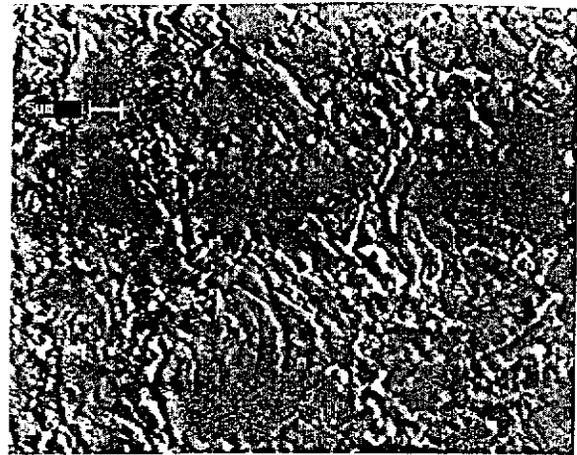
Thus, the obtained images reveal that electronic charge migration occurs mainly through small grains, because the microphotographs show bright contrast in those regions where electrons are present. In contrast, the surfaces of large grains exhibit poor brightness except at the edges. Dark regions are not active in electronic conduction. Using a polished sample, we show in Fig. 6a and b an example of specimen current meter image accompanied by their correspondent backscattering image.

Conductivity through grain boundaries behave as normally occurs in ceramic materials,  $\sigma_{gb}$  is more sensitive than  $\sigma_b$  to temperature changes. In Fig. 7, we show typical variation of  $\sigma_b$  and  $\sigma_{gb}$ , with temperature, for  $R_x = \text{Nd}$ , with  $x = 0.8$ . The grain boundary resistance seems to have very little effect on the total conductivity.

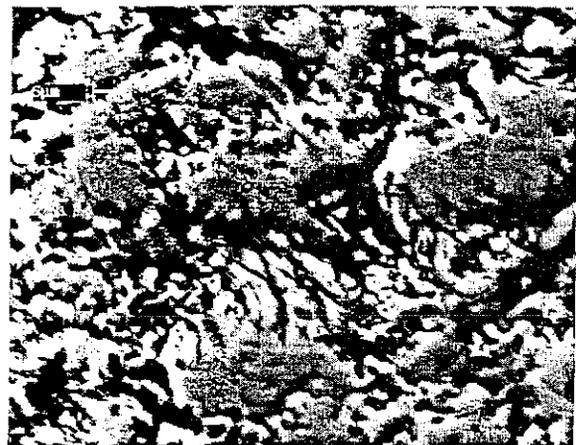
We propose that the total conductivity can be mainly ascribed to electronic conduction. Electrons are supplied by injection from the electrodes plus a contribution of electrons due to electronic defects. SEM images suggest that particularly small grains in the material supply mobile charge carriers.

### 3.4. Ferroelectric behaviour

Normally the anomalous behaviour of the temperature dependence of the bulk dielectric permittivity,  $\epsilon'_b$ , involves the ferroelectric-paraelectric transition phase exhibiting a maximum value. The condition  $\omega_{\text{max}}RC = 1$



(a)



(b)

Fig. 6. Scanning electron images on polished samples of  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (a) specimen current meter image, (b) backscattering image.

makes  $C_b$  virtually frequency independent, so we have obtained the bulk dielectric constant by  $\epsilon'_b = gC_b/\epsilon_0$ , where  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ .

Curves of  $\epsilon'_b$  against temperature shows the expected behaviour, as for a normal ferroelectric material, for the prepared  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , with  $R_x = \text{Gd}$  and  $\text{Dy}$ , except for  $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  composition. As can be seen in Fig. 8a and b the magnitude of the dielectric constant decreases with increasing  $R_x$  concentration. While the rare earth content increases in every studied compound, the Curie point decreases and  $T_c$  has values below 675 °C, which corresponds to  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Observation of Fig. 8a and b, confirms this assertion,  $T_c$  falls to 462 °C for  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ( $0.2 \leq x \leq 0.8$ ) and to 514 °C for  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.8$ ).

Further more, it is evident that in both cases the maximum of  $\epsilon'_b$  becomes broader as the ionic radius of  $R_x$  grows, making it difficult to determine  $T_c$ .

With  $R_x = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ , more serious difficulties arise. In fact, neither of the observed results in the compounds

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

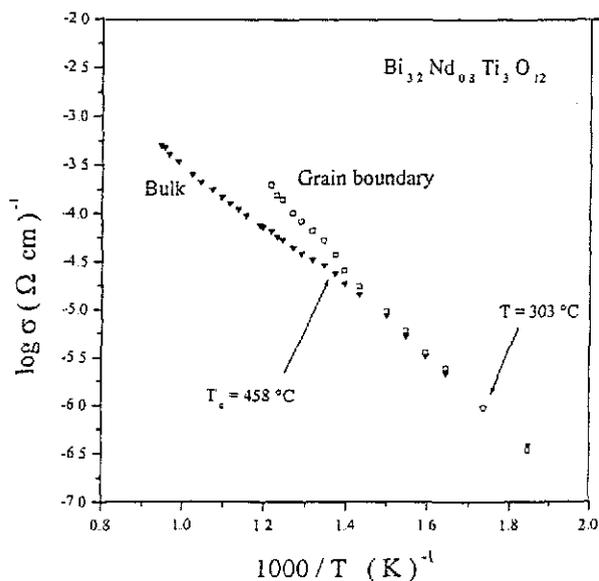


Fig 7. Typical variation of  $\sigma_b$  and  $\sigma_{gb}$  with temperature for  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Two temperatures are shown:  $T_c = 458\text{ }^\circ\text{C}$  the ferro-paraelectric transition temperature of the compound;  $303\text{ }^\circ\text{C}$  points out temperature for which, Arrhenius plot for bulk and grain boundary intersect

incorporating Pr or Nd, follow normal ferroelectric-paraelectric phase transitions

In these last cases only those compounds for  $x=0.4, 0.8$ , behave with acceptable reliability as to determine  $T_c$ . The others produce temperature dependent  $\epsilon'_b$  curves which exhibit a quite wide diffuse hill Table 2 gives the composition dependence of  $T_c$ . Attempting to solve this situation, we plotted the real part,  $\epsilon'(\omega)$ , of the frequency dependent permittivity,  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega)$ , as a function of temperature.

Using  $\epsilon'(\omega) = (g/\epsilon_0) \{ \omega Z'' [1 + (Z'/Z'')^2] \}^{-1}$ , where  $Z'$  and  $Z''$  are the real and imaginary parts of the impedance, we obtained curves of  $\epsilon'(\omega)$  against  $T$  at the selected frequencies 1, 10, 100, and 1000kHz. Curves similar to those shown in Fig. 8a and b were obtained, and  $T_c$  values determined whenever possible. Nevertheless, in most cases the calculated transition temperatures have considerable error associated to them, because the peak location depends on frequency. This is a characteristic of relaxor materials. In Fig. 9a and b, we show a couple of examples. Approximate  $T_c$  values found through this way were also included in Table 2. They are distinguished by a star

As is well known, for a normal ferroelectric material at temperatures above the transition point the variation of  $\epsilon'_b$  as a function of temperature may obey the Curie-Weiss law  $\epsilon'_b = K/(T-T_0)$ , where  $K$  is the Curie-Weiss constant, and  $T_0$  is a temperature to be determined. It is known that  $T_c > T_0$  for first order transitions.  $K$  can be determined by the slope of the curve  $(\epsilon'_b)^{-1}$  against  $T$ . All compounds were reviewed but only two of them produce results close to the Curie-Weiss law, namely  $\text{Bi}_{3.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  compositions. Nevertheless, we have to mention that even in these cases calculation of  $K$  has associated a considerable error in the correlation factor of the  $(\epsilon'_b)^{-1}$  against  $T$  plot. Failure of Curie-Weiss law in relaxor materials has been mentioned before.<sup>17</sup>

### 3.5. High temperature behaviour

As the temperature rises a third arc appears at the low frequency region on the impedance curves, this is linked with the electrical response from the electrode/sample region. A new parallel  $R_{el}C_{el}$  combination should be added in series with the above-proposed equivalent circuit.

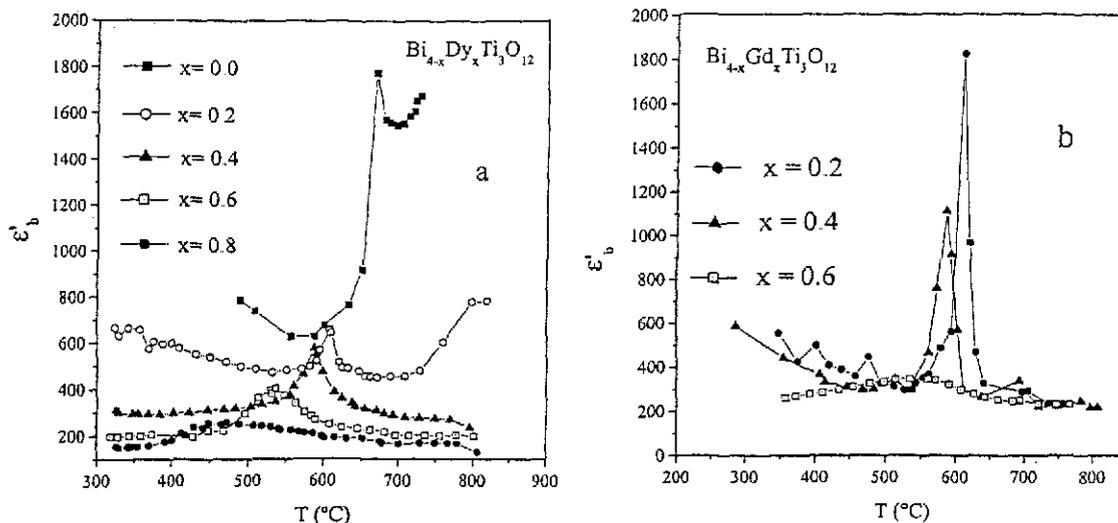


Fig. 8 Dielectric constant versus temperature (a)  $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ :  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  in both cases.

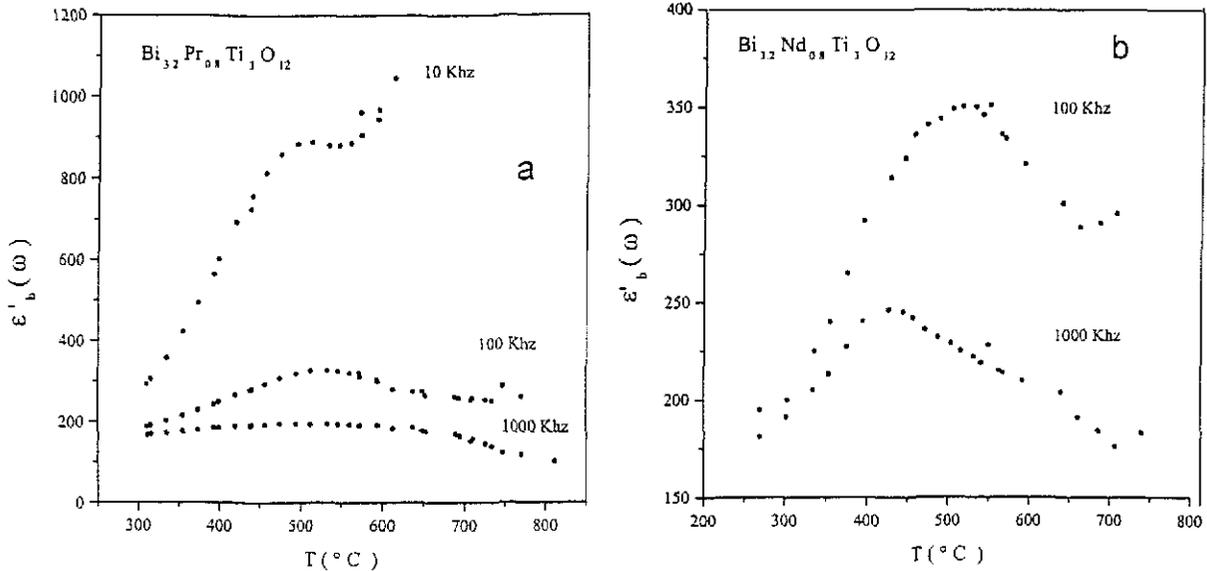


Fig. 9. Real part  $\epsilon'(\omega)$  of the permittivity versus temperature for selected frequencies (a)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Calculation of  $C_{el}$  ( $\cong 1.5 \mu\text{F}$ ) indicates that effectively the new arc comes from the sample-electrode interface.<sup>11</sup> Probably due to inhomogeneities at the electrode region,  $R_{el}$  is a small charge transfer resistance, but it has no special implications in the bulk ferroelectric behaviour.

Finally, at the highest temperatures and most low frequencies, a well-formed spike can be observed, Fig. 10, and a  $C_d$  element is added in series with the last circuit. Values in the order of  $100 \mu\text{F}$  for  $C_d$  were obtained using the approximation  $C_d = 1/(2\pi fZ'')$ ,  $Z''$  and  $f$  being at the spike. Such capacitance values are typical of electrical double layer phenomena, which are characteristic for ionic transport in ceramic materials.<sup>16</sup> However, ionic conductivity has a small contribution to the total conductivity, because at high temperatures there is not a pronounced slope change in the Arrhenius curves, which

means that the ionic component does not affect considerably the predominant electronic conductivity

At this stage impedance curves exhibit a strong deviation at the high frequency region, Fig. 10, a correction given by  $\omega L$  was used when necessary.  $L$  is an inductance associated with the connections between impedance analyser and sample.

4. Discussion

As already mentioned, all of the selected rare earths have atomic number close to that of the Bi atom and the scattering of X-rays is very similar to that one from  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  compound; the prepared samples produce diffraction patterns that correspond to the expected layered phases. All intense reflections show excellent matches with those in the literature. Besides, as in the case of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  compound, X-ray diffraction from the prepared samples seems to be insensitive to the monoclinic distortion, if it were present. Inclusion of rare earth atoms in the host lattice influence the grain size, which diminish as  $x$  grows, increasing the grain boundary density. This combination should be responsible for the decreasing behaviour in conductivity.

There is no clear relationship between  $E_{a1}$  and  $E_{a2}$ , they are even equal in some cases. It is difficult to say if deviations are in fact due to error calculations. If we assume an almost linear distribution at each individual Arrhenius curve, the activation energies are nearly constant, close to 0.7 eV. Besides, in this approach we can say that the required energy to activate charge carriers is not affected by incorporating the rare earth to the host lattice. That means; the role of the crystalline network may be physically insignificant.

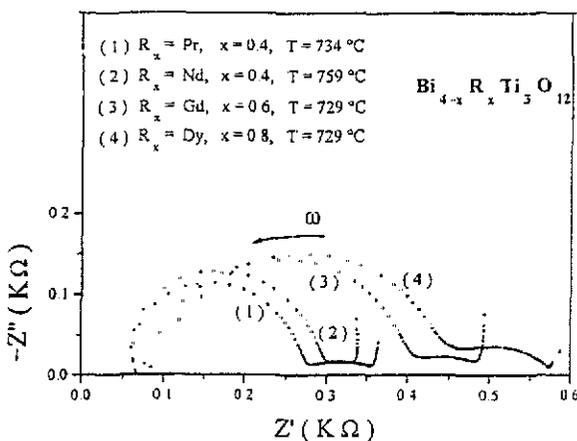


Fig. 10. Impedance curves at temperatures above 550 °C for  $R_x = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ . Is shown well-formed spikes

1 At low temperature, it is hard to believe that rare  
 2 earth or bismuth ions can migrate throughout the  
 3 structure, because their mobility is limited by the oxy-  
 4 gen octahedral barriers. Then, it is difficult to become  
 5 ions into charge carriers available to drift when an  
 6 electric field is applied. However, as mentioned before,  
 7 at relatively high temperatures an ionic component has  
 8 been identified by the electrode behaviour. If the fra-  
 9 meworks of the oxygen octahedra become oxygen  
 10 defective, as suggested in references,<sup>18,19</sup> then oxygen  
 11 ions constitute the best candidates to form the ionic  
 12 component.

13 This possibility can be reinforced because the shape of  
 14 the frequency dependence of conductivity suggests a  
 15 hoping mechanism, which could be expected for migra-  
 16 tion of oxygen ions. In Fig. 11, we show the corre-  
 17 sponding behaviour at selected temperatures. Unfor-  
 18 tunately bulk relaxation frequencies are difficult  
 19 to determine and activation energy for the impedance  
 20 relaxation cannot be found.

21 Every perovskite type ferroelectric, whose permittivity  
 22 curve, against  $T$ , does not present a sharp peak but  
 23 rather a diffuse hill, pertains to the class of relaxor  
 24 materials. One of the accepted models to explain that  
 25 behaviour was proposed by G.A. Smolenskii,<sup>20</sup> which is  
 26 essentially based on the existence of compositional het-  
 27 erogeneity. The microscopic composition fluctuations  
 28 induce the existence of polar micro regions in the mate-  
 29 rial,<sup>21,22</sup> which experience switching between a quite wide  
 30 variety of orientations, and whose consequence is that  
 31 the spontaneous polarisation is not suddenly lost at  $T_c$ .

32 Presumably the presence of a major amount of rare  
 33 earth in the host lattice favours largely the existence of  
 34 polar regions. The polar micro regions are dynamically

disordered by thermal motion until temperatures rela- 57  
 tively far below and above the transition temperature, 58  
 and this is why the relaxation spectra broaden in Fig 8a 59  
 and b 60

5. Conclusions 61

62 Introduction of the rare earth Pr, Nd, Gd, and Dy, in  
 63 the host lattice  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  produces layered compounds,  
 64 described by  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , where  $\text{R}_x$  represents the  
 65 rare earth, in this work they were synthesised and char-  
 66 acterised in its dielectric properties. They are disordered  
 67 perovskite-type materials. It was found here that the  
 68 presence of rare earth atoms in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  lattice  
 69 affects its ferroelectric characteristics, changing it to a  
 70 relaxor. The effect is more important as the concentra-  
 71 tion of  $\text{R}_x$  increases and the radii of the rare earth are  
 72 larger. The occurrence of relaxor behaviour in ferro-  
 73 electric ceramics is attributable to the presence of com-  
 74 positional heterogeneity in the material. Microscopic  
 75 compositional fluctuations were detected via micro-  
 76 analysis, performed by electron microscopy techniques.  
 77 Relatively large differences in composition were local-  
 78 ised more frequently on those regions rich in small  
 79 grain sizes. The bulk ferroelectric-relaxor behaviour was  
 80 modelled with reliable accuracy by a parallel  $R_1C_1$  loop  
 81

82 SEM images were used to evaluate conductivity phe-  
 83 nomena, as microphotographs exhibit the brightest con-  
 84 trast for small grain sizes, we conclude that they work in  
 85 conductivity as the principal path of charge carriers. 86

87 Evolution of conductivity properties was determined  
 88 as a function of rare earth concentration. For all cases,  
 89 conductivity tends to decrease when  $\text{R}_x$  grows. Elec-  
 90 trons are the main charge carriers. Further, the total  
 91 electronic conductivity was ascribed to a mix of injected  
 92 electrons from the electrodes plus electrons moving  
 93 through electronic defects originated by a charge com-  
 94 pensation mechanism preferentially located at small  
 95 particles. They both constitute the dominant factor on  
 96 the total conductivity. 97

98 Appropriate evaluation of dielectric properties was  
 99 carried out. The maximum of  $\epsilon''_b$  becomes broad as the  
 100 concentration of  $\text{R}_x$  is increased. Shift of the Curie  
 101 temperature as a function of frequency observed in  $\epsilon'(\omega)$   
 102 versus  $T$  plots indicates that most of the studied mate-  
 103 rials are relaxors ones. 104

105 However, more investigation should be made in order  
 106 to reach a better understanding of the microchemistry  
 107 and charge transport mechanisms involved. 108

Acknowledgements 109

110 The authors wish thank to Leticia Baños, J. Guz-  
 111 mán M. and Alberto G. Matías Martínez for technical  
 112

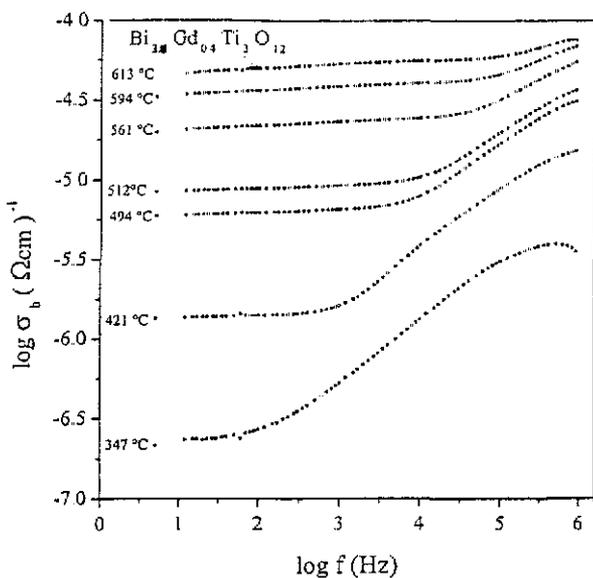


Fig. 11. Conductivity plots for  $\text{Bi}_{3.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  for several temperatures.



1 help. J.L.P. wishes thank to CONACYT the financial  
2 support.

### 3 4 5 References

- 6 1. Subbarao, E. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**, 166.
  - 7 2. Withers, R. L., Thompson, J. G. and Rae, A. D., *J. Solid State*  
8 *Chemistry*, 1991, **94**, 404-417
  - 9 3. Fritz, B. and Mercurio, J. P., *Journal of Alloys and Compounds*,  
10 1992, **188**, 27-35.
  - 11 4. Paz de Araujo, C. A., MacMillan, L. D., Cuchiaro, J. D., Scott,  
12 M. C. and Scott, J. F., *Nature*, 1995, **374**, 627.
  - 13 5. Wolfe, R. W. and Newnham, R. E. *J. Electrochem. Soc. Solid*  
14 *State Science*, 1969
  - 15 6. Rentschler, T., Karus, M., Wellm, A. and Reller, A., *Solid State*  
16 *Ionics*, 1996, **90**, 49-55
  - 17 7. Subbarao, E. C., *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**, 665.
  - 18 8. Subbarao, E. C., *Physical Review*, 1961, **122**(3), 804.
  - 19 9. Cummins, S. E. and Cross, L. E., *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**(5),  
20 2268
  - 21
  - 22
  - 23
  - 24
  - 25
  - 26
  - 27
  - 28
  - 29
  - 30
  - 31
  - 32
  - 33
  - 34
  - 35
  - 36
  - 37
  - 38
  - 39
  - 40
  - 41
  - 42
  - 43
  - 44
  - 45
  - 46
  - 47
  - 48
  - 49
  - 50
  - 51
  - 52
  - 53
  - 54
  - 55
  - 56
10. Rae, A. D., Thompson, J. G. and Withers, Willis, *Acta Crystallogr.*  
57 1990, **B46**, 474-487.
  - 58 11. Dorrian, J. F., Newnham, R. E. and Smith, D. K., *Ferroelectrics*,  
59 1971, **3**, 17-27.
  - 60 12. SBarad, Y. and Lettieri, J., *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(2)
  - 61 13. Hodge, I. M., Ingram, M. D. and West, A. R., *J. Electroanal*  
62 *Chem.*, 1976, **74**, 125.
  - 63 14. Nat. Bur. Stand. (US) Monog. 1984, **25**, 2139.
  - 64 15. Bernard A. Buokamp, "Equivalent Circuit (equiver pas)", Uni-  
65 versity of Twente Dept. Chemical Technology, Netherlands,  
66 1988.
  - 67 16. Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C. and West, A. R., *Adv. Mater.*,  
68 1990, **2**, 132.
  - 69 17. Smolenskii, G. A., *Ferroelectrics*, 1984, **53**, 129-135
  - 70 18. Shulman, H. S. and Testof, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(12),  
71 3124-3128
  - 72 19. Villegas, M., Moure, C. and Fernández, J. F., *Bol. Soc. Esp*  
73 *Ceram. Vidr.*, 1995, **34**(5-6), 316-321
  - 74 20. Smolenskii, G. A. *J. Phys. Soc. of Japan*, 1970, **28**(Suppl.), 26-30
  - 75 21. Eric Cross, L., *Ferroelectrics*, 1987, **76**, 241
  - 76 22. Kim, Tac-Yong and Jang, Hyun M., *Appl. Phys. Lett.*, 2000,  
77 77(23).
  - 78
  - 79
  - 80
  - 81
  - 82
  - 83
  - 84
  - 85
  - 86
  - 87
  - 88
  - 89
  - 90
  - 91
  - 92
  - 93
  - 94
  - 95
  - 96
  - 97
  - 98
  - 99
  - 100
  - 101
  - 102
  - 103
  - 104
  - 105
  - 106
  - 107
  - 108
  - 109
  - 110
  - 111
  - 112