



# **Síntesis y Caracterización del Titanato de Bismuto en Solución Sólida con Nd y La**

Candidato: Fís. Javier Arreguín Zavala

Tutor principal: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Tutor: Dr. José Gonzalo González Reyes

Tutor: Dr. Lauro Bucio Galindo



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.

## INDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>Capítulo I Introducción, Métodos de Síntesis y Estructura Cristalina</b> .....	<b>7</b>
I.1 Introducción .....	7
I.2 Preparación de polvos basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por diferentes métodos .....	14
I.2.1 Preparación de polvos mediante reacción de estado sólido .....	14
I.2.2 Preparación de polvos mediante reacción de sol-gel .....	16
I.2.3 Preparación de polvos mediante el método de coprecipitación .....	18
I.3 Estructura cristalina del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .....	20
Referencias del Capítulo I .....	23
<b>Capítulo II Métodos de Caracterización</b> .....	<b>27</b>
II.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	27
II.1.1 Aspectos teóricos .....	27
II.1.2 Interpretación de resultados .....	28
II.1.3 Método de Rietveld .....	29
II.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	31
II.2.1 Aspectos teóricos .....	31
II.3 Calorimetría diferencial de barrido .....	34
II.3.1 Aspectos teóricos .....	34
II.3.2 Interpretación de resultados .....	35
II.4 Espectroscopia Raman .....	35
II.4.1 Aspectos teóricos .....	35



II.4.2 Interpretación de resultados .....	36
II.5 Caracterización eléctrica .....	37
II.5.1 Aspectos teóricos .....	37
II.5.2 Interpretación de resultados .....	37
Referencias del Capitulo II .....	41
<b>Capitulo III Preparación de los materiales y desarrollo experimental .....</b>	<b>43</b>
II.1 Síntesis del titanato de bismuto en solución sólida con $\text{Nd}^{3+}$ o $\text{La}^{3+}$ vía coprecipitación .....	43
III.2 Análisis por difracción de rayos X.....	48
III.3 Conformado y sinterización del polvo cerámico .....	49
III.4 Densidad de los discos sinterizados .....	50
III.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido .....	51
III.6 Análisis de polvos por calorimetría diferencial de barrido .....	52
III.7 Análisis de polvos por espectroscopia Raman .....	53
III.8 Espectroscopia de impedancias de los discos sinterizados.....	54
III.8.1 Preparación de muestras .....	55
Referencias del Capitulo III.....	57
<b>Capitulo IV Análisis de resultados y discusión .....</b>	<b>58</b>
IV.1 Difracción de rayos X .....	58
IV.2 Calorimetría diferencial de barrido .....	68
IV.3 Espectroscopia Raman .....	74
IV.4 Microscopía electrónica de barrido .....	80
IV.5 Propiedades dieléctricas .....	100
Referencias del Capitulo IV .....	136



<b>Capítulo IV Conclusiones y perspectivas.....</b>	<b>138</b>
V.1 Conclusiones .....	138
V.2 Perspectivas .....	142
<b>Anexos.....</b>	<b>143</b>
Anexo 1 .....	143



## RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades cristaloquímicas y eléctricas de las familias de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$  y  $2.0$ . Este tipo de materiales fueron sintetizados por coprecipitación y caracterizados mediante Difracción de Rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido, Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y las propiedades eléctricas fueron medidas mediante un Puente de Impedancias.

Se logró obtener soluciones sólidas en polvo libres de fases secundarias, a su vez, fue posible conformar discos que alcanzaron densidades alrededor del 94% con respecto a la densidad del polvo.

En el presente trabajo se presentan los valores de la temperatura de Curie para ambas familias de soluciones sólidas en polvo, además, se propone un modelo teórico que permite modelar matemáticamente el comportamiento de la temperatura de Curie en soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  obtenidas vía coprecipitación; en adición, el modelo teórico es independiente del catión sustitucional en las soluciones sólidas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con otra tierra rara, por lo cual, puede ser utilizado para predecir la temperatura de Curie de otras soluciones sólidas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  obtenidas por el método de coprecipitación.

Mediante la espectroscopia Raman y los resultados del refinamiento Rietveld, fue posible determinar las posiciones preferentemente ocupadas por el catión sustitucional a lo largo de la serie de las soluciones sólidas, así como la modificación de los parámetros de red, lo cual permitió observar la transición de una celda ortorrómbica a una tetragonal para ambas soluciones sólidas.

Con la ayuda de la Microscopía Electrónica de Barrido se observó como se modifica la morfología del grano en los discos conformados en función del catión sustituto, además, se determinó la influencia que tiene la temperatura de sinterización en la morfología del grano en el disco conformado, para ambas soluciones sólidas.



Las propiedades eléctricas de los discos sinterizados de ambas soluciones sólidas fueron caracterizadas con un puente de impedancias, con lo cual se logró medir los parámetros de la conductividad eléctrica, la capacitancia en paralelo, la resistencia de frontera de grano, la resistencia de bulto, la capacitancia de grano y la capacitancia de bulto. Observando la permitividad eléctrica fue posible determinar la temperatura de Curie para ambas soluciones sólidas en discos sinterizados en su máximo nivel de densificación, con lo cual, se observó que la temperatura de Curie medida en estas condiciones presenta una dependencia lineal en función del catión sustituto.



# CAPITULO I INTRODUCCIÓN, MÉTODOS DE SÍNTESIS Y ESTRUCTURA CRISTALINA

## I.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales electrocerámicos son artífices primordiales en el desarrollo tecnológico de la humanidad, es difícil poder imaginar la vida actual sin este tipo de materiales. Sus usos en la vida cotidiana van desde un sencillo encendedor de cocina hasta equipos de ultrasonido con aplicaciones médicas, pasando por dispositivos electrónicos de sonido, memoria RAM para computadoras, sensores de presión y temperatura, entre muchas otras aplicaciones. Entre los materiales electrocerámicos destaca particularmente un grupo, los materiales ferroeléctricos; dadas las múltiples propiedades que poseen estos materiales y un intervalo de aplicaciones considerable, se ha generado un interés científico y tecnológico creciente. Estos materiales han tenido aplicaciones en dispositivos eléctricos, magnéticos, ópticos, químicos y biológicos, además de ser usados ampliamente como sensores de presión y temperatura.<sup>1</sup> Las propiedades que presentan estos materiales están estrechamente ligadas a la estructura cristalina que los conforman.

De acuerdo a su simetría, los materiales cristalinos se clasifican en 32 clases; entre estas, 11 de ellas tienen la peculiaridad de ser centro simétricas y 21 clases que carecen de centro de simetría. Debido a que estas 21 clases cristalinas carecen de centro de simetría, puede inducirse un dipolo por la aplicación de una tensión mecánica. Sin embargo, para la clase 432 la matriz de coeficiente piezoeléctrico (también conocida como el tensor piezoeléctrico) es cero, por lo tanto, solamente existen materiales pertenecientes a 20 clases cristalinas en los cuales es posible inducir un dipolo mediante tensión mecánica, a estos materiales se les conoce como materiales piezoeléctricos.<sup>2,3</sup>

Hay materiales que por sus elementos de simetría pueden ser catalogados en 10 de estas 20 clases cristalinas, estos materiales poseen un solo eje polar, es decir, un eje con entornos distintos en dos de sus extremos, lo que da lugar a una polarización eléctrica



espontánea aún en ausencia de campo eléctrico, se les conoce como materiales polares o piroeléctricos.

El origen de esta polarización es una asimetría inherente a estos cristales. En estos materiales, al variar la temperatura, es posible medir una corriente eléctrica conocida comúnmente como corriente piroeléctrica. En la tabla I.1 se muestran un esquema de la clasificación previamente mencionada.

Sistema Cristalino	Clases Cristalinas		Clases de Laue	Clases Piezoeléctricas	Clases Polares
	No Centro Simétricos	Centro Simétricos			
<b>Triclínico</b>	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
<b>Monoclínico</b>	2 m	2/m	2/m	2 m	2 m
<b>Ortorrómbico</b>	222 mm <sup>2</sup>	mmm	mmm	222 mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
<b>Tetragonal</b>	4 $\bar{4}$ 422 4mm $\bar{4}2m$	4/m 4/mmm	4/m 4/mmm	4 $\bar{4}$ 422 4mm $\bar{4}2m$	4 4mm
<b>Trigonal</b>	3 32 3m	$\bar{3}$ $\bar{3}m$	$\bar{3}$ $\bar{3}m$	3 32 3m	3 3m
<b>Hexagonal</b>	6 $\bar{6}$ 622 $\bar{6}2m$ 6mm	6/m 6/mmm	6/m 6/mmm	6 $\bar{6}$ 622 $\bar{6}2m$ 6mm	6 6mm
<b>Cúbico</b>	23 432 $\bar{4}3m$	$m\bar{3}$ $m\bar{3}m$	$m\bar{3}$ $m\bar{3}m$	23 $\bar{4}3m$	

Tabla I.1 Clasificación de las clases cristalinas

En ciertos cristales piroeléctricos puede variarse la dirección de la polarización mediante la aplicación de un campo eléctrico. Estos son los llamados ferroeléctricos, que aunque de naturaleza diferente a los materiales ferromagnéticos poseen también dominios,



ciclos de histéresis eléctrica y una temperatura de transición llamada temperatura de Curie ( $T_C$ ), por encima de la cual la polarización espontánea desaparece y el cristal pasa a un estado paraeléctrico de simetría mayor.<sup>1</sup>

Entre los materiales polares, los ferroeléctricos son los que mayor interés han despertado desde el punto de vista básico y experimental debido a que presentan las propiedades piezoeléctricas, térmicas, ópticas y eléctricas más interesantes.

Las propiedades ferroeléctricas no son idénticas en todas las zonas del material, existen regiones homogéneas, llamadas dominios, donde los momentos dipolares de las celdas unidad se orientan en la misma dirección, pero las direcciones polares difieren de una región a otra, estas regiones están separadas por las paredes del dominio. La formación de los dominios se produce por razones energéticas; la aplicación de un campo eléctrico a lo largo de uno de los ejes polares del cristal tiene como efecto alinear los dipolos en esa misma dirección, pero estos a su vez crean un campo despolarizante que tiende a reorientar los dipolos en sentido contrario o en algunas otras direcciones permitidas por la simetría. Sin embargo, entre dos de estas regiones se almacena energía elástica debido a las tensiones, ésta energía llega a compensar a la energía del campo despolarizante e impide que la reversión de dipolos se complete totalmente, con lo cual el cristal permanece dividido en regiones de dominios.<sup>2</sup>

Las cerámicas, en general, están formadas por un gran número de pequeños cristales orientados al azar. Los policristales presentan las propiedades macroscópicas de un cuerpo isótropo, en otras palabras, sus propiedades físicas no dependen de la dirección, no obstante, como ya se ha mencionado, puede inducirse un cierto grado de anisotropía en aquellos materiales que posean un eje polar, esto se logra si se consigue dar preferencia a unas orientaciones de los microcristales frente a otras mediante la acción, por ejemplo, de un campo eléctrico externo. Los cristales que forman una cerámica ferroeléctrica poseen un eje polar, que puede ser modificado por la acción del campo de polarización dotando a la cerámica de una orientación preferente de los dipolos eléctricos en una dirección. El proceso de orientación será el responsable de la aparición de las propiedades piezoeléctricas en este tipo de materiales cerámicos. El objetivo de este proceso debe ser el de conseguir



una ruptura de la isotropía macroscópica por medio de la reorientación de los dominios ferroeléctricos en torno a un eje preferente.

Los óxidos ferroeléctricos pueden clasificarse en cuatro tipos de estructuras: perovskitas ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , etc.), pirocloros ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ), bronce de wolframio ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ ) y compuestos laminares basados en óxido de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ). Un rasgo común a todas estas estructuras es la presencia de iones de tamaño pequeño y gran carga ( $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Ta}^{+5}$ , etc.) dentro de los octaedros de oxígeno, los cuales están unidos a través de sus vértices formando cadenas de oxígeno-cación-oxígeno. Este tipo de factores son favorables para la aparición de ferroelectricidad en óxidos inorgánicos.<sup>5,6,7</sup>

A continuación en la tabla I.2 se muestran algunos ejemplos de este tipo de materiales:

Material	$T_c$ (°C)	Coefficiente piezoeléctrico de carga (pC/N)	referencia
<b>Perovskitas</b>			
$\text{PbTiO}_3$ ceramica	470	51	8
<b>Pirocloros</b>			
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1500	16	9
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1300	18	10
<b>Bronces de Wolframio</b>			
$\text{PbNb}_2\text{O}_6$	560	85	11
<b>Estructuras Laminares basadas en Óxido de Bismuto</b>			
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675	25	12
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	660	18	13
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	530	17	5
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	790	8	14
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	560	12	15
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	940	5	16

Tabla I.2. Óxidos ferroeléctricos con temperatura de Curie superior a la del PZT (los valores de esta tabla son representativos y pueden variar en función de del método de síntesis, polarización y técnicas de medición)



En este trabajo se busca sintetizar y caracterizar el titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) en solución sólida con lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) y con neodimio ( $\text{Nd}^{3+}$ ). El titanato de bismuto forma parte de la familia de compuestos laminares basados en óxido de bismuto, los cuales fueron estudiados por primera vez por Bengt Aurivillius,<sup>17</sup> quien en 1949 descubrió una nueva fase con estructura laminar en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Aurivillius sintetizó algunos compuestos de esta familia y examinó su estructura cristalina en monocristales, sugiriendo que podría tratarse de una estructura formada por capas basadas en óxido de bismuto intercaladas con capas con estructura tipo pseudo-perovskita, por lo que propuso la fórmula  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{+2} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{-2}$ , donde  $A$  es un catión grande mono, di o trivalente,  $B$  es un catión pequeño tri, tetra, penta o hexavalente y  $m$  es un número entero denominado factor de integración.

Por otro lado, en 1921 Valasek<sup>18</sup> descubrió la ferroelectricidad en la sal de Rochelle, mientras que en 1961 Subbarao<sup>5</sup> y Van Uiter<sup>19</sup> en trabajos paralelos describieron la ferroelectricidad en el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ambos realizaron un estudio sobre compuestos isomorfos con lo cual se mejoró el entendimiento de los criterios químicos y cristalográficos favorables a la formación de este tipo de compuestos.

Debido a su elevada temperatura de Curie, el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  fue llamando más la atención científica y tecnológica. Se buscó conocer con precisión la estructura cristalina de este material y el primero en afirmar que éste pertenecía a la simetría monoclinica fue Cummins<sup>20</sup> quien además estudió el material eléctrica y ópticamente, elucidando no solamente la simetría que da lugar a la ferroelectricidad sino también a la estructura de dominios.

A partir de todos estos hechos se inició un extenso estudio de los llamados compuestos laminares de bismuto. Este tipo de materiales presentan elementos estructurales que favorecen la aparición de la polarización espontánea tales como la presencia de un catión pequeño y altamente cargado dentro de octaedros formados los por oxígenos.<sup>21</sup> Actualmente se conocen más de 70 de estos compuestos y de ellos más de 50 son ferroeléctricos.



La composición mas conocida dentro de la familia Aurivillius es el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT), el cual fue de gran interés alrededor de 1970 por su posible aplicación en dispositivos ópticos y memorias ferroeléctricas. El BIT presenta simetría ortorrómbica por debajo de la temperatura de Curie y el vector de polarización esta localizado sobre el eje  $a$ .<sup>22</sup>

A partir de los años 80 del siglo pasado hubo una creciente necesidad por conseguir cerámicas piezoeléctricas que operaran a alta temperatura, esto incentivó nuevamente un creciente interés por las fases Aurivillius. Muchos de éstos compuestos presentan propiedades ferroeléctricas hasta temperaturas mucho más altas que la mayoría de los compuestos ferroeléctricos más representativos. Por ejemplo el BIT, el cual es un ferroeléctrico tiene una temperatura de Curie de  $675^\circ\text{C}$ , mientras que el PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-r}\text{Ti}_r)\text{O}_3$ ),<sup>23</sup> material comúnmente utilizado como cerámica piezoeléctrica, tiene una temperatura de Curie de  $365^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el BIT presenta una muy baja resistividad que interfiere con el proceso de polarización y degrada las propiedades piezoeléctricas. Aun así algunas composiciones basadas en BIT ya están disponibles comercialmente.

Muchos de los trabajos publicados en cerámicas basadas en el BIT se centran en el desarrollo de microestructuras orientadas con el fin de maximizar la respuesta piezoeléctrica. Sin embargo, la dirección de máxima respuesta piezoeléctrica es también la dirección de máxima conductividad.

Esta tesis busca caracterizar de manera cristaloquímica y eléctrica el BIT en solución sólida con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  para conocer como se modifican las propiedades físico-químicas del BIT cuando se realiza una sustitución del  $\text{Bi}^{3+}$  con  $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Nd}^{3+}$ . Es importante elegir el mejor método de síntesis en función de las características de los compuestos a estudiar, por tal razón, más adelante en este mismo capítulo, se presenta una comparación entre distintos métodos de síntesis, logrando de esta manera evaluar las ventajas y desventajas en el uso de cada uno de estos métodos.

Para caracterizar cristaloquímicamente los compuestos obtenidos, se propone utilizar Difracción de rayos X, Espectroscopia Raman y el método de refinamiento Rietveld, lo cual en su conjunto, permite tener una visión clara de las modificaciones de la red cristalina en función de los cationes introducidos. Por otro lado, para conocer como



influyen los cationes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  en la temperatura de Curie de las soluciones sólidas a estudiar, en esta tesis se propone realizar un análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido con la finalidad de efectuar un seguimiento térmico en el proceso de sinterización, con lo cual, se podrá observar la presencia transiciones de fase y determinar con precisión la temperatura de Curie de las soluciones sólidas. Para la caracterización eléctrica se deben de tomar en cuentas diversos factores que pueden afectar una medición fidedigna de tales parámetros; se sabe que las propiedades eléctricas dependen en buena parte de la morfología de los granos que conforman los discos sinterizados, así como de la densidad de los mismos, por lo tanto, se propone hacer un estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido para observar la influencia de la temperatura en el proceso de sinterización y sus efectos en la morfología y la densidad de los discos. Mientras que para la caracterización eléctrica se proponen estudios utilizando un puente de Impedancias el cual permitirá conocer parámetros tales como la permitividad eléctrica, la capacitancia, la conductividad, la impedancia y la resistividad entre otras.

Para tal efecto, en el capítulo II de la esta tesis, se presenta la base teórica de estas técnicas de caracterización así como los criterios establecidos para la interpretación de los resultados. Mientras que en capítulo III, se presenta una discusión sobre la elección del método de síntesis y del proceso de la reacción química para la obtención de los polvos. En este mismo capítulo se describe el desarrollo experimental y la preparación de muestras para cada una de las técnicas de análisis utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

En el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos a partir de las distintas pruebas realizadas a los materiales estudiados, así como la interpretación de los mismos y en el capítulo V se presentan las conclusiones y perspectivas de esta tesis.



## I.2 PREPARACIÓN DE POLVOS BASADOS EN $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ POR DIFERENTES MÉTODOS

Para poder fabricar cerámicas ferroeléctricas de calidad son necesarias partículas de con tamaño del orden de 10  $\mu\text{m}$ , uniformes y con alta pureza. En principio, el aumento en la superficie específica al disminuir el tamaño de grano es benéfico para obtener materiales con alta densidad y lograr una disminución en la temperatura de calcinación o sinterización.

En los últimos 25 años, se han utilizado numerosos métodos para preparar polvos de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , entre los cuales destacan reacciones de estado sólido <sup>24</sup>, sol-gel <sup>25</sup> y co-precipitación.<sup>26,27</sup> En la mayoría de los métodos, al sinterizar los polvos, la máxima densidad lograda en discos conformados fue menor al 92% con respecto a los polvos. Sin embargo, Villegas y colaboradores <sup>28</sup> utilizando el método de co-precipitación obtuvieron polvo cerámico el cual al ser conformado en discos, lograron densificarlos, obteniendo una densidad alrededor de 97% con respecto a la densidad del material en forma de polvo.

### I.2.1 PREPARACIÓN DE POLVOS MEDIANTE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO

Este proceso para la obtención de polvos se lleva a cabo normalmente a partir de precursores en estado sólido, estos precursores comúnmente llamados reactivos sólidos, son mezclados mediante sistemas mecánicos y calentados para producir un nuevo sólido además de un gas, este proceso es ampliamente utilizado para la producción de polvos de algún tipo de óxidos a partir de carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos y oxalatos, entre otros.<sup>29, 30</sup>

El proceso de síntesis vía estado sólido involucra la reacción entre dos fases de estado sólido, A y B, para producir un producto C. La reacción de estado sólido inicia a partir de aumentar la temperatura en la mezcla de los reactivos sólidos A y B, dando lugar a



la formación de la fase C. Durante el desarrollo de la reacción, las fases A y B son separadas por el producto C, con lo cual se inicia un proceso de transporte de átomos, iones o moléculas mediante mecanismos que implican la frontera de fases y a través de la solución sólida C. Conforme continúa la reacción, la fase C crece y las fases precursoras A y B disminuyen.<sup>31, 22</sup>

La reacción de estado sólido para polvos depende de varios parámetros, tales como la naturaleza química de los reactivos sólidos y del producto, el tamaño de partícula, el tamaño relativo entre los reactivos sólidos, además de la forma y tamaño de las partículas durante el mezclado, la uniformidad de la mezcla, la atmósfera durante la reacción, la temperatura y el tiempo. La homogeneidad de la mezcla es uno de los parámetros más importantes ya que influye en la distancia de difusión entre los reactivos y en el número relativo de contactos entre las fases A y B con lo cual se tiene la posibilidad de obtener polvos homogéneos de fase pura.

Esta ruta de síntesis comprende la transformación de los reactivos de partida en otra fase con la composición final deseada, lo que requiere generalmente altas temperaturas y presiones. Las altas temperaturas y el uso de presión durante el tratamiento térmico logran disminuir el tiempo de reacción de estos procesos, además, este tipo de factores ayudan a que todos los precursores reaccionen y a que la fase final se forme libre de impurezas. La preparación de polvos mediante reacción de estado sólido generalmente tiene ventajas de bajo costo de producción, con respecto a otros métodos de síntesis. Sin embargo la calidad del polvo sintetizado no siempre es fácil de controlar; después de la síntesis se requiere moler el polvo para eliminar los aglomerados que se generaron durante la síntesis y de esta manera obtener un producto homogéneo, durante este proceso el riesgo de contaminación es elevado, además, si los reactivos precursores no forman una mezcla homogénea es muy probable que se generen reacciones incompletas y presencia de fases indeseables.

A continuación en la figura I.1 se muestra el diagrama de flujo para la reacción de estado sólido:





Figura I.1: Etapas de la reacción del estado sólido

En la figura I.1, se observa el diagrama de flujo para el proceso de reacción por estado sólido, es evidente que el proceso es bastante simple, sin embargo, no está libre de limitantes. El mayor inconveniente de este método de síntesis es el uso de altas temperaturas requeridas para la formación del producto final y el consecuente aumento del tamaño de grano, además, la posible formación de fases secundarias, las cuales se generan cuando los precursores no reaccionan en su totalidad.

## **I.2.2 PREPARACIÓN DE POLVOS MEDIANTE REACCIÓN SOL-GEL**

Los materiales que son preparados mediante una reacción de sol-gel se inician al obtener una suspensión coloidal denominada “sol” el cual es convertido en un gel viscoso y este a su vez en un material sólido. El término de proceso sol-gel es usado ampliamente para describir el método de proceso cerámico que involucra la preparación y gelación de un



sol. Dos diferentes rutas de sol-gel son comúnmente reconocidas: (1) La ruta coloidal - gel, en la cual el sol consiste de un coloide con alta densidad de partículas y (2) la ruta polímero – gel, en la cual el sol consiste de cadenas de polímeros, en la cual no hay una alta densidad de partículas.

Un sol es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o en una solución de moléculas poliméricas, las partículas coloidales tienen dimensiones entre 1 nm y 10 nm<sup>31,33</sup>. Un gel es una masa semirrígida la cual se forma cuando las partículas coloidales se ligan para formar una red o cuando las moléculas de polímero se cruzan y se ligan.

La reacción se inicia con un sol, el cual es convertido en un material altamente viscoso denominado “gel”, el material gelificado consiste de partículas coloidales identificables que han estado unidas unas a otras mediante fuerzas superficiales hasta formar una red. Cuando el proceso inicia usando una solución de cadenas de polímeros, típicamente se utilizan soluciones de compuestos metal-orgánico (como un metal alcóxido), el material gelificado consiste en muchos casos en una red de cadenas de polímeros formadas por hidrólisis y reacciones de condensación. Cuando el compuesto está en forma de gel se elimina el solvente, comúnmente mediante evaporación, y posteriormente a través de un tratamiento térmico se obtiene una cerámica densificada.

El proceso sol-gel, para la obtención de polvos cerámicos, presenta numerosas ventajas con respecto a otros métodos, a continuación se muestran algunas de estas ventajas.<sup>33,34</sup>

- Las temperaturas requeridas para todas las etapas, excepto la densificación, son bajas, con frecuencia están cerca de la temperatura ambiente.
- Mediante esta técnica es posible obtener productos con alto nivel de pureza, además con un excelente control de la estequiometría.
- Es posible preparar cerámicos nanocristalinos

Las bajas temperaturas utilizadas en el proceso sol-gel están generalmente debajo de la temperatura de cristalización de los materiales óxidos, lo cual permite la fabricación de inusuales materiales amorfos.



A pesar de todas estas ventajas y muchas mas aquí no mencionadas, el proceso sol-gel no esta libre de limitaciones. Los precursores normalmente son bastante costosos además de ser muy sensibles a la humedad. Debido a limitaciones en el proceso, no es posible obtener grandes cantidades de producto, además, el proceso es mucho mas lento en comparación con otros métodos de síntesis, con lo cual la aplicación a larga escala de estos materiales casi sólo se utiliza en la industria para aplicaciones ópticas.

Las distintas etapas del proceso sol-gel se muestran en la figura I.2:

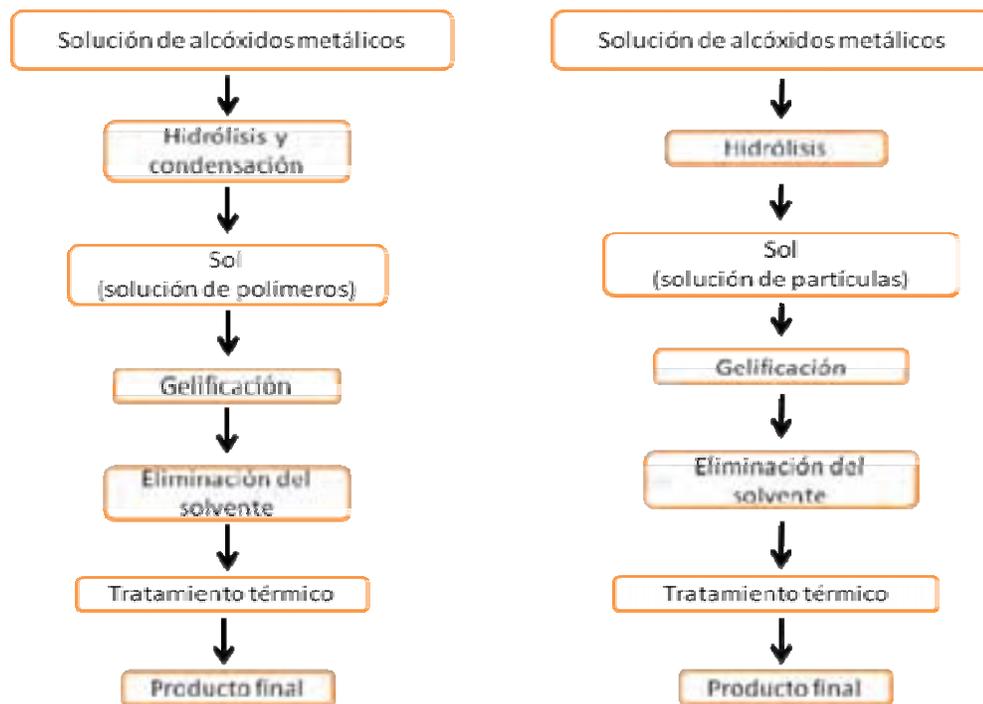


Figura I.2 Etapas del proceso de preparación de polvos vía sol-gel

### I.2.3 PREPARACIÓN DE POLVOS MEDIANTE EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN

Fundamentalmente se trata de un método de síntesis de polvos cerámicos a partir de una solución. El proceso de precipitación de los precursores en la solución líquida se realiza mediante la adición de un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con una



solución o también por la evaporación del disolvente. La otra alternativa es que la solución precursora sea añadida sobre la solución que contiene el agente precipitante, en exceso. En ambos casos se produce una disminución de la solubilidad que conduce a la precipitación del catión, generalmente en forma de hidróxido u óxido. Se trata, por tanto de procesos de hidrólisis de compuestos organometálicos en soluciones alcohólicas o de soluciones acuosas de sales metálicas tanto inorgánicas como orgánicas. El proceso de precipitación consiste de dos pasos básicos, (1) la nucleación de partículas finas, en este punto se genera la formación de embriones y núcleos, en la solución se aprecia una ligera turbidez y (2) el crecimiento de estas partículas mediante la adición del agente precipitante, en este punto la turbidez es mas intensa; en un principio el tamaño de la partícula del precipitado es muy pequeño y desaglomerado, formando estas partículas una suspensión estable, conforme crecen las partículas se sedimentan y envejecen, continúan creciendo y aumenta el estado de aglomeración.

Como ya se mencionó, los núcleos normalmente son muy pequeños, pero durante una etapa corta de nucleación estos pueden crecer a diferentes tamaños. Los núcleos formados en una solución súper saturada pueden crecer mediante el transporte de especies soluto (iones o moléculas) a través de la solución hacia la superficie de la partícula. El crecimiento de los núcleos esta determinado por (1) difusión hacia la partícula o (2) mediante la adición de un nuevo material en la partícula a través de una reacción superficial.<sup>4,31, 32</sup>

El uso más común de este método es obtener óxidos simples o hidróxidos mediante hidrólisis. Entre los procesos de hidrólisis se distingue la hidrólisis de sales metálicas. Este es un proceso para la preparación de partículas de composiciones muy diversas, tales como, óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos entre otros. Los principales parámetros para el desarrollo del proceso son la concentración de las sales metálicas, la composición química de las sales usadas como precursores, la temperatura y el pH de la solución.<sup>27, 35</sup>

Las distintas etapas del proceso de coprecipitación se muestran en un diagrama de flujo en la figura I.3



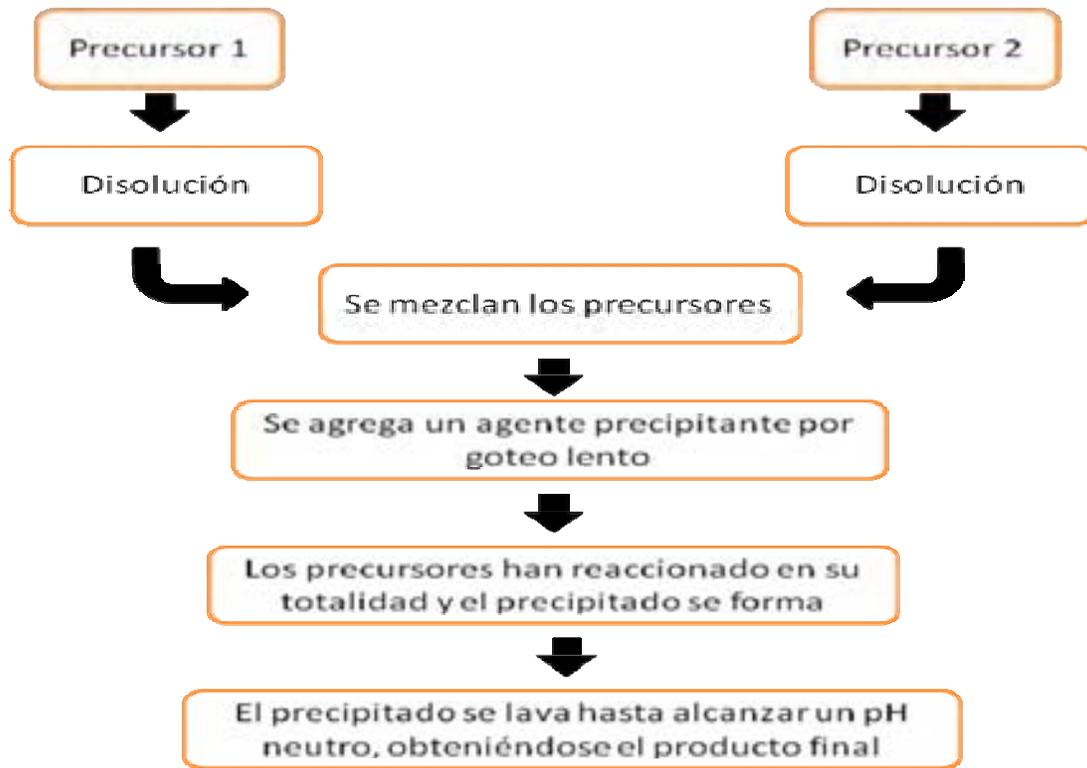


Figura I.3 Etapas del proceso de obtención de polvos vía co-precipitación.

Las desventajas de este método son que los materiales pueden presentar impurezas debidas a los agentes precipitantes causados por una incompleta o no uniforme precipitación así como por una incorrecta operación del lavado.

### I.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Las fases Aurivillius tienen como fórmula general  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ , estos compuestos tienen una estructura cristalina formada por un empaquetamiento regular de capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y de capas con composición  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  que presentan una estructura pseudo-perovskita en las que el número de octaedros de oxígeno es igual a  $m$ .<sup>17</sup> El  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  tiene una estructura con  $m = 3$  como se muestra en la figura I.4.<sup>36</sup>



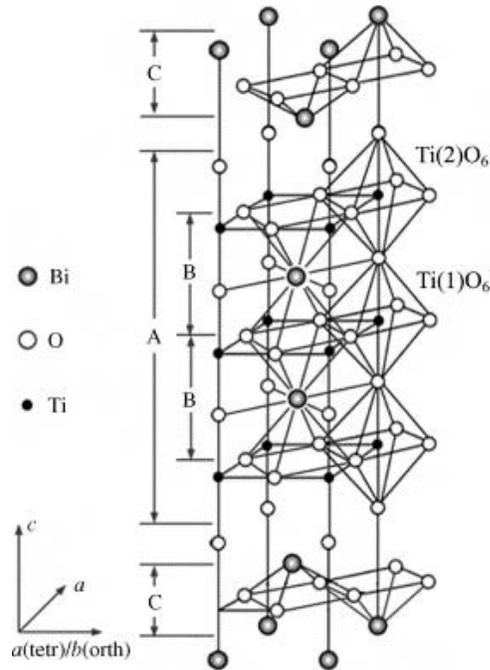


Figura I.4 Estructura cristalina del titanato de bismuto

En la figura I.4 se observa de manera alternada, el ordenamiento de capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y las capas formadas por  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  en la cual los oxígenos forman octaedros y en el centro de ellos se encuentra el titanio, esta posición se define como el sitio **B**, mientras que el bismuto presenta una coordinación dodecaédrica con el oxígeno y esta posición se define como el sitio **A**. Esta estructura posee un elemento de simetría especular que divide los octaedros.

David Rae <sup>26</sup> propone una geometría ortorrómbica para el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  cuyos parámetros de red son  $a = 5.450 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4059 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.832 \text{ \AA}$  y  $\beta = 90^\circ$  con grupo espacial  $B_2cb$  a temperatura ambiente. Cuando se aumenta la temperatura, la distorsión  $b/a$  decrece, con lo cual el material presenta una transición de fase a  $675^\circ\text{C}$ , pasando de una celda ortorrómbica a una tetragonal.<sup>21</sup> En este cambio de fase el material pierde sus propiedades ferroeléctricas y evoluciona a un estado paraeléctrico. La transición



ferroeléctrica a paraeléctrica es una transición estructural, debido a que se genera una distorsión en la red cristalina y que finalmente da lugar a un cambio de simetría

Se han realizado numerosos estudios acerca de los factores que dan lugar a la ferroelectricidad, Smolenskii, Kozhevnikova y colaboradores <sup>7,37</sup> determinaron que la presencia de un catión pequeño, altamente cargado como el titanio, rodeado de oxígenos en coordinación octaédrica presenta las condiciones para un comportamiento ferroeléctrico. Newnham y colaboradores <sup>36</sup> proponen dos distorsiones principales que dan lugar a la ferroelectricidad en el BIT. Por una parte, los desplazamientos en dirección al sitio *A* de los cationes titanio en posiciones *B* respecto a su entorno octaédrico, aportando la mayor contribución a la polarización espontánea al desplazarse hacia un borde octaédrico. Por otra parte, el enlace Bi-O entre la capa de bismuto y la perovskita, que hace girar los octaedros y da lugar a desplazamientos antiparalelos perpendiculares al eje polar.



## REFERENCIAS

1. Y. Xu, "Ferroelectrics Materials and Their Applications", North-Holland, The Netherlands, 1991
2. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, "Fundamentals of Crystallography", Oxford Science Publications, 1994
3. Anthony R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", ed. John Wiley and Sons
4. J. F. Fernández, J. Frutos, "Introducción a la Electrocerámica", Corporación Iberoamericana CYTED, 2003
5. E.C. Subbarao, "A Family of Ferroelectrics Bismuth Compounds", J. Phys. Chem. Solids, 1962; 23: 665-676
6. B.T. Mathias, "Ferroelectricity", Science, 1951; 113: 591-596
7. G.A. Smolenskii, N.V. Kozhevnicova, "The Problem of the Origin of Seignetolectricity", Doklady Akademii Nauk SSSR, 1951; 76: 519-522
8. S. Ikeami, I. Ueda, T. Nagata, "Electromechanical Properties of PbTiO<sub>3</sub> Ceramics containing La and Mn", J. Am. Acoust. Soc. 1971; 50,4: 1060-1064
9. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushi, N. Yamada, "New ferroelectric- La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>", Ferroelectrics, 1974; 8, 1-2: 511-513
10. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, M. Takahashi, "Ferroelectric Properties of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal", J. Phys. Soc. Jpn, 1971; 30: 300-305
11. R.C. Turner, P.A. Fuierer, R.E. Newnham, T.R. Shrout, "Materials of High Temperature Acoustic and Vibration Sensors" Appl. Acoust. 1994; 41: 229-234
12. V.K. Seth, W.A. Schulze, "Grain- Oriented Fabrication of Bismuth Titanate Ceramics and its Electrical- Properties", IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 1989; 36,1: 41-49



13. T. Takenaka, K. Sakata, "Compositions and Electrical-Properties of Complex Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985; 24, 3: 117-119
14. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, "A Method for Finding Curie Temperature and Measuring Temperature Dependence of Dielectric Susceptibility of Ferroelectrics and Antiferroelectrics with High Electrical Conductivity", *Sov. Phys. Crist.* 1968;12,4: 625-630
15. T. Takenaka, K. Sakata, "Grain- Orientation effects on electrical-Properties of Bismuth Layer- Structured Ferroelectric  $Pb_{(1-x)}(NaCe)_{x/2} Bi_4Ti_4O_{15}$  Solid Solution", *J. Appl. Phys.* 1984; 55,4: 1092-1099
16. L.V. Korzunova, I.V. Brante, D.K. Petersone, E.Z. Freidenfeld, "Mixed Layer Bismuth Titanate Niobate", *Inorg. Mater.* 1987; 23,9: 1333-1335
17. B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices", Traducido de: *Arkiv. Kemi.*, 1949; 1,54: 463-489
18. J. Valasek, "Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt" *Phys. Rev.* 1920; 15: 537-538
19. L.G. Van Uitert, L. Egerton, "Bismuth Titanate. A Ferroelectric", *J. Appl. Phys.* 1961; 32: 959-963
20. E. Cummins and L.E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Single Crystals", *J. Appl. Phys.* 1968; 39: 2268-2274
21. E.C. Subbarao, "Ferroelectricity in  $Bi_4Ti_3O_{12}$  and its Solid Solutions", *Phys. Rev.* 1961;122,3: 804-807
22. A.D. Rae, "Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate,  $Bi_4Ti_3O_{12}$ " *Acta Crys.* 1990; B46: 474-487
23. L. Seveyrat, M. Lemerrier, B. Guiffard, L. Lebrun, D. Guyomar, "Temperature Dependence of Macroscopic and Microscopic PZT Properties Studied by Thermo-Mechanical Analysis, Dielectric Measurements and X-ray Diffraction", *Ceramics International*, 2009; 35, 1: 45-49



24. L.G. Van Uitert, L. Egerton, "Bismuth Titanate. A Ferroelectric" *J. Appl. Phys.* 1961; 32: 959
25. Y. Qiao, C.J. Lu, Y.J. Qi, Y.H. Zhou, "Crystallization and electrical characteristics of ferroelectric  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by a sol-gel process", *Physica B: Condensed Matter*, 2008; 13-16: 2488-2494
26. A.D. Rae, "Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ " *Acta Crys.* 1990; B46: 474-487
27. Y. Kan, P. Wang, Y. Li, Y. Cheng, D. Yan, "Low-Temperature Sintering of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Derived From a Co-precipitation Method", *Mater. Lett.* 2002; 56: 910-914
28. M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernandez, P. Duran, "Preparation and Sintering of Submicronic  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Powders" *J. Mater. Sci.* 1996; 31: 949- 959
29. S.J. Schneider, R.S. Roth, J.L. Waring, "Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations", *J. of Research of the National Bureau of Standards*, 1961; 65A, 4: 345-374
30. M. K Jeon, Y. Kim, J.M. Sohn, S. I. Woo, "Cation Disorder Study of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  by Neutron Powder Diffraction and Raman Spectroscopy", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004; 37: 2588-2592
31. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing", ed. Taylor & Francis Group, 2007
32. W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" Second Edition, ed. John Wiley & Sons, Inc, 1976
33. J. D. Wriqth, N.A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications" ed. CRC Press, 2001
34. Y. Park, M. Nagai, M. Miyayama, T. Kudo, "Effect of composition on ferroelectric properties of sol-gel derived lead bismuth titanate thin films", *J. Mater. Sci.* 2001; 36: 1261-1269



- 35.**P.H. Xiang, Y. Kinemuchi, T. Nagaoka, K. Watari, “Sintering Behaviors of Bismuth Titanate Synthesized by a Coprecipitation Method”, Mater. Lett. 2005; 59: 3590-3594
- 36.**R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F Dorrian, “Structural Basis of Ferroelectricity in Bismuth Titanate Family”, Mater. Res. Bull., 1971; 6, 10: 1029-1039
- 37.**G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, “A New Group of Ferroelectrics”, Soviet Phys. Solid State, 1959; 1: 149-150



## CAPITULO II MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se muestran las técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo el desarrollo de este proyecto de investigación; se explican los aspectos teóricos y la forma de interpretar los datos obtenidos, así como la manera en que fueron preparadas las muestras.

### II.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

#### II.1.1 ASPECTOS TEÓRICOS

La difracción de rayos X por el método de polvos, es una técnica que permite identificar fases cristalinas con base a la identificación de máximos de difracción que satisfacen la ley de Bragg. Dicha ley se explica a continuación:

Los rayos X tienen una longitud de onda comparable con la distancia interplanar de los átomos en un sólido, cuando estos son dirigidos de manera que incidan en un material cristalino, los rayos son difractados por los planos del cristal. Si el haz de rayos X incide con un ángulo arbitrario contra un conjunto de planos cristalinos, generalmente no habrá un haz reflejado, debido a que los rayos reflejados por los planos del cristal deben recorrer diferentes longitudes y tenderán a estar fuera de fase y cancelarse entre sí. Sin embargo, a un ángulo específico conocido como el ángulo de Bragg  $\theta$ , los rayos reflejados estarán en fase debido a que la distancia que recorren será un número entero de las longitudes de onda<sup>1,2,3</sup>. La ecuación que relaciona el ángulo de Bragg con la distancia entre planos es denominada ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (1)$$



Donde,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos del cristal,  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz de rayos X y  $n$  es el orden de difracción.

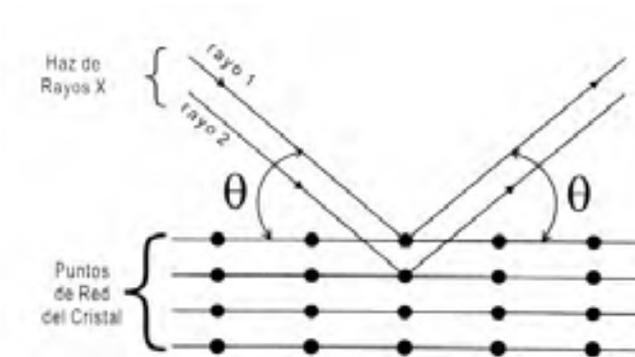


Figura II.1 Esquema que representa la interpretación de la difracción de rayos X por un cristal como si estos rayos fueran reflejados por planos en el cristal

Los rayos difractados son detectados en un contenedor y son transformados en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente; con los datos obtenidos y con la ayuda de una computadora se obtienen gráficas de intensidad relativa en función de  $2\theta$ .

Para el desarrollo de este proyecto de investigación, esta técnica proveerá de manera directa, información de la estructura cristalina de las soluciones sólidas, así como, la posible presencia de fases indeseables. Por otro lado, de manera indirecta y con ayuda del método de refinamiento Rietveld, se buscará conocer como se modifican los parámetros de red de la celda cristalina en función de la cantidad del catión sustituto en la red, así como las variaciones en el volumen de la celda y determinar cambios de fase causados por la inserción del catión en la red de las soluciones sólidas, entre otros.<sup>4,5</sup>

## II.1.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Cada sustancia cristalina tiene su propio patrón de difracción característico. Los patrones de difracción estándar se encuentran en una base de datos llamada *The powder*



*diffraction files* sustentado por el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS*. Una mezcla de fases puede ser fácilmente identificada por simple comparación de las fases posibles y sus espectros respectivos con el espectro experimental.

La influencia de los cationes huéspedes de las soluciones sólidas en los parámetros de red. En principio se puede determinar el cambio de los parámetros de red en función de la cantidad de catión presente en una solución sólida. Sin embargo, esto requiere del manejo de estándares muy confiables y la ausencia de fases secundarias.

### II.1.3 MÉTODO DE RIETVELD

El método consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., al perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.<sup>2,5</sup>

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo,  $S_y$ , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

donde  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad observada (experimental) en el paso  $i$ -ésimo del difractograma,  $y_{cal}$  es la intensidad calculada en el paso  $i$ -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

Las intensidades calculadas  $y_{cal}$  son determinadas a partir de los  $|F_k|^2$ , donde  $F_k$  son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.



$$y_{cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi}$$

donde  $s$  es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo,  $K$  representa el conjunto de índices de Miller:  $h k l$ , para una reflexión de Bragg,  $L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad,  $\varphi$  es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo – Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría.

$2\theta_i$  es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica  $2\theta_K$ ,  $O_K$  es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada,  $A$  es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano-Parrish de muestra gruesa,  $A$  es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala,  $F_K$  es el factor de estructura para la  $K$ -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2\theta / \lambda^2]$$

donde:  $h, k, l$  son los índices para la  $K$ -ésima reflexión,  $x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas fraccionarias del  $j$ -ésimo átomo en el modelo,  $N_j$  se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos,  $f_j$  es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del  $j$ -ésimo átomo,  $B_j$  es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del  $j$ -ésimo átomo,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X,  $y_{bi}$  es el valor del fondo para el  $i$ -ésimo punto.

Los parámetros que pueden ser refinados incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red.<sup>5,6</sup>



## II.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

### II.2.1 ASPECTOS TEÓRICOS

La microscopía electrónica de barrido permite determinar de una manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura.

La creación de una imagen en un microscopio electrónico es similar en algún modo a la creación en un microscopio óptico, es decir, en ambos casos un haz (de luz o de electrones según el caso) es desviado por lentes con el fin de agrandar la imagen del objeto. En el caso del microscopio electrónico se utilizan bobinas electromagnéticas como lentes y el haz de electrones es producido por un filamento de tungsteno, los electrones son acelerados con una energía de 5 a 40 keV, el haz es atraído por un ánodo y condensado por medio de unas lentes, posteriormente el haz es enfocado en la muestra por medio de otra lente llamada objetivo. El haz de electrones es barrido a través de la muestra, además, para realizar este barrido junto a la lente objetivo se encuentran unas bobinas electromagnéticas, llamadas bobinas de barrido, las cuales son alimentadas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y de esta manera se genera un campo magnético que defleca el haz de electrones de atrás a adelante en la superficie de la muestra.

La variación de voltaje del generador de barrido es también aplicado a un arreglo de bobinas de deflexión alrededor del cuello de un tubo de rayos catódicos (TRC). El campo magnético de estas espiras causa una deflexión de un punto de luz de atrás para adelante de la superficie del TRC. El patrón de deflexión del haz de la muestra es exactamente el mismo patrón de deflexión del punto de luz en el TRC.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra se llevan a cabo un gran número de complejas interacciones, las cuales resultan en la producción de electrones secundarios de baja energía y otras radiaciones, emitidas por cada punto de la superficie de la muestra. Estos electrones secundarios y otras radiaciones son colectadas por un detector, el cual los convierte en voltaje y los amplifica. El voltaje amplificado es después aplicado a la rejilla del TRC y modula o cambia la intensidad del punto de luz en la superficie. Una de las



principales características del MEB es que, en principio, cualquier radiación proveniente de la muestra o cualquier cambio medible en la muestra puede ser utilizado para proveer modulación en el TRC y por lo tanto proveer contraste y brillo de la imagen<sup>1,2,3</sup>.

Todos los microscopios electrónicos de barrido tienen la facilidad de detectar electrones secundarios (secondary electrons) y electrones retrodispersados (backscattering electrons). De las otras radiaciones, los rayos X son utilizados principalmente para realizar análisis químicos, tales como identificación de los elementos presentes en las muestras.

El MEB cubre un intervalo de aumento entre el menor límite de resolución del microscopio óptico (aprox 1  $\mu\text{m}$ ) sin embargo en el MEB puede ser utilizado para examinar un intervalo mayor,  $\sim 10^{-3}$  a  $\sim 10^2 \mu\text{m}$ .

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, por otro lado la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los *electrones retrodispersados* revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.



Para el desarrollo de este proyecto de investigación esta técnica proveerá información de la microestructura de las soluciones sólidas sinterizadas en discos; en complemento con el análisis de la densidad se podrá obtener información de la temperatura óptima de sinterización, además permitirá conocer los efectos que tiene la temperatura en las soluciones sólidas, además de la porosidad y la dependencia microestructural en función del  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas. Por otro lado, utilizando el detector de electrones retrodispersados se podrá saber si hay presencia de fases secundarias indeseables.<sup>1,2,7</sup>

En la figura II.2 se muestra el esquema que representa las partes que conforman el Microscopio Electrónico de Barrido.

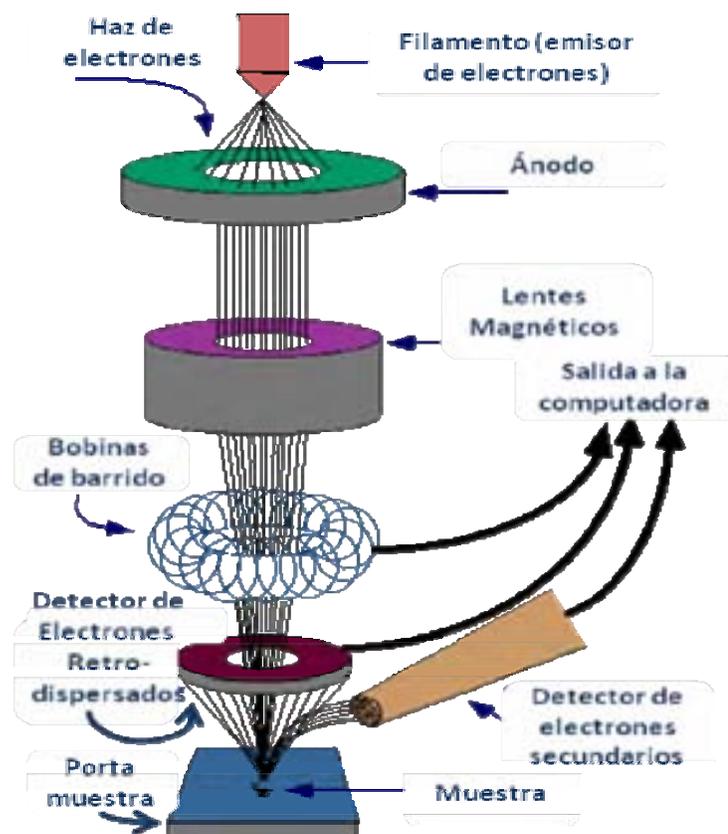


Figura II.2 Esquema que representa las partes del Microscopio Electrónico de Barrido



## II.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

### II.3.1 ASPECTOS TEÓRICOS

La Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, algunas reacciones producen calor y tienen lugar espontáneamente cuando alcanzan la temperatura necesaria a la cual ocurre la reacción, a estas se les conoce como reacciones exotérmicas. En otros casos, la muestra calentada necesita un aporte adicional de calor para empezar y desarrollar la reacción, estas son conocidas como reacciones endotérmicas. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura, el flujo de calor dependerá si se tiene una reacción endotérmica o exotérmica.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.<sup>1,8,9</sup>

Para este proyecto de investigación se busca que esta técnica exhiba la temperatura de Curie de las soluciones sólidas, también se busca observar si la temperatura de Curie de



las soluciones sólidas presenta alguna dependencia en función del  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ . Por otro lado, se espera observar si las soluciones sólidas presentan más de una transición de fase.

## II.3.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico *versus* temperatura o *versus* tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA \quad \dots\dots\dots (2)$$

donde  $\Delta H$  es la entalpía de la transición,  $K$  es la constante calorimétrica y  $A$  es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

## II.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

### II.4.1 ASPECTOS TEÓRICOS

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de cualquier material o compuesto permitiendo así su identificación.



El análisis de espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar mediante la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de dicha luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información con respecto a la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta cambio en la frecuencia en relación a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición de la molecular de la muestra analizada.<sup>1,10,11,12</sup> Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ninguna preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una prueba no destructiva.

En este proyecto de investigación, se espera que con la utilización de esta técnica se pueda conocer como se modifican los modos vibracionales de la red cristalina en función del catión sustitucional en las soluciones sólidas, de esta manera se podrá tener evidencia de las posiciones que ocupa el catión sustitucional en la red cristalina a lo largo de las soluciones sólidas.

## II.4.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Las frecuencias de la luz dispersada durante el análisis de espectroscopia Raman son conocidas como frecuencias Raman, las cuales son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente, estas variaciones en la frecuencia son equivalentes a variaciones en la energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos



vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado por la energía molecular, los cuales son conocidos como modos vibracionales.

## **II.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

### **II.5.1 ASPECTOS TEÓRICOS**

La espectroscopia de impedancia compleja es un potente método de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y las interfases entre estos y sus electrodos. El procedimiento general es el de aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocidos) a los electrodos de la muestra y analizar la respuesta (la corriente o voltajes resultantes). Una gran cantidad de procesos tienen lugar en el material cuando se le estimula eléctricamente. El flujo de carga que atraviesa el sistema de la muestra y los electrodos depende de la resistencia del electrodo, de la muestra y de las reacciones electroquímicas de la interfase. Este flujo puede ser alterado, además, por la presencia de segundas fases en bordes de grano, así como por defectos puntuales a lo largo de todo el material. La técnica estándar consiste en medir la impedancia directamente en el dominio de las frecuencias aplicando un voltaje a una frecuencia fija sobre el sistema y midiendo la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación con la señal aplicada a esa frecuencia.<sup>1,3,13,14</sup>

En este proyecto de investigación se busca poder caracterizar eléctricamente las soluciones sólidas en forma de discos conformados, los parámetros que se espera conocer son la capacitancia, la energía de activación, la resistencia, la conductividad, la permitividad y su relación con el catión sustitucional.

### **II.5.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

Los parámetros derivados de un espectro de impedancias permiten hacer las caracterizaciones de la permitividad dieléctrica y de la conductividad eléctrica.



**Caracterización de la permitividad eléctrica:** Para un material dado, la constante dieléctrica es función de la frecuencia del campo eléctrico y conviene definirla como una magnitud compleja<sup>15</sup>,  $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ . Para un condensador plano-paralelo con electrodos de área  $A$  separados una distancia  $d$ , la parte real y las pérdidas dieléctricas,  $\tan\delta$ , se calculan las siguientes relaciones:

$$\epsilon' = C(\omega) / C_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' = G(\omega) / \omega C(\omega) \quad \dots\dots\dots (4)$$

donde  $\omega = 2\pi f$ ,  $C_0 = \epsilon_0 (A/d)$  y  $G$  la conductancia. Las frecuencias de barrido empleadas en estas medidas fueron 100, 1000, 10000, 100000 y 1000000 Hz.

**Caracterización de la conductividad eléctrica:** La conductividad también se define de manera compleja<sup>15</sup>

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i \sigma''(\omega) = i \epsilon_0 \omega \epsilon^* \quad \dots\dots\dots (5)$$

en donde la parte real

$$\sigma'(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad \dots\dots\dots (6)$$

corresponde a la conductividad resultante del movimiento de cargas libres que puede medirse en corriente directa; por otro lado, la parte imaginaria

$$\sigma''(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon' \quad \dots\dots\dots (7)$$

está determinada por la corriente de desplazamiento en campo alterno.



El cálculo de la conductividad en campo alterno (ca) se ha realizado con el método de impedancia compleja. Físicamente, la impedancia se define como el cociente entre el voltaje aplicado a un circuito y la intensidad de corriente generada. Dado el desfase que existe entre estas dos magnitudes conviene expresarla como cantidad compleja.<sup>15</sup>

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) = (1/G) + i(1/\omega C) \dots(8)$$

Para un circuito ideal RC paralelo con un único tiempo de relajación  $\tau = RC$ , las partes real  $Z'$  e imaginaria  $Z''$  de la impedancia están determinadas por las ecuaciones:

$$Z'(f) = G / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2] \dots(9)$$

$$Z''(f) = 2\pi f C / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2] \dots(10)$$

En este caso el lugar geométrico de la representación en el plano complejo de la impedancia, es decir,  $Z''$  frente  $Z'$  para cada frecuencia  $f$ , es una semicircunferencia centrada en el eje real, y cuya intersección con éste es inversamente proporcional a la conductividad (ca) de la muestra.

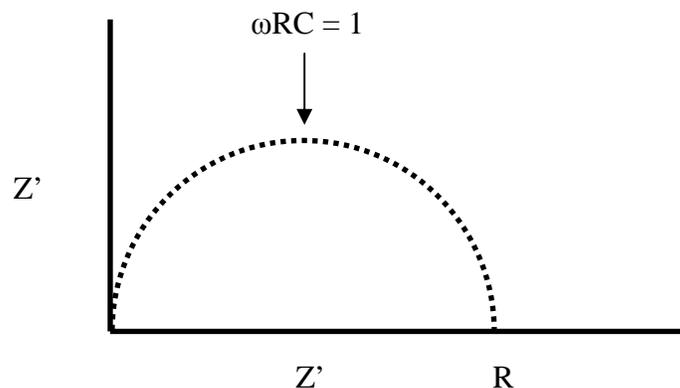


Figura II.3 Diagrama de impedancias para un dieléctrico ideal.



En materiales no ideales se produce una distribución de tiempos de relajación y el arco de la circunferencia aparece achatado y/o su centro de circunferencia se localiza bajo el eje real. En los materiales cerámicos dieléctricos, donde hay más de una fase o estructuras diferentes, se observan arcos sucesivos o solapados, dependiendo del grado de diferencia microestructural entre las fases y de la homogeneidad de cada una de ellas. Así, un material dieléctrico puede asimilarse a un circuito RC paralelo o a varios circuitos RC paralelo ubicados en serie.<sup>16</sup> El método de impedancia compleja consiste en representar la impedancia en el plano complejo, ajustar matemáticamente con una semicircunferencia los arcos que aparecen en la representación, y calcular la conductividad a partir de la intersección de la semicircunferencia con el eje real. El solapamiento de arcos es la principal fuente de error en el cálculo de la conductividad por este método, influye en menor grado sobre el arco menos definido y en ocasiones no permite realizar cálculos con un error aceptable.

Al representar el logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura, usualmente los datos se ajustan a una recta, y con ello a un modelo de semiconducción expresado por:

$$\sigma \approx \exp(-E_a / kT) \dots(11)$$

del cual es posible extraer el valor de la energía de activación  $E_a$  del proceso involucrado.



## REFERENCIAS

1. Anthony R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", ed. John Wiley and Sons
2. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing", ed. Taylor & Francis Group, 2007
3. W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" Second Edition, ed. John Wiley & Sons, Inc, 1976
4. P.H. Xiang, Y. Kinemuchi, T. Nagaoka, K. Watari, "Sintering Behaviors of Bismuth Titanate Synthesized by a Coprecipitation Method", Mater. Lett. 2005; 59: 3590-3594
5. S.P. Casagrande, R. Castillo, "Método de Rietveld Para el Estudio de Estructuras Cristalinas", REVCUNI, 2005; 9, 1
6. R.A.Young, "The Rietveld Method", International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1996
7. L.E. Fuentes, M.E. Fuentes, "La Relación Estructura-Simetría-Propiedades en Cristales y Policristales", Ed. Reverté, 2008
8. G. Feng, H.Rongzi, L. Jiaji, L Zhen, C. Lihong, T. Changsheng, "Phase Formation and Characterization of High Curie Temperature  $x\text{BiYbO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 2008; en Prensa
9. Y. Qiao, C.J. Lu, Y.J. Qi, Y.H. Zhou, "Crystallization and Electrical Characteristics of Ferroelectric  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films Prepared by a Sol-Gel Process", Physica B. 2008; 403: 2488-2494
10. M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, "Cation Distribution and Structural Instability in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 2001; 40: 5572-5575
11. M. K. Jeon, Y. Kim, J. M. Shon, S. I. Woo, "Cation disorder study of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  by neutron powder diffraction and Raman spectroscopy". J. of Phys D: Appl. Phys. 2004; 37: 2588-2592.



12. Y. Wang, X. Zhang, Y. Feng, W. Tang, G. Cheng, Y. Zhu, “Structural and optical properties of  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by metal-organic solution deposition”, *Mater. Lett.* 2004; 58: 813-816
13. J. F. Fernández, J. Frutos, “Introducción a la Electrocerámica”, Corporación Iberoamericana CYTED, 2003
14. V.K. Wadhawan, “Introduction to Ferroic Materials”, ed. Gordon and Breach Science Publishers, 2000
15. T. Suzuky, T. Yamazaki, E. Hosaka, R. Yoshiota, “Quenched Metastable Phases and Their Transformations on Heating in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  System”, *J. Mater. Sci.* 1985; 20: 4155-4162
16. A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, “Characterization of Electrical Materials Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy”, *J. of Electroceramics* 1997; 1,1: 65-71



## **CAPITULO III PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En el capítulo I se mostraron tres de los métodos más utilizados en la síntesis de polvos cerámicos ferroeléctricos, al evaluar las ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos se eligió el método de coprecipitación debido a que mediante este método es posible obtener tamaños de partículas más pequeños que con el proceso de estado sólido, además es mucho más sencillo evitar las fases secundarias indeseadas que comúnmente se presentan en las reacciones de estado sólido y el riesgo de contaminación es mucho menor con respecto a este mismo método. Por otro lado, para el desarrollo del presente proyecto es importante obtener cantidades considerables de un mismo lote de polvos para cada una de las soluciones sólidas, esta situación resulta en una limitante para ocupar el método de sol-gel, ya que es difícil obtener grandes cantidades de producto debido a la enorme contracción que se genera en el material durante el proceso de secado del gel, sin mencionar el elevado costo de los materiales de partida en comparación de los precursores utilizados para el proceso de coprecipitación.

### **III.1 SÍNTESIS DEL TITANATO DE BISMUTO EN SOLUCIÓN SÓLIDA CON $\text{Nd}^{3+}$ O $\text{La}^{3+}$ VÍA COPRECIPITACIÓN**

Para obtener los materiales se partió de los precursores, nitrato pentahidratado de bismuto (III) ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) marca Aldrich al 98% , isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ ) marca Aldrich al 97% y óxido de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) marca Ventron al 99.9% o acetato hidratado de lantano ( $((\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{La} \cdot \text{H}_2\text{O})$ ) marca Aldrich al 99.9% y se determinó el límite de solubilidad en ácido nítrico, ( $\text{HNO}_3$ ) marca Baker al 65%, en una solución al 20% (esto quiere decir 80%  $\text{H}_2\text{O}$  y 20%  $\text{HNO}_3$  en volumen) para las sales de Bi, Nd y La.



Inicialmente el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{La} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se disolvieron en  $\text{HNO}_3$  al 20% y mantenidos en agitación magnética, por otro lado el isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ ) se disolvió en un medio alcohólico ácido de 5% en volumen de  $\text{HNO}_3$  y 95% en volumen de isopropanol.

Para comenzar la reacción, se mezclaron el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{La} \cdot \text{H}_2\text{O}$  disueltos en  $\text{HNO}_3$  y mantenidos en agitación magnética; posteriormente se agregó la solución alcohólica ácida de  $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$  muy lentamente y manteniendo la agitación magnética. El medio ácido de las tres disoluciones fue necesario para evitar la hidrólisis del alcóxido metálico,  $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ , y para conseguir disolver los precursores de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  sin que el óxido precipite.

Una vez que se obtuvo una solución homogénea se agregó mediante goteo lento una solución acuosa de hidróxido de amonio, ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) marca Baker al 28-30%, en una solución al 50% para provocar la hidrólisis de los cationes implicados. Durante todo el proceso de coprecipitación es muy importante mantener la agitación magnética vigorosa y constante ya que con esto se favorece una mezcla homogénea y fina.

En el proceso de la hidrólisis se alcanzó un medio básico de pH 11 para asegurar la coprecipitación conjunta y cuantitativa de todos los cationes y evitando así que quedaran restos de estos en la disolución, ya que esto ocasionaría modificaciones en la estequiometría de los materiales finales.

Una vez alcanzada la coprecipitación total de los polvos se realizó el lavado mediante decantación del polvo coprecipitado con alcohol etílico para eliminar restos del ion  $\text{NH}_4^+$  en disolución, ya que la presencia de sales inorgánicas en el polvo coprecipitado da lugar a cuellos de unión entre las partículas, lo que produce aglomerados durante la etapa de secado, los cuales pueden contribuir notablemente en la distribución final del tamaño de partícula de los polvos. El lavado por decantación se repitió hasta alcanzar un pH 7 en la suspensión, posteriormente el polvo se filtró y se secó en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas para garantizar que no hubiera presencia de líquido residual entre las partículas lo cual ocasionaría una aglomeración de las mismas.



La siguiente etapa del proceso fue someter los polvos a un tratamiento térmico que permitió la eliminación de los orgánicos y nitratos remanentes del proceso de coprecipitación. Debido a que los polvos obtenidos por coprecipitación presentan un alto grado de reactividad, una rampa de calentamiento inadecuada puede ocasionar proyecciones del material fuera del crisol, por esta razón se realizó un análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en ingles), mostrado en la figura III.1, el cual nos permitió conocer los máximos exotérmicos de la reacción; alrededor de estos puntos la reactividad aumenta, por lo cual, las rampas de calentamiento deben ser lentas, además, se decidió mantener al material durante una hora alrededor de los máximos exotérmicos para permitir la total eliminación de los residuos orgánicos y de nitratos proveniente de la reacción de coprecipitación.

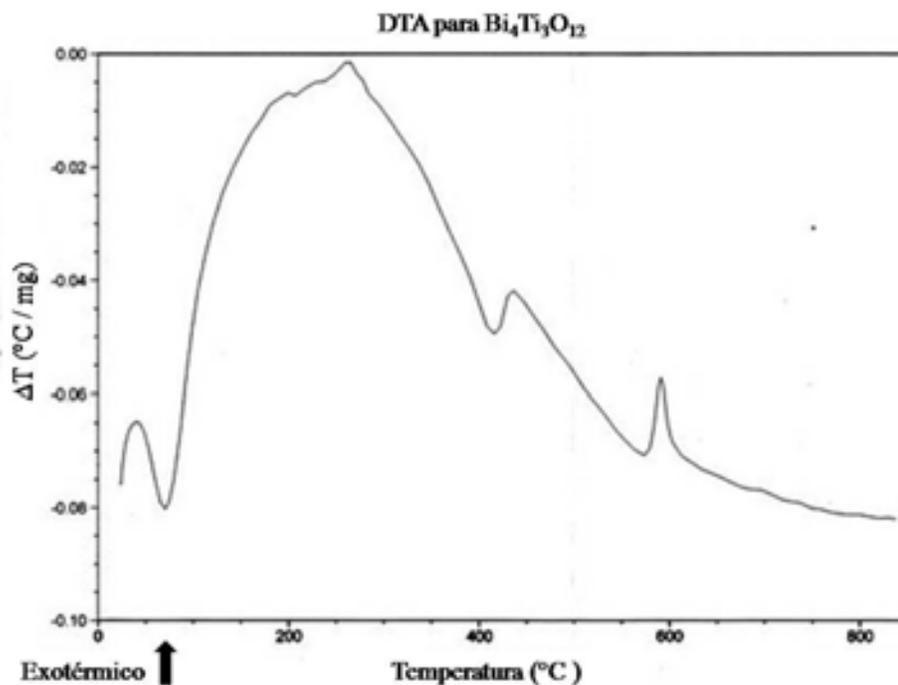


Figura III.1 Análisis térmico diferencial de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La rampa de eliminación de orgánicos, queda de la siguiente manera:



- De temperatura ambiente a 230°C con una rapidez de 3°/min permaneciendo a 230°C durante una hora
- De 230°C a 400°C con una rapidez de 3°/min permaneciendo a 400°C durante una hora
- De 400°C a 580°C con una rapidez de 3°/min permaneciendo a 580°C durante una hora.
- De 580°C a temperatura ambiente con una rapidez de enfriamiento de 3°/min (sin embargo, este proceso está limitado por la capacidad de difusión calorífica del elemento calefactor)

Posteriormente, el polvo calcinado fue sometido a un proceso de molienda buscando tener uniformidad en tamaño de partícula así como un tamaño de partícula lo mas pequeño posible, ya que esto nos permitirá en un futuro obtener pastillas altamente densificadas. La molienda se llevó a cabo mediante un molino de atricción durante 4 horas con bolas de zirconia ( $ZrO_2$ ) de un milímetro de diámetro, y como medio de molienda se utilizó isopropanol mezclado con un dispersante Dolapix CE 64 (Zschimmer Schwartz GmbH) en 0.3% en peso aditivo, para impedir la floculación durante el proceso.

Finalmente el polvo se filtró y se secó a 200°C durante 8 horas y después fue tamizado en una malla de 100 $\mu$ m.

El uso de este método de síntesis resulto bastante exitoso en función de las perspectivas inicialmente planteadas, se logró obtener tamaños de partícula del orden de 200 nm, además, se obtuvieron lotes de polvos de alrededor de 40 g para cada solución sólida, y como se verá más adelante, se lograron sintetizar todas las soluciones sólidas sin presencia de fases indeseables.

En la figura III.2 se muestra el diagrama de flujo del proceso de coprecipitación para las soluciones sólidas de  $Bi_{4-x}RE_xTi_3O_{12}$  (en donde RE es La o Nd)



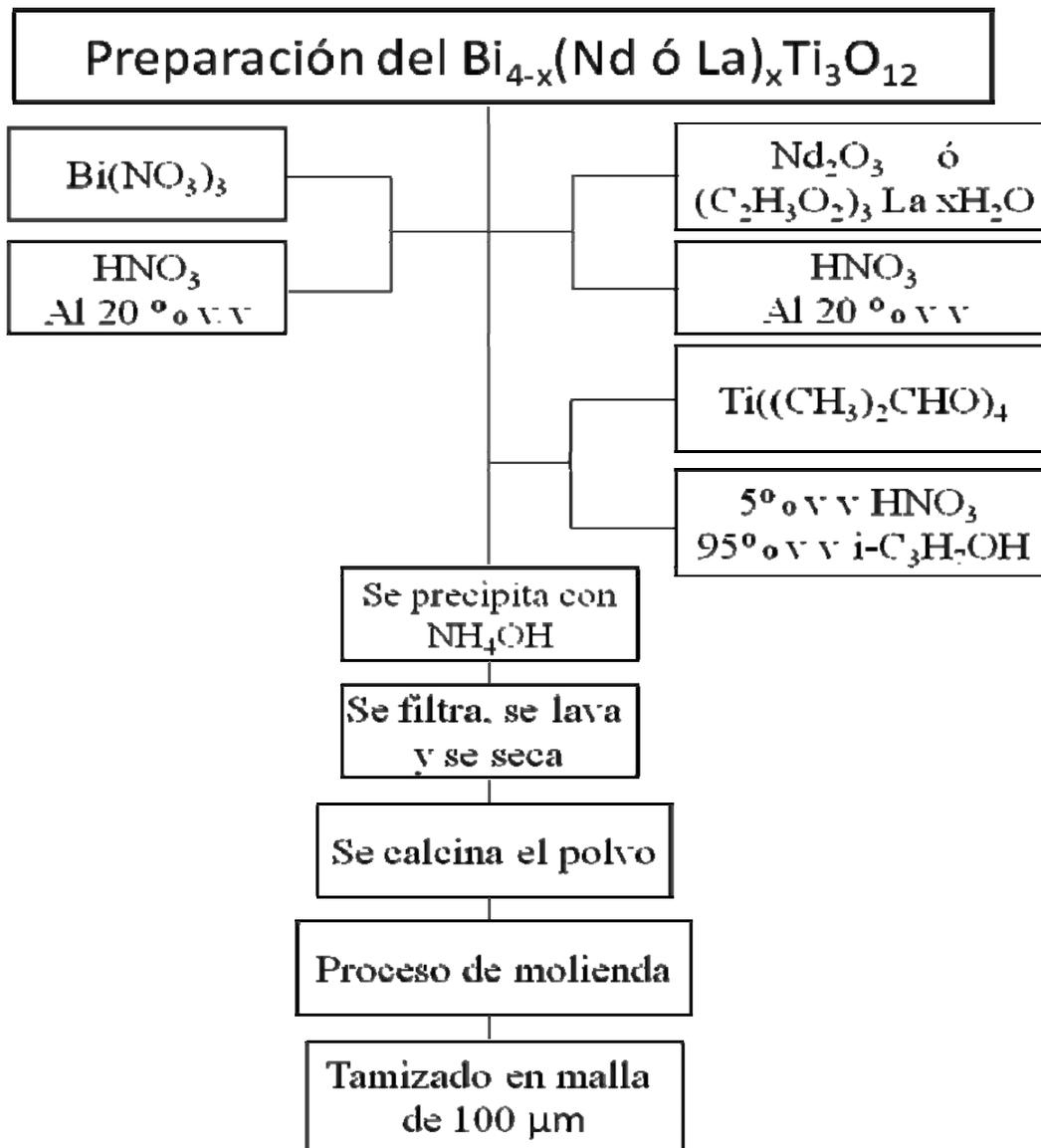
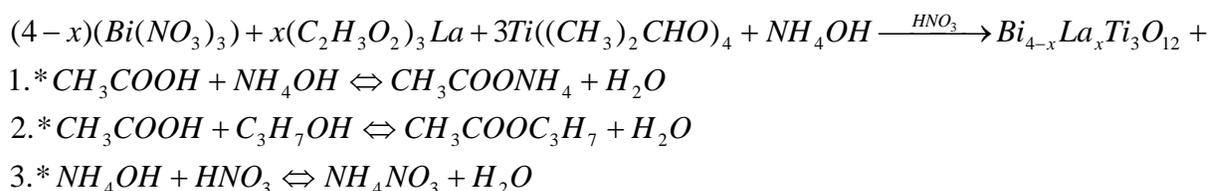


Figura III.2 Diagrama de flujo para la preparación de las soluciones sólidas de BIT con  $\text{La}^{3+}$   $\text{Nd}^{3+}$

A continuación se presentan las reacciones químicas para la obtención de las soluciones sólidas BLT y BNT mediante el método de coprecipitación.

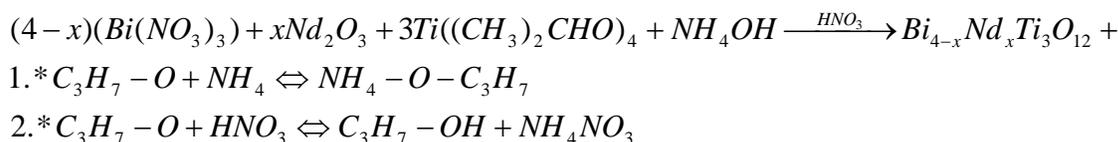
Para las soluciones sólidas de BLT se tiene:





donde 1,2,3 son soluciones en equilibrio

Para las soluciones sólidas de BNT se tiene la siguiente reacción química:



donde 1,2 son soluciones en equilibrio

## III.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para seguir el proceso de las reacciones, se analizaron las muestras mediante difracción de rayos X, para lo cual se ocupó un difractómetro D8 Advance, Bruker Instruments con un detector VANTEC-1, usando una radiación monocromática de  $CuK\alpha$  como fuente. Posteriormente, los resultados obtenidos se compararon con la tarjeta JCPDS 35-0795 mostrada en el anexo 1, la cual corresponde al  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .

Los resultados además de ser comparados con la tarjeta JCPDS 35-0795, fueron utilizados para realizar un refinamiento estructural Rietveld, para lo cual se utilizó el software FullProf Suite de febrero de 2007.

El FullProf es un programa que ha sido desarrollado para realizar análisis estructural por refinamiento Rietveld a partir de los datos de difracción de rayos X realizados a polvos a paso constante o variable en el barrido del ángulo  $2\theta$ . Este programa puede ser usado como una herramienta de perfil comparativo.<sup>1</sup>



Para el refinamiento Rietveld se utilizó el grupo espacial  $B_{2cb}$  propuesto por Rae y colaboradores<sup>2</sup> y los parámetros  $a = 5.450 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4059 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.832 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  y  $\text{CuK}\alpha$ , cuya longitud de onda es  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

### III.3 CONFORMADO Y SINTERIZACIÓN DEL POLVO CERÁMICO

Para el conformado de las pastillas, se agregó al polvo un aditivo de prensado Hispasil 1730 marca PROSIDER, el cual permite tener una mejor unión entre granos y de esta manera poder alcanzar una densidad óptima. El polvo fue tamizado en una malla de  $100 \mu\text{m}$  con esto se garantizó tener polvo uniforme y así un mejor llenado del troquel.

El conformado de polvo se realizó en forma de discos con un diámetro de  $1.3 \text{ cm}$  y un espesor promedio de  $1.5 \text{ mm}$ . Se utilizó un troquel de acero inoxidable Aldrich, y se aplicó una presión uniaxial de  $7.5 \text{ Ton}$  durante  $90 \text{ segundos}$ . Después de prensar el polvo se procedió a la eliminación de los materiales orgánicos con una etapa de calcinación la cual consistió en calentar las pastillas hasta  $600^\circ\text{C}$  durante una hora con una rapidez de calentamiento y enfriamiento de tres grados por minuto, lo cual nuevamente está limitado por la capacidad de difusión calorífica del elemento calefactor.

El proceso de sinterización se hizo en un horno Thermolyne 46100, en el cual se emplearon distintas temperaturas, las cuales variaron en función de la máxima densidad alcanzada para cada disco después del tratamiento térmico, este análisis se realizó para cada una de los compuestos de las soluciones sólidas. Las temperaturas variaron desde  $800^\circ\text{C}$  hasta  $1200^\circ\text{C}$ , durante  $30 \text{ minutos}$ . Se utilizó una rapidez de calentamiento de  $3^\circ\text{C}$  por minuto y  $10^\circ\text{C}$  por minuto para el enfriamiento.



### III.4 DENSIDAD DE LOS DISCOS SINTERIZADOS

La densidad de los discos sinterizados se determinó mediante una balanza Mettler Toledo AB104-S la cual cuenta con aditamentos que permiten utilizarla como picnómetro que funciona bajo el principio de Arquímedes.

El principio de Arquímedes es un principio físico que afirma que un cuerpo parcial o totalmente sumergido en un fluido estático, será empujado con una fuerza igual al peso del volumen del fluido desplazado por dicho objeto. De este modo cuando el cuerpo está sumergido en el fluido, se genera un empuje hidrostático resultante de las presiones sobre la superficie del cuerpo que actúa hacia arriba a través del centro de gravedad del cuerpo y de valor igual al peso del fluido desplazado.

Esta fuerza es conocida como fuerza boyante, la cual se representa de la siguiente manera:

$$F_{\text{boyante}} = (\rho_f - \rho_s) Vg$$

En donde  $\rho_f$ ,  $\rho_s$  son la densidad del fluido y la densidad del sólido respectivamente,  $V$  el volumen del cuerpo sumergido y  $g$  la aceleración de la gravedad.

En la figura III.3 se muestra el equipo utilizado para la medición de la densidad de los discos conformados.



Figura III.3 balanza Mettler Toledo AB104-S con los aditamentos para ser usada como picnómetro



La fuerza boyante que ejerce el líquido sobre un cuerpo en forma vertical y ascendente, cuando éste se halla sumergido, resulta ser también la diferencia entre el peso del cuerpo suspendido en el aire y el peso que tiene el mismo cuerpo cuando se introduce en el líquido. A este último se le conoce como peso “aparente” del cuerpo, pues su peso en el líquido disminuye “aparentemente”. Dado que la fuerza que ejerce la tierra sobre el cuerpo permanece constante, la “pérdida” de peso se debe a la presencia de la fuerza boyante. Haciendo uso de este fenómeno, la determinación de la densidad resulta ser un proceso bastante sencillo. Solamente es necesario pesar la muestra suspendida en el aire, pesar la muestra sumergida en agua y conocer la densidad del agua bajo las condiciones de presión atmosférica y temperatura durante la realización del experimento.

La densidad de la muestra es:

$$\rho_{\text{muestra}} = (\text{masa}_{\text{aire}}) (\rho_{\text{agua}}) / (\text{masa}_{\text{agua}})$$

Este proceso, aunque sencillo, puede generar mediciones erróneas si no se toman en cuenta factores que pueden alterar la medición por ejemplo la presencia de burbujas de aire en la superficie de la muestra, esto generaría una mayor fuerza boyante debido a que la densidad del aire es menor que la del agua.

Los discos se pesaron en aire a temperatura ambiente, posteriormente se introdujeron en vaso de precipitado con agua destilada, el cual se colocó dentro de un limpiador ultrasónico Cole Parmer 8891 durante 30 minutos por cada cara del disco, favoreciendo de esta manera la absorción del agua con la superficie del disco, posteriormente se colocó el vaso de precipitado dentro de un desecador al cual se le aplicó vacío por 1 hora por cada cara del disco, con la finalidad de garantizar el desprendimiento de cualquier burbuja de aire adherida al disco.

### **III.5 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

El análisis por microscopía electrónica se hizo basándose en los resultados de la máxima densidad en las pastillas. Dado que los discos no son conductores, fueron



recubiertos con una película delgada de oro mediante espurreo en un equipo JEOL JFC-1100 para hacerlos conductores. Para el análisis se utilizó el detector de electrones retrodispersados, ya que como se menciono previamente, esta técnica además de analizar la morfología permite determinar la presencia de fases secundarias.

Se realizaron análisis de las soluciones sólidas en los cuales únicamente se observo el efecto que tiene la temperatura en el tamaño de grano, la porosidad, la morfología del grano y texturas. Por otro lado, también se realizaron análisis en los discos cuando alcanzaron su máximo nivel de densificación, en donde se observó de que manera influye el catión sustitucional en el tamaño de grano, la textura, la porosidad y la morfología del grano.

### **III.6 ANÁLISIS DE POLVOS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

Para el análisis de las soluciones sólidas mediante DSC (por sus siglas en ingles), se utilizó un calorímetro diferencial de barrido TGS-DSC, Jupiter STE 449C. La masa de las muestras en promedio fue de 20 mg y como referencia se usó alúmina con una masa promedio de 15 mg. Para el análisis se programó una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, partiendo de temperatura ambiente hasta 950°C en atmósfera de aire.

Los termogramas se analizaron con la ayuda del programa Origin 7.0; la información de los termogramas se comparó con la línea base del equipo, la cual se obtiene programando el equipo para que haga una medición teniendo solamente la muestra de referencia, con lo cual, únicamente se observa el comportamiento de la referencia, por lo tanto, cuando esta línea base se comparó con el termograma obtenido del análisis de las soluciones sólidas, se observó únicamente la información correspondiente a la muestra analizada. En la figura III.4 se ejemplifica este tipo de análisis, en el cual la línea punteada representa la línea base, mientras que la línea continua representa los datos obtenidos a partir del análisis DSC de la muestra.



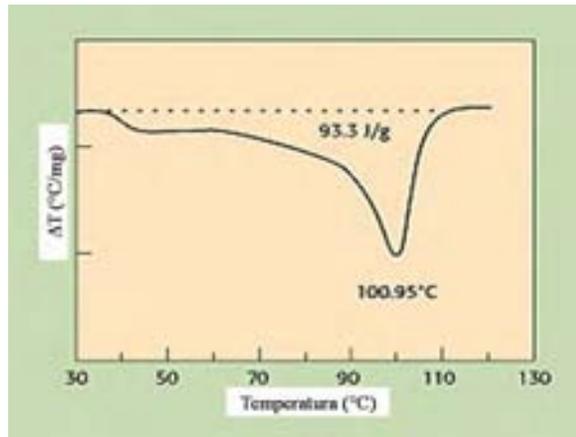


Figura III.4 DSC característico, donde la línea punteada es la línea base y la línea continua representa la información de la muestra.

Para este estudio las muestras fueron polvos sintetizados los cuales fueron tratados térmicamente para eliminar los orgánicos presentes después del proceso de síntesis.

### III.7 ANÁLISIS DE POLVOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis de las soluciones sólidas mediante espectroscopia Raman, se hizo en un equipo Horiba Jobin Yvon T64000 usando una longitud de onda  $\lambda = 514.5$  nm producida por laser de  $Ar^+$ . En la figura III.5 se muestra la imagen del equipo utilizado para la realización del análisis.



Figura III.5 Horiba Jobin Yvon T64000



En el espectro Raman se observan todas las interacciones posibles de primeros vecinos, también llamados modos vibracionales, comúnmente las señales se superponen provocando que los modos no se puedan distinguir por simple inspección, por lo cual se utilizó el software PeakFit AISN que permitió realizar la deconvolución de los picos del espectro Raman. En un estudio previo Osada<sup>3</sup> y colaboradores realizaron el análisis de los modos vibracionales de las soluciones sólidas de BIT con  $\text{La}^{3+}$ , obtenidas mediante estado sólido. Con los resultados de Osada fue posible asignar cada uno de los modos vibracionales con interacciones específicas de dos átomos, con lo cual, al variar la cantidad del catión en las soluciones sólidas y observando la modificación de los modos vibracionales, se observaron los sitios preferentemente ocupados por el  $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Nd}^{3+}$  en el proceso de sustitución.

El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente y en un intervalo de longitud de onda 6 a  $660\text{ cm}^{-1}$ , la masa de la muestra fue de 30 mg en promedio. Las muestras se prepararon a partir de polvos sinterizados en atmósfera controlada.

### III.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS DE LOS DISCOS SINTERIZADOS

Para este análisis se utilizó un equipo Precision impedance analyzer Agilent 4294A con un conector Agilent 16065A el cual se muestra en la figura III.6 y como elemento calefactor una mufla Barnstead Thermolyne 47900 Furnace.



Figura III.6 Precision impedance analyzer Agilent 4294A



Este análisis se llevó a cabo utilizando un barrido de distintas frecuencias, las cuales fueron de 100 Hz, 1KHz, 10 KHz, 100 KHz y 1 MHz; la pastilla se colocó dentro del elemento calefactor y para dar mayor certeza a las mediciones se monitoreó la temperatura interna mediante un dispositivo externo de la mufla, cada vez que se aumentó la temperatura se esperó a observar que la temperatura final se mantuviera estable, cuando estas condiciones se cumplían, se realizó la medición. Las pastillas contaban con un par de electrodos, los cuales estaban conectados mediante un alambre de platino al puente de impedancias. En la figura III.7, se muestra la forma en que fueron montados estos dispositivos.

El análisis de los datos recolectados se llevó a cabo con la ayuda del software Origin 7.0 y ZView 2, con los cuales se determinó la conductividad, la temperatura de Curie, la resistividad y la permitividad para cada una de las soluciones sólidas.



Figura III.7 Mufla Barnstead Thermolyne 47900 Furnace y el montaje del disco con los electrodos y el termopar dentro de la mufla

## II.8.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para las pruebas eléctricas se utilizaron los discos sinterizados que alcanzaron la más alta densidad, ya que esto nos permitió tener una respuesta eléctrica óptima debido a



que la presencia de poros en los discos genera que la intensidad de la señal de respuesta sea baja.

Debido a que los discos no son conductores, fue necesario depositar una película de platino para cada una de las caras; es importante recubrir toda la cara de la pastilla ya que la respuesta eléctrica del disco se verá influenciada por un factor geométrico, a este recubrimiento se le llamó el electrodo del disco y la resistencia promedio para los electrodos fue de  $15\Omega$ . Los contactos con los electrodos se hicieron con placas y alambre de platino para que resistieran temperaturas cercanas a  $700^{\circ}\text{C}$ .



## Referencias

1. S. Petrick- Casagrande, R. Castillo-Blanco, “Método Rietveld Para el Estudio de Estructuras Cristalinas”, REVCUNI, 2005; 9,1
2. D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, A. C. Willis, “Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”. Acta Crys. 1990; B46: 474-487
3. M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, “Cation Distribution and Structural Instability in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”. Jpn. J. Appl. Phys. 2001; 40: 5572-5575



## CAPITULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de cada una de las soluciones sólidas fueron comparados con las reflexiones marcadas en la ficha JCPDS 35-0795 correspondiente al  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  la cual se muestra en el anexo 1.

A continuación, en la figura IV.1, se presentan los difractogramas para la familia de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ :

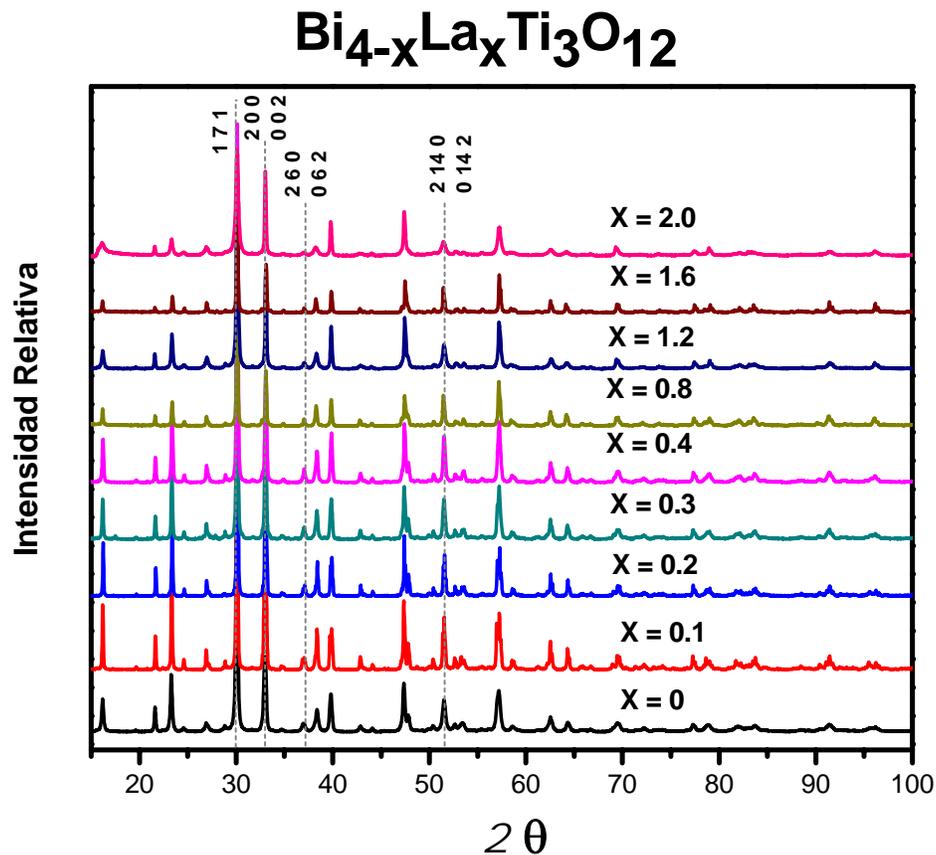


Figura IV.1 Patrones de difracción para polvos de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



En la figura IV.1 anterior se observa que la intensidad de los picos cambia conforme aumenta la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas BLT. De igual manera, la intensidad relativa entre los picos disminuye y el ancho de pico aumenta, lo cual es un claro indicio que la cantidad de catión sustituto en la red tiene influencia en la cristalinidad de las soluciones sólidas BLT, sin embargo estos efectos no sólo son excluyentes a los cambios en la cristalinidad, estas variaciones también pueden ser atribuidos a efectos tales como textura, tamaño de grano, así como tensiones internas.

Tal y como se observa en la figura IV.2, la introducción del  $\text{La}^{3+}$  en la red cristalina de BLT tiene como consecuencia que dos picos perfectamente distinguibles entre sí, se unifiquen, lo cual es un claro indicio que el aumento del catión dopante en la red cristalina genera un cambio en la estructural de las soluciones sólidas BLT.

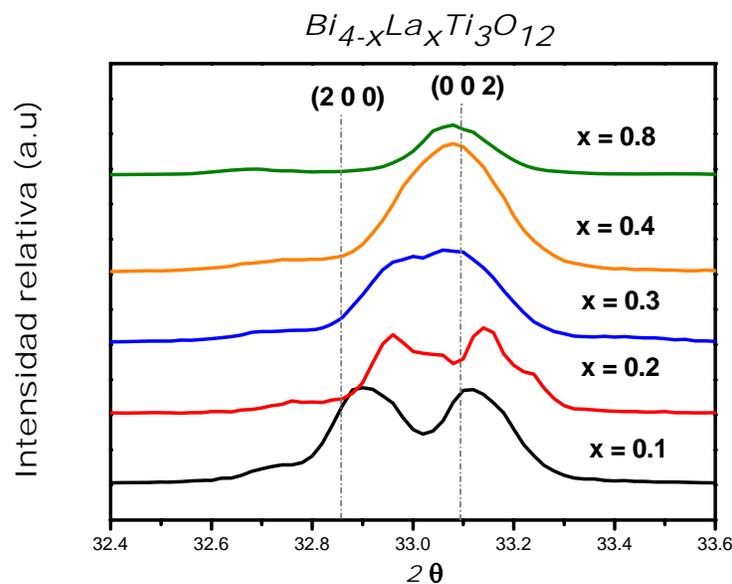


Figura IV.2 coalescencia de las reflexiones (2 0 0) y (0 0 2) conforme aumenta la cantidad de catión dopante en la soluciones sólidas BLT

En la figura IV.2 se observa que las reflexiones (2 0 0) y (0 0 2) se unifican a partir de la composición  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , este mismo comportamiento se presenta en todas las reflexiones donde conmutan los índices de Miller  $h$  y  $l$ . Cuando estas reflexiones se hacen



indistinguibles entre si y forman un solo pico de difracción, se generan las condiciones para suponer un cambio en la simetría cristalina. Por otro lado, también se observa que el ancho de pico aumenta conforme aumenta la cantidad  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas BLT, lo cual puede estar relacionado con tensiones internas generadas por la inserción del  $\text{La}^{3+}$  en la red cristalina.

Para calcular la intensidad relativa, al pico de mayor altura se le asigna un valor de intensidad igual a 100, dando a los restantes picos una intensidad relativa según su altura con respecto a la del pico de máxima altura. El conocer como cambia la intensidad relativa se obtiene información de como algunos planos cristalográficos que pueden ser favorecidos en su crecimiento en función de la cantidad del catión en la serie de soluciones sólidas. En la figura IV.3 se realizan los cálculos de las intensidades relativas entre la reflexión (1 7 1) y las reflexiones (0 6 0) y (2 0 0). Se escogieron estas dos reflexiones debido a que la reflexión (2 0 0) y (0 0 2) tienden a unificarse como ya lo vimos previamente, y la reflexión (0 6 0) es una dirección perpendicular a ambas.

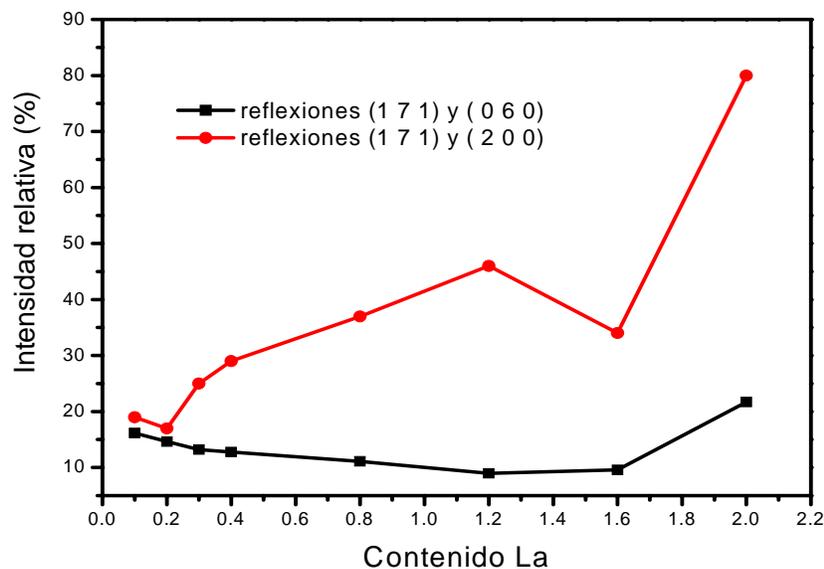


Figura IV.3 Intensidades relativas del pico mas intenso (1 7 1) con las reflexiones (2 0 0) y (0 6 0)



En la figura IV.3 se observa que para la reflexión (2 0 0) existe un claro crecimiento conforme aumenta la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT, con lo cual, se observa que se esta generando una orientación preferencial en esta dirección, mientras que para la reflexión (0 6 0), la inserción de catión no genera cambios significativos en las intensidades relativas, por esta razón no hay evidencia de que exista orientación preferencial en esta dirección.

Con base a las observaciones anteriores es de suponer que algunos planos cristalográficos se ven favorecidos en su crecimiento, mientras que otros planos decrecen o permanecen invariantes, lo cual tendrá efectos sobre la microestructura en los discos conformados de las soluciones sólidas y por ende, habrá un efecto directo en sus propiedades eléctricas. Como se ha visto hasta ahora, el catión ejerce una fuerte influencia sobre la estructura cristalina, por tal motivo se debe esperar que otros parámetros cristalinos se modifiquen, tales como, los parámetros de red y el tamaño promedio de cristal, entre otros.

Mediante el refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción, se obtuvieron los parámetros de red, los cuales permiten comprender como se modifica la estructura cristalina en la solución solida en función de la cantidad de catión sustituto. En la figura IV.4 se presentan los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld.

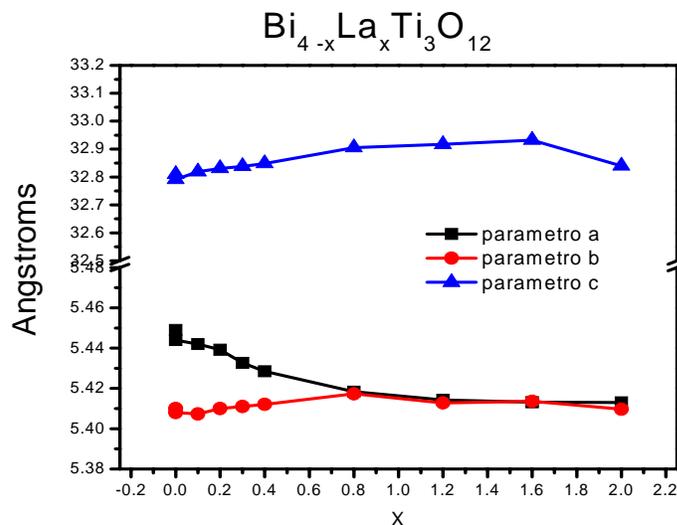


Figura IV.4 Variación de los parámetros de red del  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$



En la figura IV.4, para el BIT puro ( $x = 0$ ) se muestran dos valores, el de valor mayor corresponde a los parámetros reportados en la tarjeta JCPDS 35-0795 y el de menor valor corresponde a los parámetros obtenidos a partir del refinamiento Rietveld del difractograma del BIT puro obtenido vía coprecipitación. Se observa que la inserción del  $\text{La}^{3+}$  en la red está generando un cambio en la estructura cristalina. Los parámetros  $a$  y  $b$  convergen a partir de  $x = 0.8$ , con lo cual se tiene evidencia de un probable cambio de estructura cristalina ortorrómbica a tetragonal.

Los difractogramas de los especímenes de las soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  para  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$  y  $2.0$  se muestran en la figura IV.5

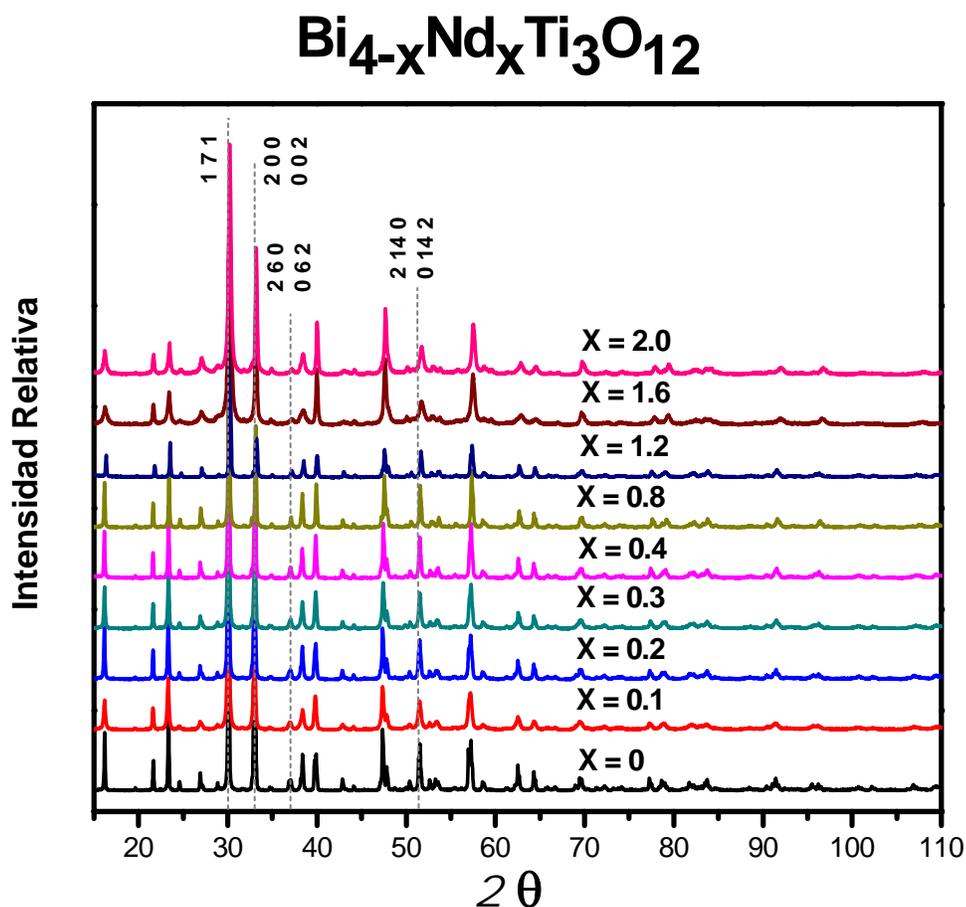


Figura IV.5 Patrones de difracción para polvos de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



En la figura IV.5 se observa que al igual que como sucedió para las soluciones sólidas de  $\text{La}^{3+}$ , la intensidad de los picos varía conforme aumenta la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$ , de igual manera, la intensidad relativa entre los picos se modifica y el ancho de pico aumenta. Por lo tanto, nuevamente se observan indicios que la cantidad de catión en la red tiene influencia en la cristalinidad, texturización, tamaño de grano y, eventualmente, el aumento del catión dopante en las soluciones sólidas BNT puede generar un cambio en la estructura cristalina pasando de una simetría ortorrómbica a una tetragonal.

Al igual que para las soluciones sólidas BLT, se hará el seguimiento de las intensidades relativas para las soluciones sólidas BNT entre la reflexión mas intensa (1 7 1) y las reflexiones (2 0 0) y (0 6 0) de cada difractograma. Los resultados de estos análisis se muestran en la figura IV.6

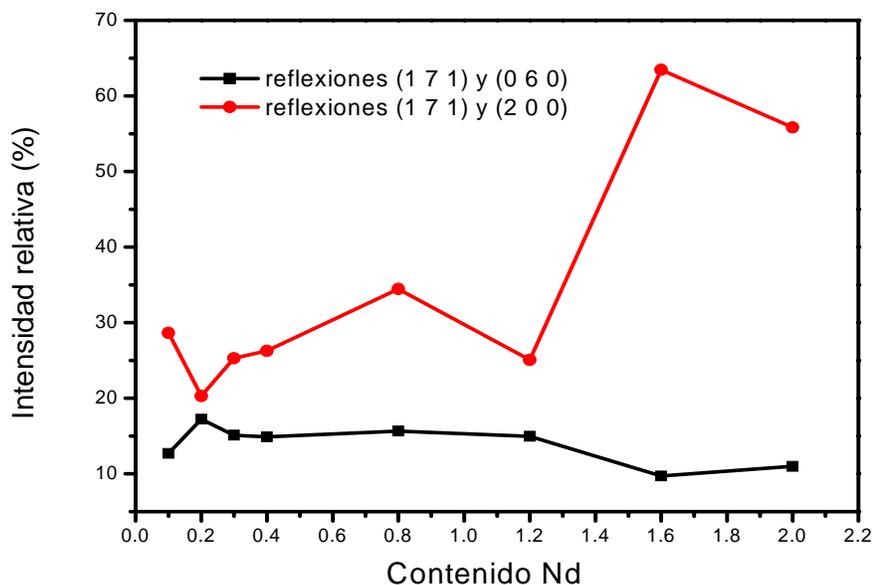


Figura IV.6 Intensidades relativas del pico mas intenso (1 7 1) con las reflexiones (2 0 0) y (0 6 0)

Tal y como sucede para las soluciones sólidas  $\text{La}^{3+}$ , en la figura IV.6 se observa que la intensidad relativa para la reflexión (2 0 0) aumenta con la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  en la solución sólida BNT, lo cual es un indicio de una orientación preferencial en esta dirección,



mientras que la reflexión (0 6 0) aparece casi invariante a la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  en la solución sólida BNT.

De la misma manera que en las soluciones sólidas BLT, se espera que los cambios en la cristalinidad, texturización, esfuerzos internos, entre otros, los cuales son producidos por la inserción  $\text{Nd}^{3+}$  en la soluciones sólidas BNT, tengan efectos en la microestructura de los discos conformados de BNT y por lo tanto en la respuesta eléctrica de los mismos.

En la figura IV.7 se presentan los parámetros de red para los diferentes valores de  $x$  de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , los cuales fueron obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de cada uno de los difractogramas para estas composiciones.

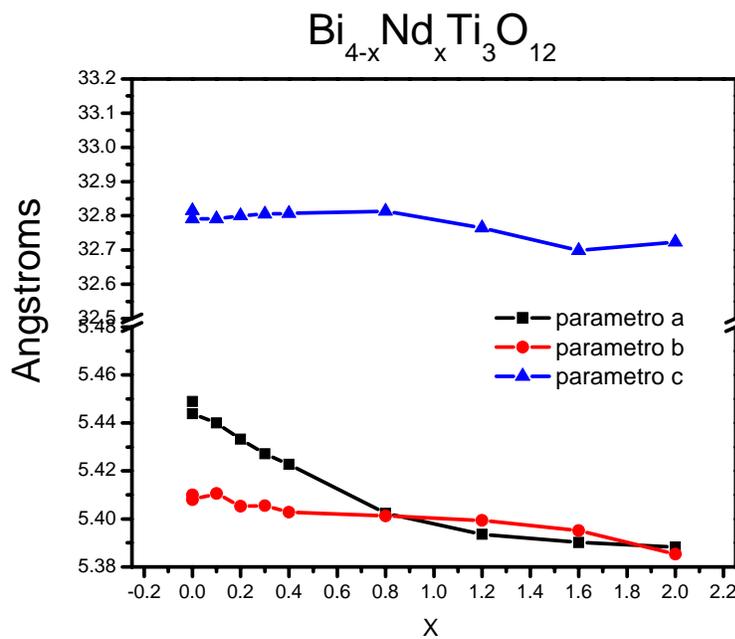


Figura IV.7 Variación de los parámetros de red del  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la cantidad de los diferentes valores de  $x$ .

En la figura IV.7 al igual que para la figura IV.4 los primeros dos puntos correspondientes al BIT puro, el de mayor valor corresponde a los parámetros reportados en la tarjeta JCPDS 35-0795 y el de menor valor corresponde a los parámetros obtenidos a partir del BIT puro preparado vía coprecipitación para el desarrollo del presente trabajo. Tal



y como sucede en las soluciones sólidas de BLT, se observa que la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  en la red, genera un cambio en la estructura cristalina. Los parámetros  $a$  y  $b$  convergen a partir de  $x = 0.8$ , con lo cual se tiene evidencia de una probable transición en la celda unitaria de ortorrómbico a tetragonal.

El volumen de la celda cristalina se obtiene al multiplicar los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ , conociendo el volumen, se podrá saber si la celda se contrae o se expande. Conociendo como se modifica el volumen de la celda, se observará que tanto se está deformando la celda cristalina en función de la cantidad del catión en la red. Es importante hacer notar que las propiedades eléctricas de las composiciones están estrechamente ligadas a su estructura cristalina, con lo cual, el volumen de la celda es un parámetro muy importante para poder conocer los distintos factores que tienen influencia el comportamiento eléctrico de las soluciones sólidas. El volumen de la celda unitaria para las soluciones sólidas BLT se muestra en la figura IV.8.

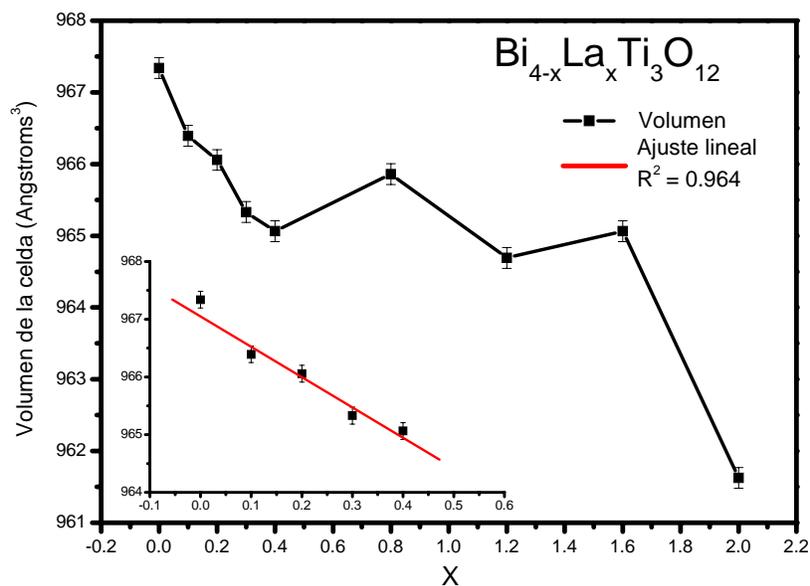


Figura IV.8 Volumen de la celda cristalina para las soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

En la figura IV.8 se observa que para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.1$ ,  $0.2$ ,  $0.3$  y  $0.4$  hay una reducción lineal en el volumen de la celda, el cual puede estar



relacionado con la disminución en la distorsión de los octaedros formados por oxígenos en la estructura cristalina <sup>1,2,3</sup>, esta disminución en la distorsión de los octaedros formados por oxígenos puede estar generando que los parámetros *a* y *b* sean tan similares que se vuelvan indistinguibles y tal como lo supusimos previamente, tener una transición de una celda ortorrómbica a una celda tetragonal.

Por otro lado para las soluciones sólidas con *x* = 0.8, 1.2, 1.6 esta tendencia lineal desaparece y el volumen permanece relativamente constante, lo cual implica que a partir de *x* = 0.8 la red cristalina no presenta cambios significativos debido a la inserción del La <sup>3+</sup>; para la composición *x* = 2, hay un cambio tan abrupto que nos hace suponer que la solución sólida se ha saturado, ya que en esta composición la solución sólida se encuentra en el límite de solubilidad.

A continuación en la figura IV.9 se presenta el comportamiento del volumen en la celda unitaria para las soluciones sólidas de BNT:

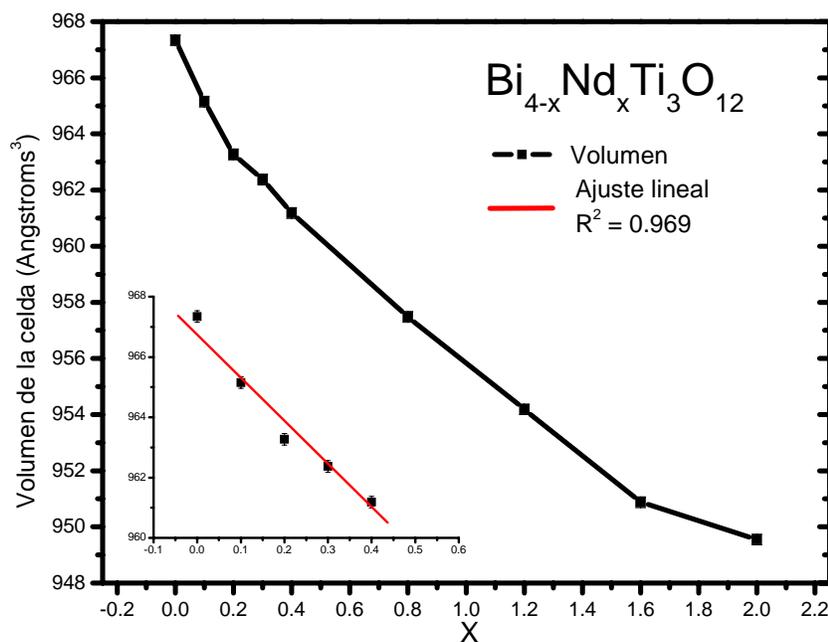


Figura IV.9 Volumen de la celda cristalina para las soluciones sólidas de Bi<sub>4-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

En la figura IV.9 se observan los valores del volumen para las soluciones sólidas de BNT y de igual forma que para las soluciones sólidas de BLT, se realizó un ajuste lineal



en las composiciones con  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ; se observó que el volumen de las composiciones se ajusta linealmente y se observa que el volumen en estas soluciones sólidas decrece linealmente. Tal y como sucede en el BLT este comportamiento lleva a suponer que se observa el proceso de transición de una celda ortorrómbica a una tetragonal.

Para las composiciones  $x = 0.8, 1.2,$  y  $1.6$  se observa que el volumen decrece, lo cual es un indicio que la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  en la soluciones sólidas de BNT continua generando distorsiones en los octaedros formados por los oxígenos o incluso puede llegar a distorsionar la distancias interatómicas de las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , sin embargo, hasta este momento es imposible discrepar con certeza las razones de este comportamiento. Mediante la espectroscopia Raman y los resultados obtenidos a partir del refinamiento Rietveld será posible elucidar sobre las modificaciones en la red cristalina de las soluciones sólidas de BNT.

Para la solución sólida de BNT con  $x = 2$ , tal y como sucedió para las soluciones sólidas de BLT, se observa que cambia su comportamiento en relación a las composiciones anteriores, con lo cual, se estima que este espécimen se encuentra muy cerca del límite de solubilidad.

Comparando el comportamiento de ambas soluciones sólidas, se observa que el BNT presenta una disminución en el volumen mucho más significativa que el BLT, lo cual permite suponer que debido a la contracción de la celda unitaria en el BNT, la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  sustitucional del  $\text{Bi}^{3+}$  en el sitio A de la perovskita será menor en comparación que para el  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT y buscará alojarse en las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  a valores menores de  $x$  en comparación del BLT, pero estas suposiciones se podrán confirmar o desechar con la ayuda del refinamiento Rietveld y la espectroscopia Raman.



## IV.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido en las soluciones sólidas BLT y BNT para las composiciones  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 1.2$ ; se observó que a partir de  $x = 0.4$  las condiciones experimentales no permitían observar las transiciones de fase.

Los termogramas para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  se presentan a continuación en la figura IV.10:

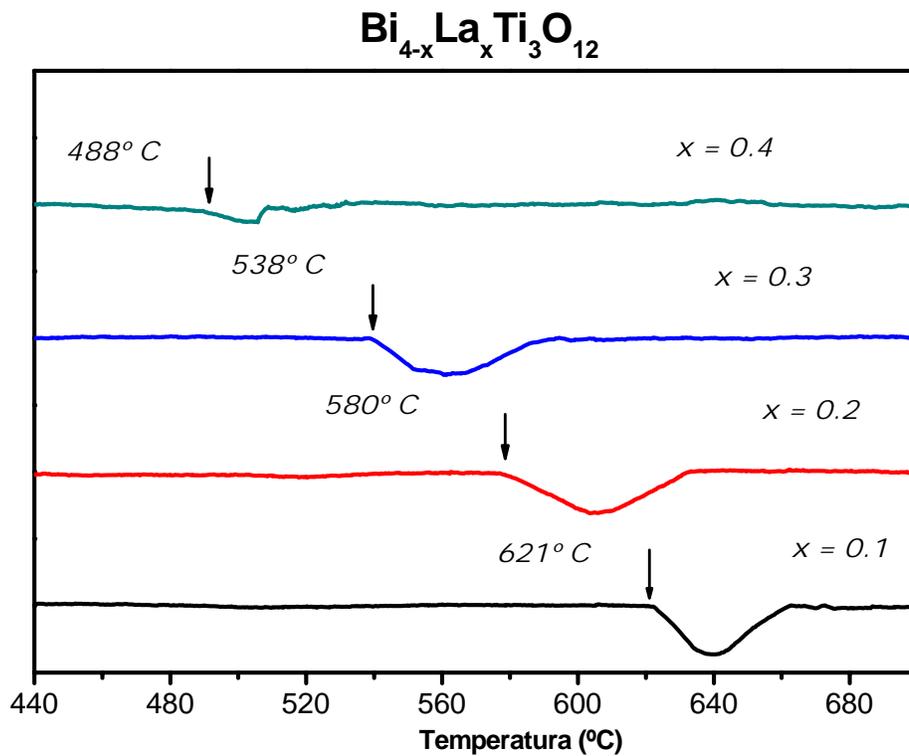


Figura IV.10 Termogramas para polvos de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y la temperatura de transición de fase para diferentes valores de  $x$

En la figura IV.11 se presentan los termogramas para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$



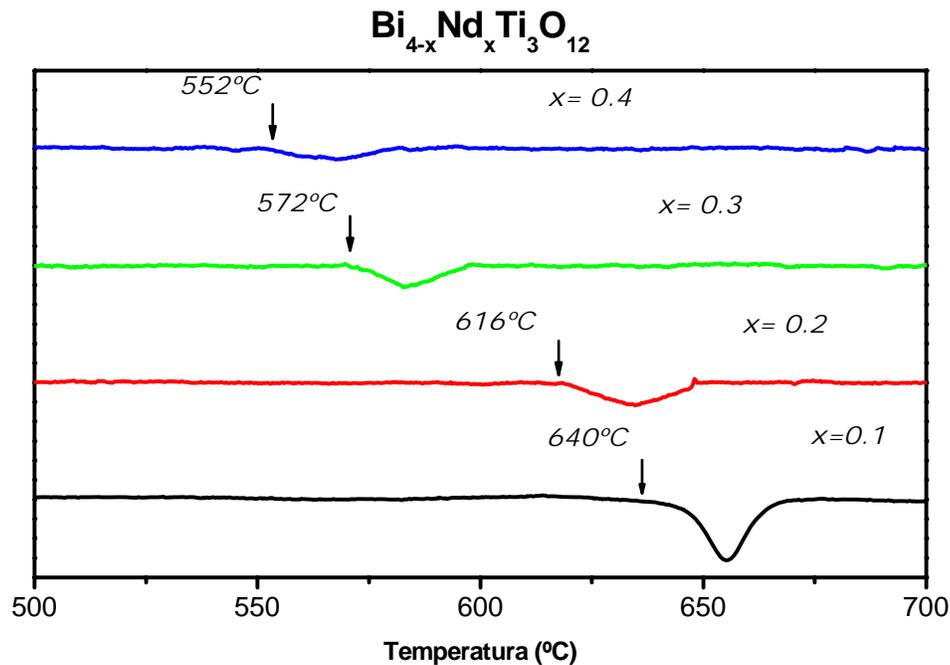


Figura IV.11 Termogramas para polvos de  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y la temperatura de transición de fase para diferentes valores de  $x$

Las figuras IV.10 y IV.11 muestran los termogramas para diferentes composiciones de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x \leq 0.4$ ; en los termogramas se observa una transición de fase, la cual depende de la cantidad de catión incorporado. La temperatura a la cual inicia esta transición de fase es llamada la temperatura de Curie y es justamente cuando el material pierde sus propiedades ferroeléctricas y se convierte en un material paraeléctrico. En 1969 Wolfe y Newnham mostraron que las familias  $\text{Bi}_{4-x}\text{RE}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (donde RE = tierras raras) tienen una dependencia lineal en su temperatura de Curie en función del catión dopante<sup>4</sup>. Así mismo, propusieron un modelo matemático para poder representar este comportamiento.

A continuación en las figuras IV.12 y IV.13 se muestra la temperatura de Curie en función de la cantidad de catión dopante en las soluciones BLT y BNT respectivamente.



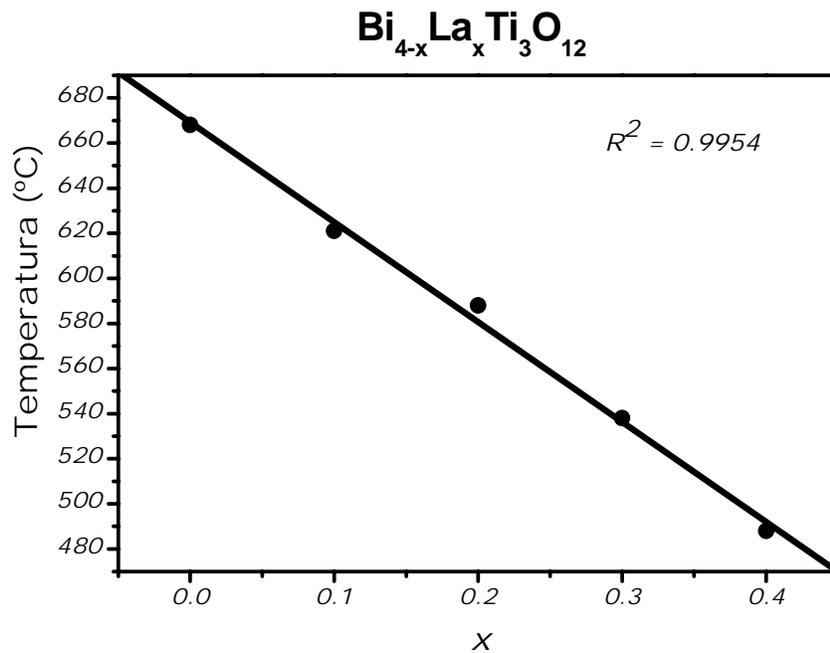


Figura IV.12 Dependencia lineal de la temperatura Curie para las soluciones sólidas Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

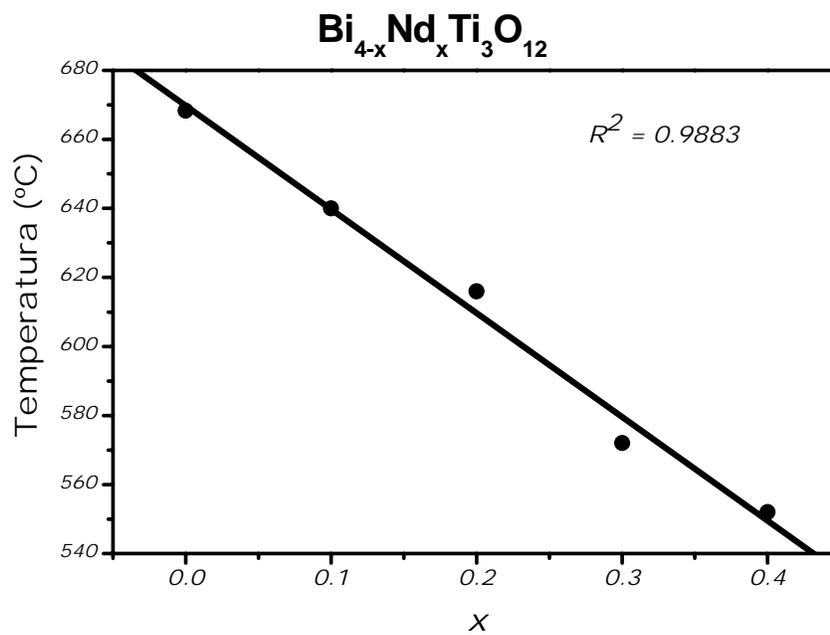


Figura IV.13 Dependencia lineal de la temperatura Curie para las soluciones sólidas Bi<sub>4-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

Tal y como lo predice Wolfe y Newnham, las composiciones presentan una dependencia lineal, como lo muestran las figuras IV.12 y IV.13. Sin embargo las



temperaturas de Curie de estas composiciones no se ajustan al modelo matemático propuesto por ellos, lo cual puede ser explicado debido que los compuestos trabajados por ellos, fueron obtenidos vía estado sólido, lo cual hace suponer que se utilizaron temperaturas de síntesis mas elevadas que las requeridas para polvos obtenidos vía coprecipitación, tal y como se realizó en el presente trabajo, con lo cual esta tesis propone hacer modificaciones en el ajuste de parámetros del modelo inicial y así realizar una modelación de las temperaturas de Curie para las soluciones sólidas obtenidas vía coprecipitación. Para poder modelar matemáticamente los resultados obtenidos, se realizó un desarrollo similar al que habían hecho Wolfe y Newnham, pero ahora ajustando con las temperaturas obtenidas de manera experimental para las soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{4-x}\text{RE}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  obtenidas vía coprecipitación.

Del ajuste lineal se desprende las siguientes ecuaciones:

$$T_{c \text{ BLT}} = 669 - 443 (x) \dots\dots\dots (\text{eq. 1}) \quad R^2 = 0.9954$$

$$T_{c \text{ BNT}} = 669 - 300 (x) \dots\dots\dots (\text{eq. 2}) \quad R^2 = 0.9883$$

donde  $x$  es la cantidad de catión en la solución sólida, 669 la temperatura de Curie para el BIT puro.

Wolfe y Newnham proponen un modelo lineal en donde relacionan la pendiente del ajuste lineal de la variación en la temperatura de Curie en función del catión incorporado, con los radios iónicos de las tierras raras  $^{3+}$ . Para realizar este modelo fue necesario calcular la mínima distancia que puede haber entre el bismuto y los oxígenos, ellos determinaron que esta distancia es  $r_o = 0.83 \text{ \AA}$ . El modelo lineal propuesto es el siguiente:

$$Tc = 669 - M (r_{\text{RE}}^{3+} - r_o) (x) \dots\dots\dots (\text{eq. 3})$$

donde  $M$  es una constante,  $r_{\text{RE}}$  es el radio iónico de la tierra rara y 669 es la temperatura de Curie del BIT puro.



Para los compuestos BLT, los radios iónicos son  $r_{La^{3+}} = 1.14 \text{ \AA}^5$ , remplazando estos valores en la ecuación (3) e igualando con la ecuación (1), se obtiene que

$$\mathbf{M=1429}$$

Para obtener  $M$  para las soluciones sólidas BNT, en donde el radio iónico del  $Nd^{3+}$  es  $r_{Nd^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}^5$ , se utilizó mediante el mismo procedimiento y el valor de  $M$  resulta ser el mismo que para las soluciones sólidas con  $La^{3+}$ , por lo cual, se puede deducir que la constante  $M$  es independiente del tipo de tierra rara que se utilice para formar las soluciones sólidas en el BIT.

Usando el modelo propuesto por Wolfe y Newnham, la dependencia de la temperatura de Curie como función de la concentración del catión para las composiciones BLT y BNT obtenidas vía coprecipitación esta dada por:

$$\mathbf{T_c = 669 - 1429 (r_{ER^{3+}} - 0.83) (x)} \quad \mathbf{(eq. 4)}$$

Para el BLT tenemos la siguiente ecuación:

$$\mathbf{T_{cBLT} = 669 - 1429 (1.14 - 0.83) (x) = 669 - 443 (x)} \quad \mathbf{(eq. 5)}$$

Para valores de  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  en la ecuación (5) obtenemos la Tabla IV.1:

$Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$	Modelo lineal (°C)	Experimental (°C)
$x = 0$	669	$669 \pm 3$
$x = 0.1$	624	$621 \pm 3$
$x = 0.2$	580	$588 \pm 3$
$x = 0.3$	536	$538 \pm 3$
$x = 0.4$	491	$488 \pm 3$

Tabla IV.1 Comparativo entre los valores experimentales de la temperatura de Curie para las soluciones sólidas de BLT y los valores obtenidos a partir del modelo matemático propuesto



De la Tabla IV.1 se observa que el modelo lineal propuesto reproduce con bastante certeza los datos experimentales.

Para el BNT tenemos la siguiente ecuación:

$$T_{c_{BNT}} = 669 - 1429 (1.04 - 0.83) (x) = 669 - 300 (x) \quad (\text{eq. 6})$$

Para valores de  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  en la ecuación (6) obtenemos la Tabla IV.2:

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Modelo lineal (°C)	Experimental (°C)
$x = 0$	669	$669 \pm 3$
$x = 0.1$	639	$640 \pm 3$
$x = 0.2$	609	$616 \pm 3$
$x = 0.3$	579	$572 \pm 3$
$x = 0.4$	549	$552 \pm 3$

Tabla IV.2 Comparativo entre los valores experimentales de la temperatura de Curie para las soluciones sólidas de BNT y los valores obtenidos a partir del modelo matemático propuesto

A partir de los resultados presentados en la Tabla IV.1, se observa nuevamente que el modelo lineal propuesto reproduce de manera correcta los resultados experimentales.

Debido a que el modelo matemático aquí propuesto depende únicamente del radio iónico de la tierra rara utilizada, es posible realizar modelaciones para cualquier tipo de BIT dopado con tierra raras de valencia 3+, obtenidos vía coprecipitación.



### IV.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las soluciones sólidas de BLT y BNT fueron analizadas mediante espectroscopia Raman con la finalidad de observar como se modifican los modos vibracionales entre átomos de primeros vecinos.

Los espectros Raman de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se presentan en la figura IV.14:

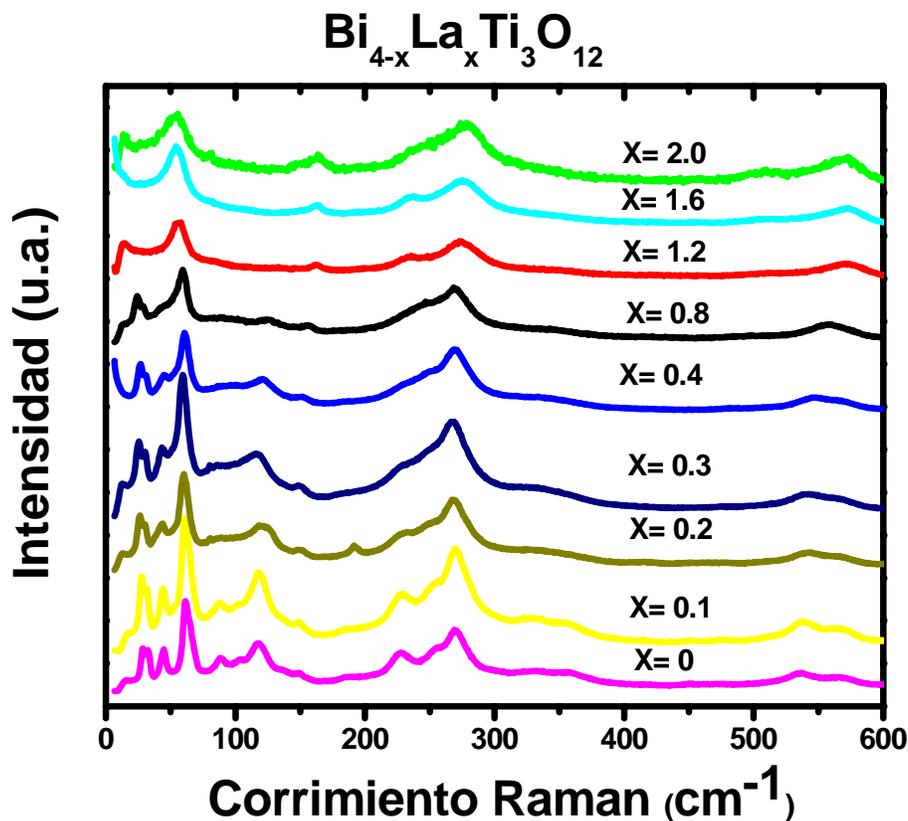


Figura IV.14 Espectros del corrimiento Raman para las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en forma de polvos policristalinos

La figura IV. 14 muestra los espectros Raman de las soluciones sólidas BLT realizados a temperatura ambiente. Los espectros Raman para el BLT exhiben modos vibracionales intensos en las frecuencias 65, 90, 119, 148, 228, 269, 334, 541 y  $616 \text{ cm}^{-1}$ .



Los modos vibracionales del BIT pueden ser clasificados como modos vibracionales generados de la interacción del  $\text{Bi}^{3+}$  con sus primeros vecinos y los modos vibracionales generados de las interacciones internas de los octaedros  $\text{TiO}_6$ . Considerando que los modos vibracionales están relacionados con la masa atómica, se tiene que los modos vibracionales menores a  $200 \text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a las vibraciones de los átomos de  $\text{Bi}^{3+}$  con sus primeros vecinos, la masa atómica del Bi es de 208.98, mientras que la masa atómica del O es 15.999 y la del Ti 47.867. Los modos vibracionales correspondientes a las frecuencias 260, 460,  $840 \text{ cm}^{-1}$  son originados por las interacciones de átomos más ligeros, estas interacciones son los modos vibracionales internos de los octaedros de  $\text{TiO}_6$ .<sup>6</sup>

La banda a  $65 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a el modo originado de los desplazamientos del Bi en las bandas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , por otro lado, los modos vibracionales a 90, 119 y  $148 \text{ cm}^{-1}$  son asignados a los átomos de Bi en la perovskita.

Para poder conocer con precisión la posición de los modos vibracionales de cada uno de los espectros Raman se realizó la deconvolución de los espectros, los cuales fueron ajustados mediante la combinación lineal de una función gaussiana y una lorenziana, el ajuste se realizó con la ayuda del software PeakFit AISN. El resultado de estos ajustes se presenta a continuación en la figura IV.15:

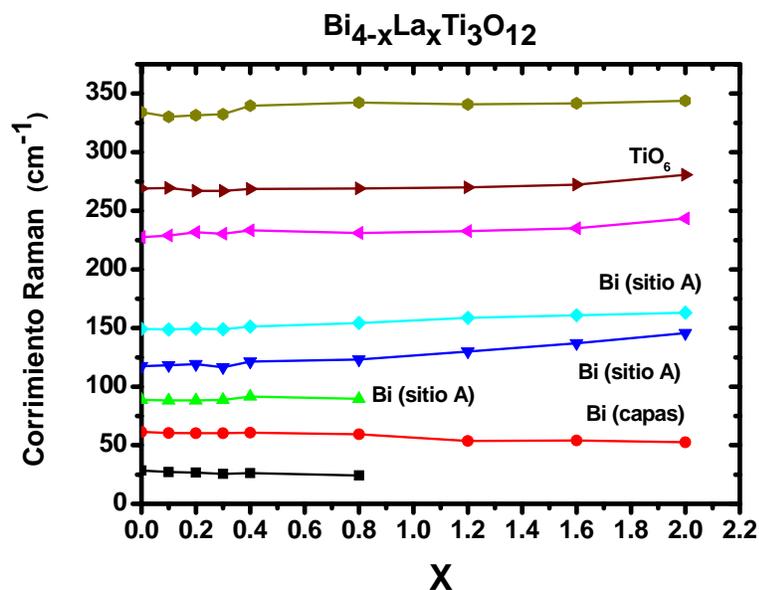


Figura IV.15 Modos vibracionales de los polvos de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



En la figuras IV.14 y IV.15 se observa que la intensidad de algunos modos vibracionales del BLT disminuyen e incluso se vuelven indistinguibles, tal y como ocurre con la banda de excitación a  $90\text{ cm}^{-1}$ , esto se debe a que conforme aumenta la cantidad del  $\text{La}^{3+}$  en la composición, el  $\text{Bi}^{3+}$  es reemplazado por el  $\text{La}^{3+}$  ocasionando que el modo se vuelva difuso y si la sustitución continua, en algún momento se llegan a volver indistinguibles.<sup>1,6,7</sup>

La figura IV.15 muestra la dependencia de los modos vibracionales con la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas. En la banda de  $60\text{ cm}^{-1}$ , la cual esta asociada con el  $\text{Bi}^{3+}$  en las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$ , los modos vibracionales permanecen invariantes con respecto a la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en el BLT, hasta  $x = 1.2$ , a partir de esta composición una pequeña variación aparece, lo cual implica que las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$  no participan en el proceso de sustitución del BLT para  $x \leq 1.2$ . En contraste, las bandas a  $90$ ,  $119$  y  $148\text{ cm}^{-1}$ , están asociadas con el  $\text{Bi}^{3+}$  en la perovskita, los modos se vuelven difusos, además hay un incremento en la frecuencia del modo vibracional en dependencia del aumento del  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas, el aumento de la frecuencia es debido a la sustitución de átomos de  $\text{Bi}^{3+}$  por átomos mas livianos, en este caso de  $\text{La}^{3+}$ . Cuando las soluciones sólidas son excitadas con la misma fuente, las interacciones Bi-O disminuyen y las interacciones La-O aumentan, sucede que en promedio se tienen masas menores pero la misma excitación lo cual implica que oscilen a una mayor rapidez, ocasionando que los modos vibracionales aumenten su frecuencia conforme aumentan las interacciones La-O. Todo esto implica que la sustitución del  $\text{La}^{3+}$  en el BLT con  $x \leq 1.2$  se realiza principalmente en los sitios que ocupa el  $\text{Bi}^{3+}$  en la perovskita.<sup>6</sup>

Las variaciones de los modos vibracionales para las frecuencias mayores a  $150\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con la disminución de la inclinación de los octaedros formados por los oxígenos permitiendo la relajación de la red. Este fenómeno nuevamente es indicativo de una transición de fase de una estructura ortorrómbica a una estructura tetragonal.<sup>7</sup> A continuación en la figura IV.16 se muestran los espectros Raman para las soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y en la figura IV.17 se muestran los resultados de la deconvolución de los modos vibracionales de los espectros mostrados en la figura IV.16.



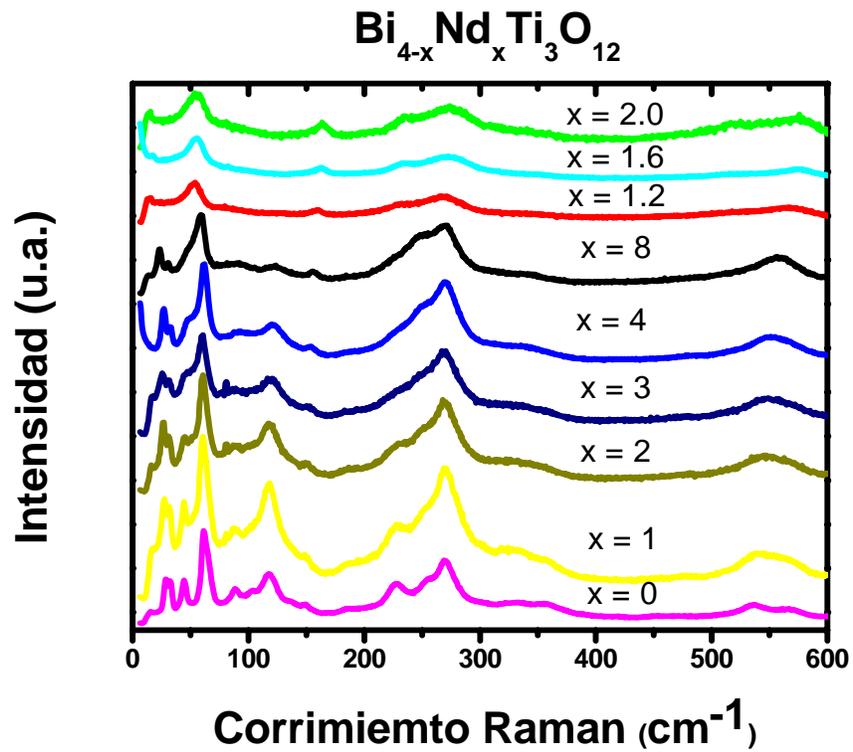


Figura IV.16 Espectros del corrimiento Raman para las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en forma de polvos policristalinos

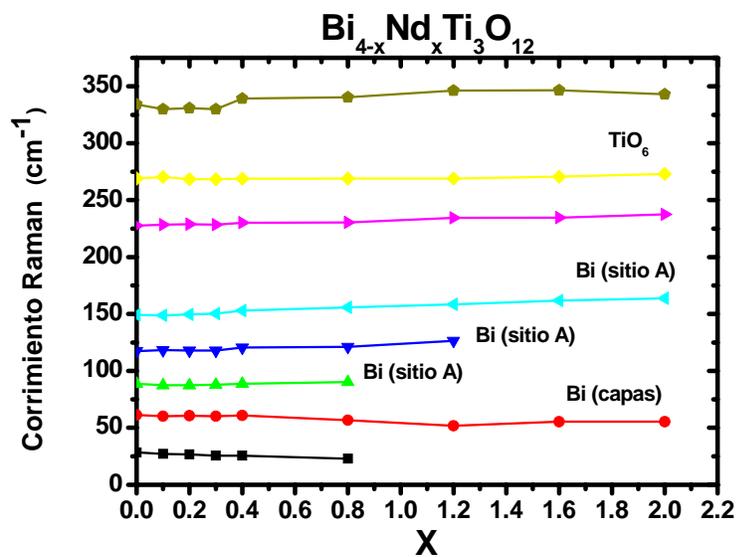


Figura IV.17 Modos vibracionales de los polvos de  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



En las figuras IV.16 y IV.17 se observa que la intensidad de algunos modos vibracionales del BNT disminuyen e incluso se vuelven indistinguibles, tal y como ocurre para los compuestos de la serie BLT. En la figura IV.17 se observa que en la serie BNT con  $x \leq 0.8$  la banda a  $60 \text{ cm}^{-1}$  permanece invariante, mientras que para los valores de  $x$  mayores a 0.8 se observa una ligera modificación, al igual que como ocurre en los compuestos de BLT, esto implica que las bandas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$  solo participan en el proceso de sustitución para composiciones a partir de  $x = 0.8$ . Por otro lado se observa que las bandas  $90, 119$  y  $148 \text{ cm}^{-1}$  son muy susceptibles a la sustitución del catión en las series de compuestos, estas bandas aumentan su frecuencia en función de la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en la composición, por lo cual, se tiene que el sitio A correspondiente al Bi en la perovskita participa activamente en el proceso de sustitución a todo lo largo de las composiciones y además es el único que participa para las composiciones menores a  $x = 0.8$ .

Para las composiciones BNT también se presentan modificaciones en las frecuencias mayores a  $150 \text{ cm}^{-1}$  y al igual que para los compuestos BLT, estas están relacionadas con la disminución de la inclinación de los octaedros formados por los oxígeno y la relajación de la red. Con lo cual se supone un cambio fase, de una estructura ortorrómbica a una estructura tetragonal.

En las composiciones de BLT, el radio iónico del  $\text{Bi}^{3+}$  y el  $\text{La}^{3+}$  son muy parecidas, el radio iónico del Bi es  $1.17 \text{ \AA}$  y la del La es  $1.16 \text{ \AA}$ , sin embargo el radio iónico del Nd es sutilmente mas pequeño que el del Bi, el radio iónico del Nd es  $1.109 \text{ \AA}$ ,<sup>8</sup> consecuentemente, en las composiciones de BNT los octaedros formados por los átomos de oxígeno están mas distorsionados que los mismos octaedros en la serie de BLT, por esta razón, en la serie de BNT, los modos vibracionales asociados con las capas son sutilmente modificados desde los valores de  $x = 0.8$  mientras que para las de BLT este modo se ve modificado a partir de  $x = 1.2$ .

La influencia del radio iónico de los cationes también se observa en el espectro de difracción de rayos X. La figura IV.18 muestra las reflexiones correspondientes a  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  a distintas concentraciones de  $\text{La}^{3+}$ . Se observa que el cambio en la posición de las reflexiones es prácticamente cero, sin embargo en la figura IV.19 la



influencia del  $\text{Nd}^{3+}$  en la posición de estas mismas reflexiones es considerable y al alcanzar la máxima concentración de  $x = 0.8$ , se observa un corrimiento significativo hacia la derecha, con lo cual, la distorsión que genera el  $\text{Nd}^{3+}$  en la red del BIT es mayor que la que genera el  $\text{La}^{3+}$ .

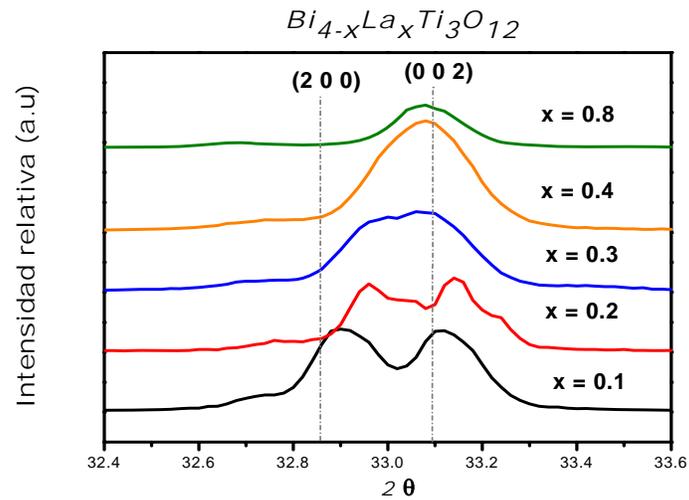


Figura IV.18 Reflexiones (2 0 0), (0 0 2) para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en polvo

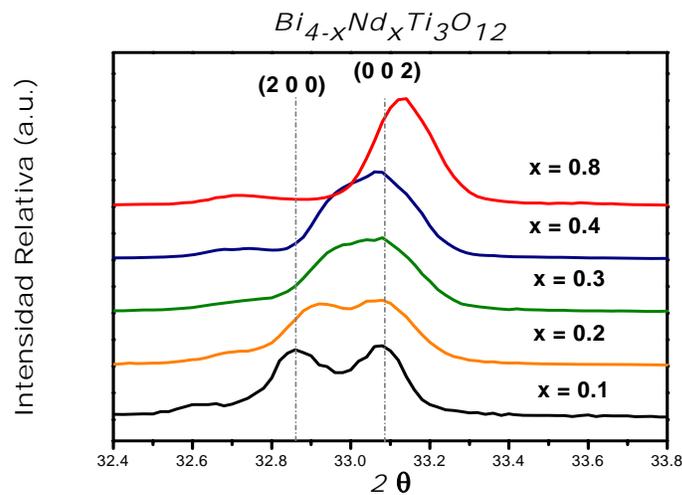


Figura IV.19 Reflexiones (2 0 0), (0 0 2) para los compuestos  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en polvo



#### IV.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se realizaron varios tipos de estudios de microscopía electrónica de barrido para ambas series BLT y BNT, inicialmente se buscó observar como afecta la temperatura de sinterizado en la microestructura, posteriormente se realizaron micrografías de las diferentes muestras en el punto de máxima densidad.

A continuación se muestra el efecto de la temperatura de sinterizado sobre la microestructura en la solución sólida  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , en la figura IV.20 se observa la micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sinterizado a  $850^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

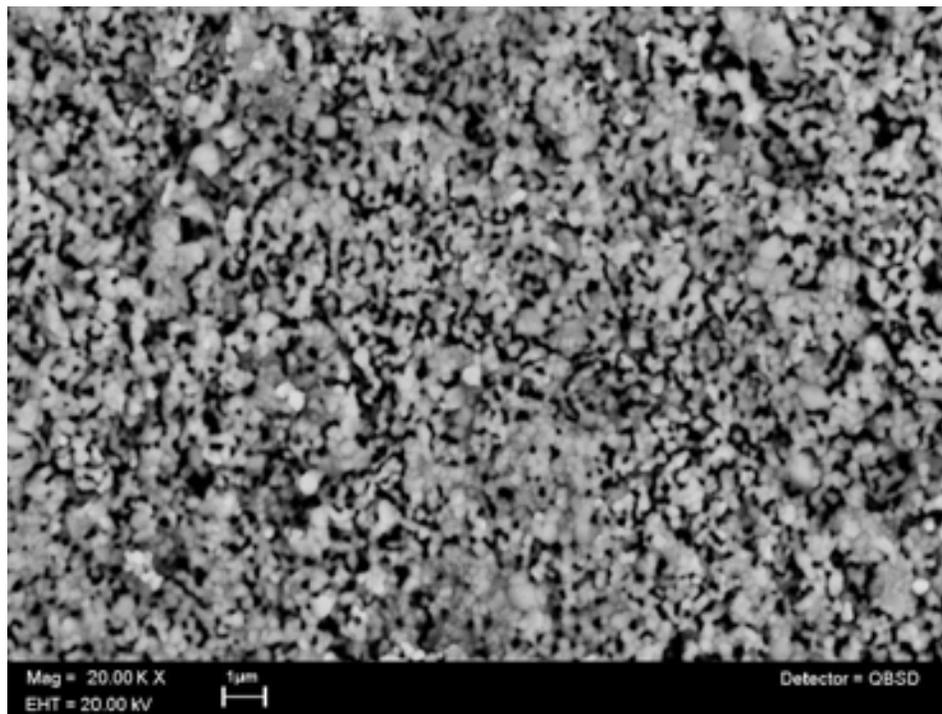


Figura IV.20 Micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a  $850^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.20 se observa que el disco es altamente poroso, en el cual el tamaño promedio de grano es 0.3 micras, además no se observa presencia de fases



secundarias. Debido al alto contenido de poros, es claro que el sinterizado es deficiente en este punto ya que la presencia de los poros interfiere en la calidad de la respuesta eléctrica.

A continuación en la figura IV.21 se tiene la micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sinterizado a  $950^\circ\text{C}$  durante 30 minutos

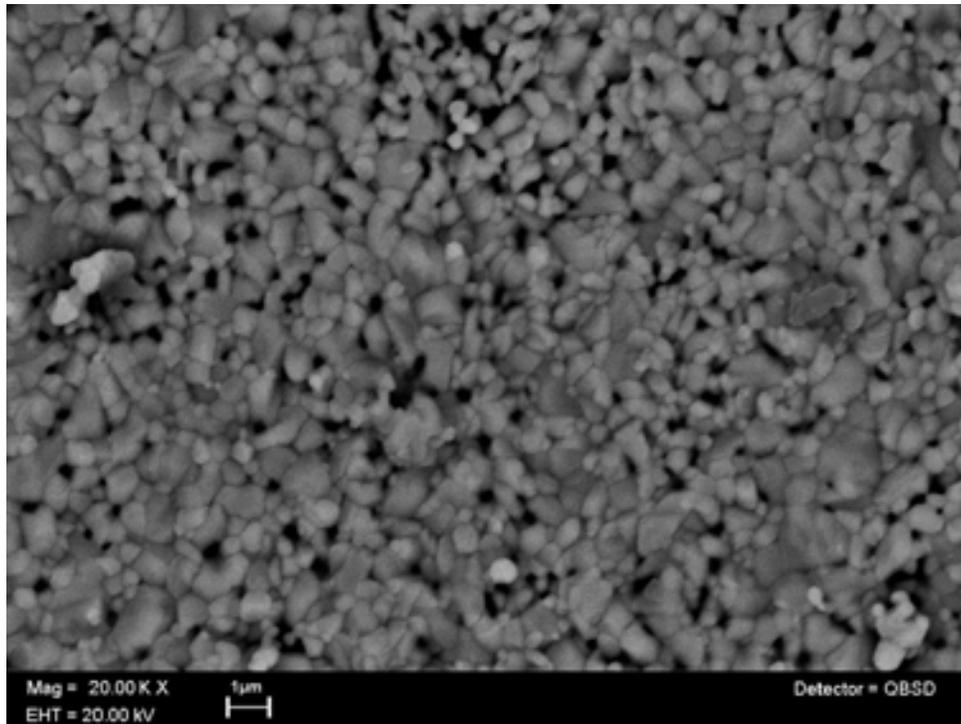


Figura IV.21 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a  $950^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.21 se observa que con el aumento de  $100^\circ\text{C}$  en la temperatura de sinterización el tamaño de grano es mas grande que en la figura IV.21 además que se reduce significativamente la porosidad; ahora el tamaño de grano promedio es de 0.72 micras y no se observa la presencia de fases secundarias. En este punto aun se pueden observar una presencia considerable de poros, por tal motivo, es evidente que el sinterizado aun no es óptimo.

A continuación en la figura IV.22 se muestra la micrografía de la misma solución solida pero ahora sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.



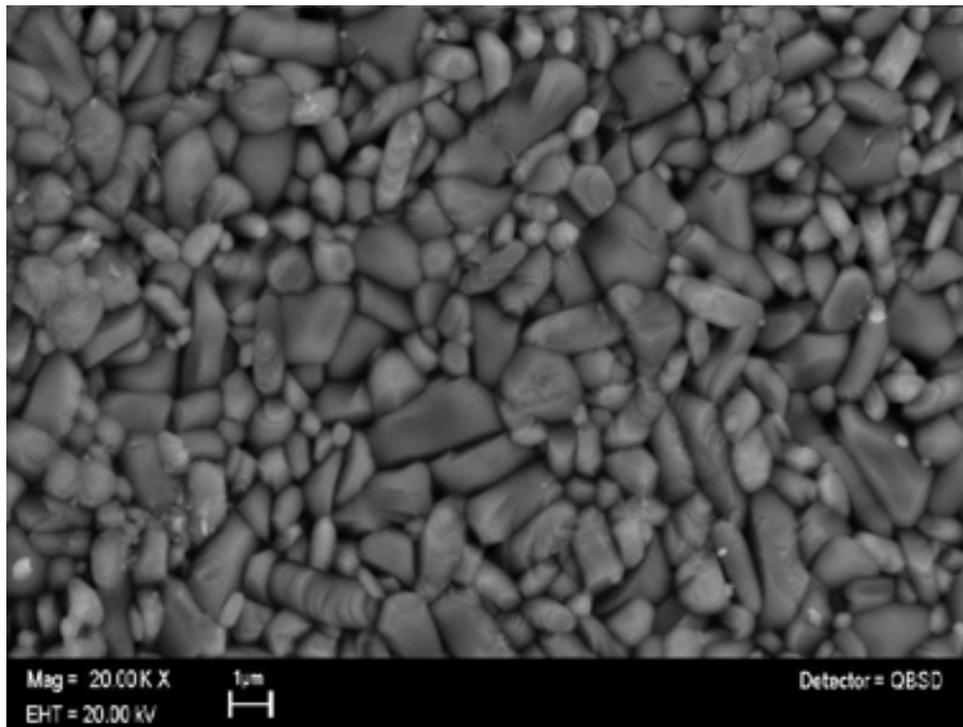


Figura IV.22 Micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sintetizado a  $1000^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.22 hay un claro aumento en el tamaño de grano con respecto a las figuras IV.20 y IV.21, así como una reducción en la cantidad de poros. Se observa que el tamaño promedio de grano es de 2.18 micras y no se observa presencia de fases secundarias. En este punto la solución sólida presenta una morfología de grano de pequeños aglomerados en los cuales no se observa ningún indicio de orientación preferencial.

A pesar que la cantidad de poros se ha visto reducida significativamente, la microestructura presenta porosidades, con lo cual, se estima que la solución sólida aún no ha alcanzado la temperatura óptima de sinterización.

A continuación en la figura IV.23 se presenta la micrografía de la misma solución sólida, con una temperatura de sinterización de  $1100^\circ\text{C}$



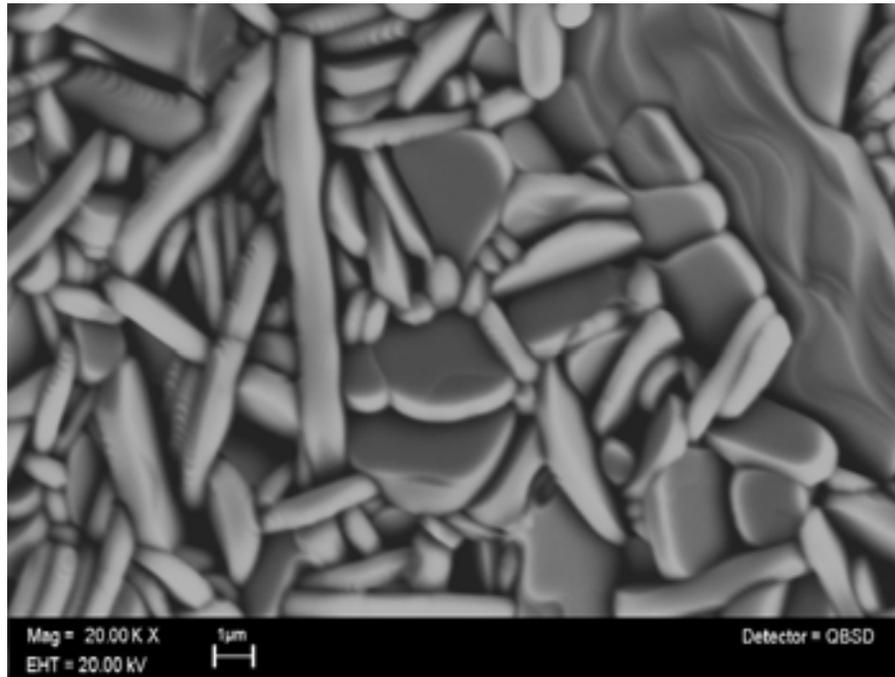


Figura IV.23 Micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.24 se observa que los granos han aumentado su tamaño de manera considerable en relación a las figuras IV.20, IV.21, IV.22, ahora el tamaño promedio de grano es de  $5.5 \mu\text{m}$  en su lado más largo, además la porosidad ha disminuido de manera notable, con lo cual se tiene una microestructura bien compactada. Se aprecia que los granos presentan una morfología tipo hojuelas las cuales tienen una orientación preferencial en donde al área mayor de estas hojuelas se orienta de manera perpendicular a la dirección de la toma de la micrografía y por consecuencia, perpendicular a las caras de los discos conformados. Por otro lado, la figura IV.23 no se observa la presencia de fases secundarias.

Es importante hacer notar que los discos fueron conformados de un mismo lote de polvo, en las mismas condiciones de presión, tiempo y temperatura ambiente. El proceso de sinterización se realizó con las mismas rampas de calentamiento y enfriamiento. Todos



los discos se mantuvieron un tiempo de 30 minutos en la máxima temperatura de sinterización.

De las figuras IV.20, IV.21, IV.22 y IV.23, se observa el efecto que tiene la temperatura sobre la microestructura. Se observó que para la solución sólida  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  el tratamiento térmico tiene como efecto el crecimiento de los granos hasta conformar hojuelas, estas hojuelas forman un empaquetamiento eficiente, lo cual es importante para poder maximizar la respuesta eléctrica de los discos, además se observa que los discos conformados cuya microestructura es en forma de hojuelas, tienen una orientación preferencial de los granos en la dirección perpendicular de las caras del disco. El hecho que las hojuelas se orienten de esta manera podría tener implicaciones directas en el proceso de polarización de los discos conformados, esto debido a que el vector de polarización puede estar determinado por este tipo de orientación dificultando la polarización de los discos conformados. Además, se observa que todos los discos conformados tienen una composición homogénea y no hay presencia de fases secundarias.

La composición  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es una muestra representativa del comportamiento generalizado para todos los miembros de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x \leq 2.0$ .



A continuación se muestra el efecto de la temperatura sobre la microestructura en  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; en la figura IV.24 se presenta la micrografía para ésta solución sólida sinterizada a  $850^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

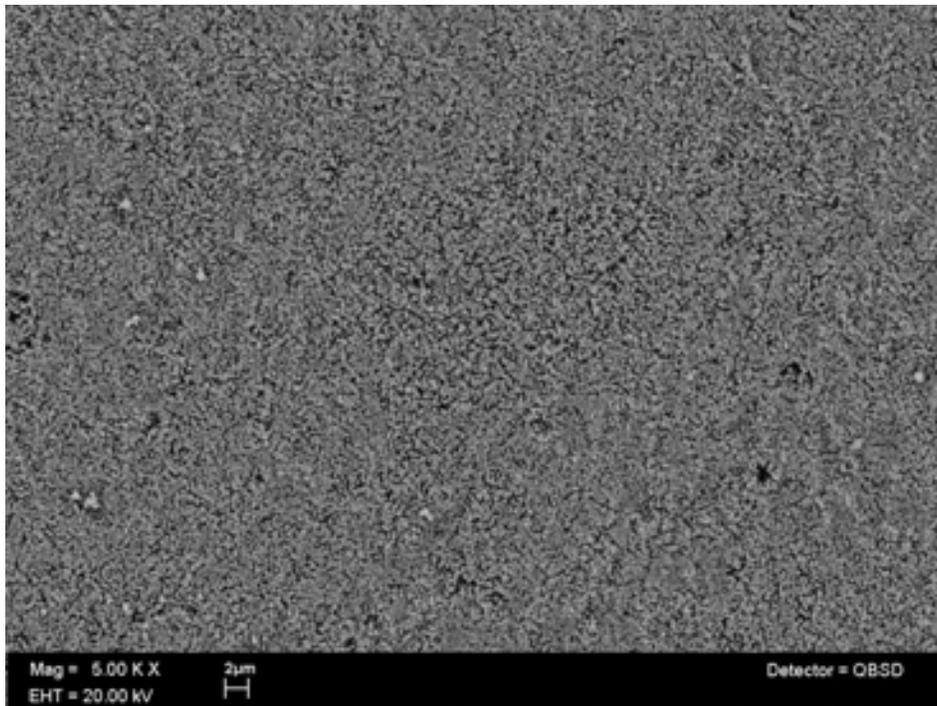


Figura IV.24 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a  $850^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.24 se observa que el tamaño promedio de grano es muy pequeño, del orden de nanómetros; la microestructura presenta una gran cantidad de porosidades, lo cual es un indicio de que la solución sólida está muy por debajo de la temperatura de sinterización óptima. Por otro lado, también se observa que no hay presencia de fases secundarias.



En la figura IV.25 se observa la misma solución sólida pero ahora con una temperatura de sinterización de 950° C durante 30 minutos.

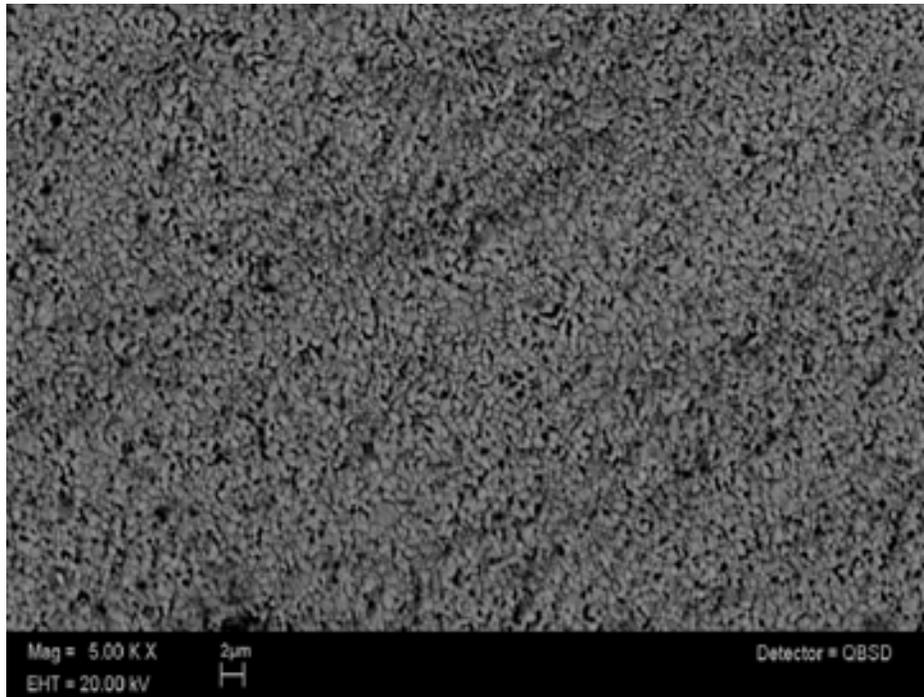


Figura IV.25 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a 950°C durante 30 min

En la figura IV.25 se observa que el tamaño de grano promedio ha crecido respecto a la figura IV.24, el tamaño promedio de grano para esta temperatura es de 0.66  $\mu\text{m}$ , por otro lado se observa que tal y como sucedió para la solución sólida de  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , al aumentar la temperatura, la cantidad de poros disminuye, y como consecuencia aumenta la compactación microestructural en los discos.

Debido a la gran cantidad de poros un presente en la figura IV.25, es evidente que la temperatura de sinterización óptima esta por encima de los 950°C.

A continuación en la figura IV.26 se muestra la micrografía para la misma composición ahora sinterizada a 1050°C durante 30 minutos



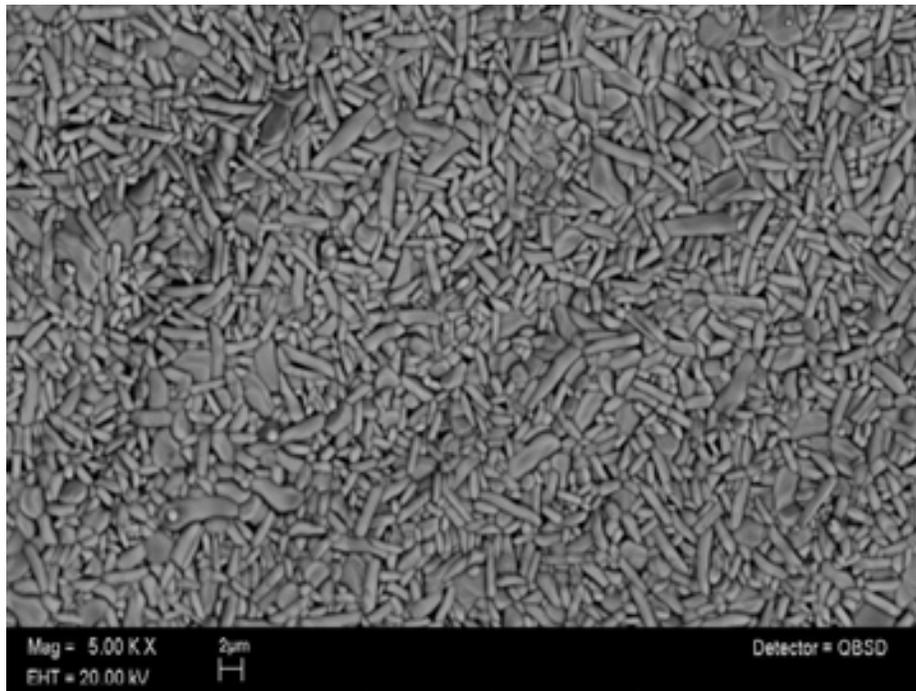


Figura IV.26 Micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a  $1050^\circ\text{C}$  durante 30 min

En la figura IV.26 se observa que el aumento de la temperatura ha favorecido al crecimiento de los granos en la solución sólida, con respecto a las temperaturas de sinterización  $850^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ , el tamaño de grano promedio para esta temperatura de sinterización es de  $3.8\ \mu\text{m}$  en el lado mas largo. Ahora los granos presentan una forma antes mencionada como hojuelas, se observa que las hojuelas están sutilmente orientadas de tal manera que las caras de las hojuelas son perpendiculares a la cara del disco. Por otro lado se observa que la cantidad de poros se ha reducido de manera considerable, sin embargo aún hay presencia de muchos poros lo cual indica que aun la solución sólida no esta en la temperatura de sinterización óptima.

Al igual que para las temperaturas de sinterización previas, no se observa la presencia de fases secundarias en la solución sólida de BNT con  $x = 0.4$  sinterizada a  $1050^\circ\text{C}$ .



En la figura IV.27 se observa la misma composición pero ahora sinterizada a 1150°C durante 30 minutos.

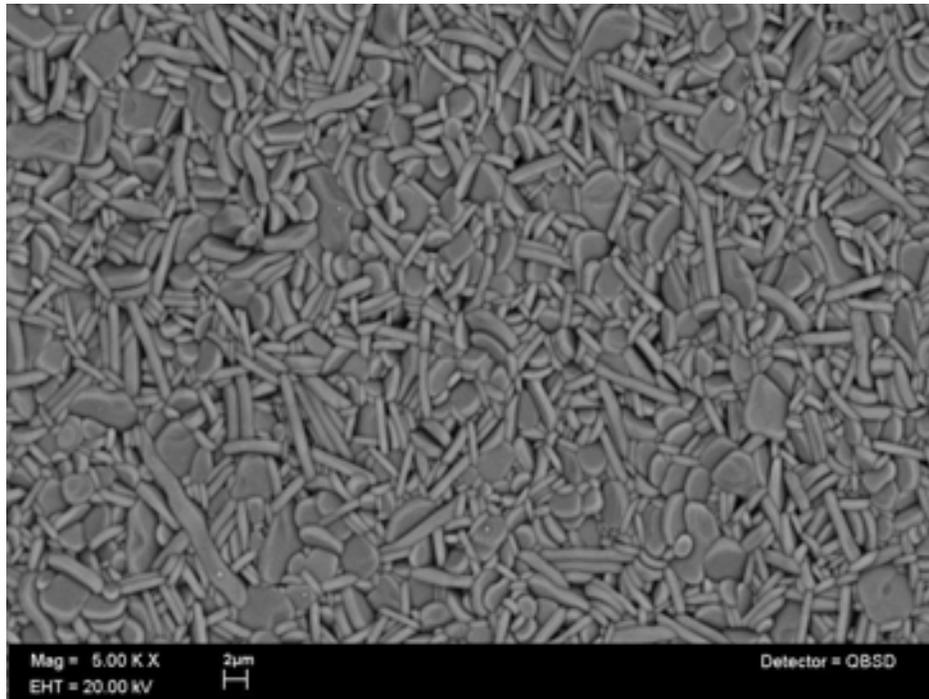


Figura IV.27 Micrografía de  $\text{Bi}_{3,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  usando un detector QBSD, el disco fue sinterizado a 1150°C durante 30 min y la ampliación usada es de 5K

En la figura IV.27 se observa que los granos han adoptado en su totalidad la forma de hojuelas, y se presenta un empaquetamiento mucho mas compacto, en relación a las temperaturas de sinterización anteriores. Por otro lado, la cantidad de poros ha disminuido de manera notable, lo cual es un indicio de que la solución sólida BNT con  $x = 0.4$  se encuentra cerca de la temperatura óptima de sinterización. También se observa que la figura IV.27 presenta una escala de grises homogénea, con lo cual, no hay evidencia de presencia de fases secundarias en la solución sólida.

En las figuras IV.24 a IV.27, se observa el efecto que tiene la temperatura sobre la microestructura para la solución sólida  $\text{Bi}_{3,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Se observó que el tratamiento térmico genera una disminución sistemática en la cantidad de poros, además tiene como



efecto el crecimiento de los granos hasta conformar hojuelas; las hojuelas se alinean de tal manera que las caras se acomodan en una dirección perpendicular las caras de los discos, orientándose de manera preferencial en esta dirección, con lo cual, hay evidencia de que se están formando soluciones sólidas texturizadas. Por otro lado, para todas las temperaturas de sinterización estudiadas, fue posible encontrarlas libres de fases secundarias, de esta manera se corroboran los resultados previos mediante difracción de rayos X en donde tampoco se había observado la presencia de fases secundarias.

La composición  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es una muestra representativa del comportamiento generalizado para todos los miembros de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $x \leq 2.0$ .

Para obtener discos con respuesta eléctrica óptima, se realizaron análisis conjuntos de densidades de discos y microscopía electrónica de barrido. Las muestras que alcanzaron el máximo nivel de densidad fueron las que posteriormente se utilizaron para los análisis de propiedades eléctricas, con el análisis de microscopía electrónica de barrido se busca observar que los discos con el máximo nivel de densificación no presenten fases secundarias segregadas. Estos análisis conjuntos se presentan en las figuras IV.28 a IV.32.

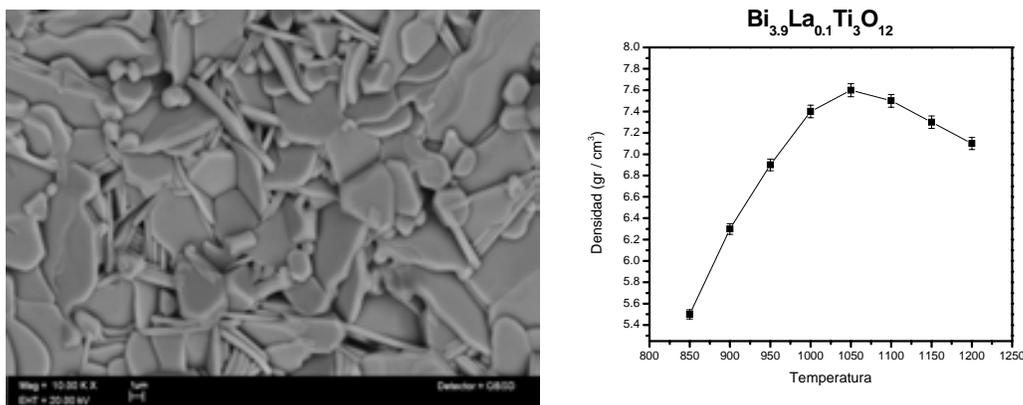


Figura IV.28 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1050°C.



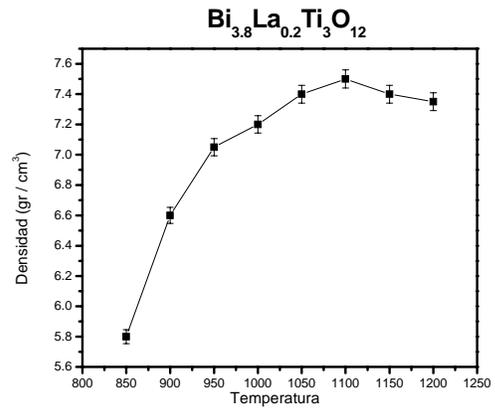
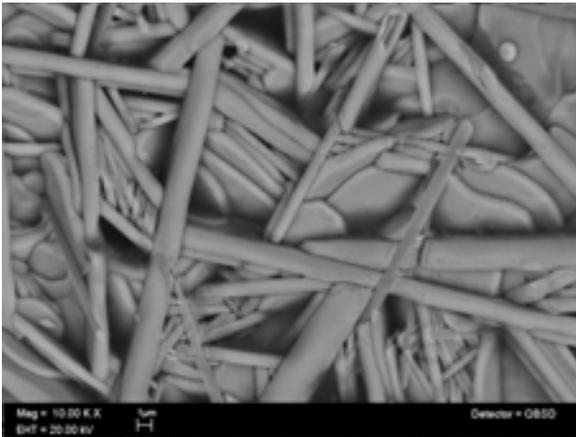


Figura IV.29 Micrografía de Bi<sub>3.8</sub>La<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> en la máxima densidad alcanzada a 1100°C.

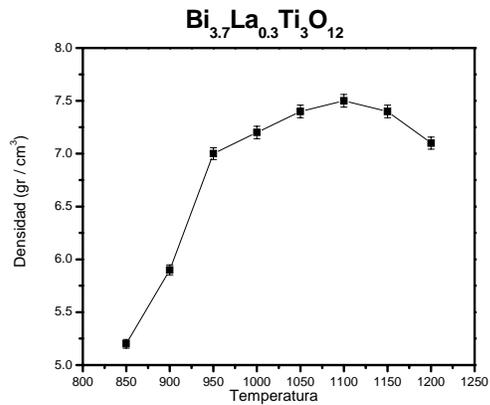
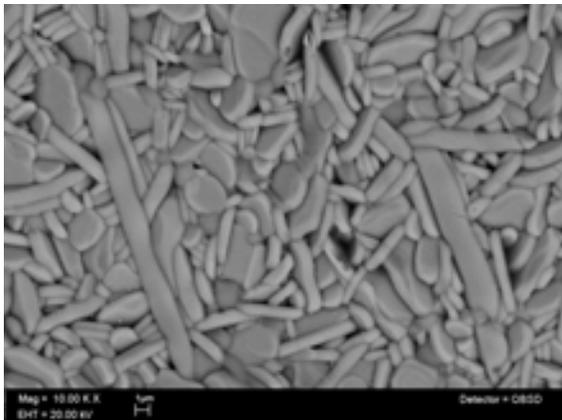


Figura IV.30 Micrografía de Bi<sub>3.7</sub>La<sub>0.3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> en la máxima densidad alcanzada a 1100°C.



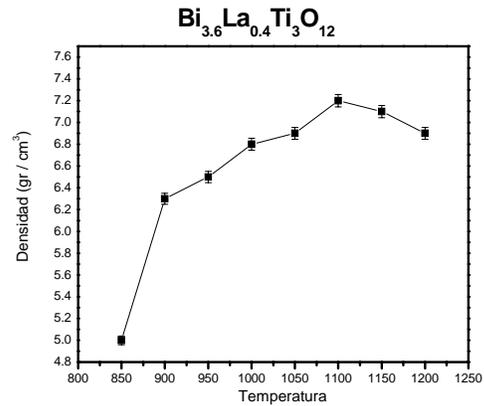
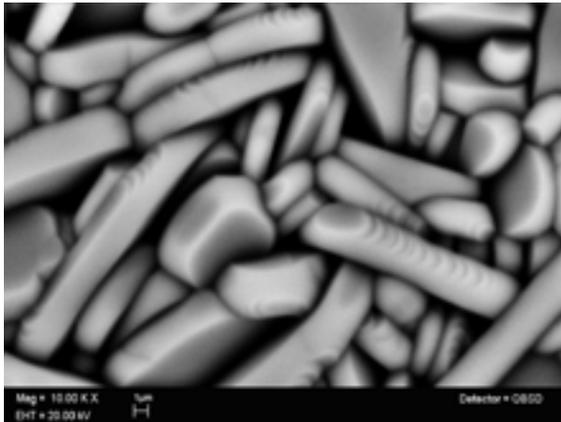


Figura IV.31 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1100°C.

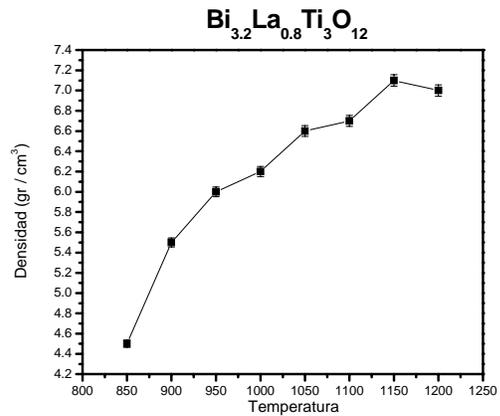
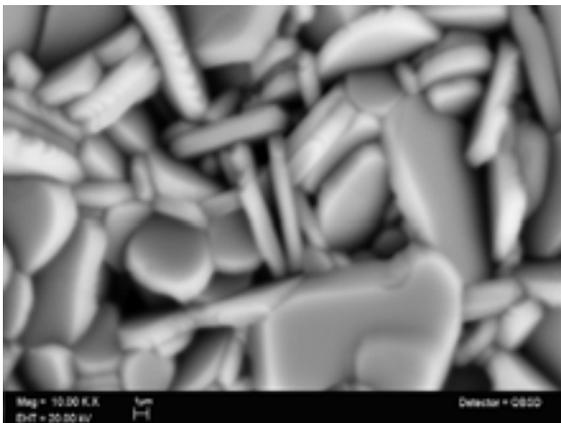


Figura IV.32 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1150°C.

En las figuras IV 28 - 32 se observa como se modifica la morfología de los granos que conforman el disco para las series de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , en función del  $\text{La}^{3+}$ .

Inicialmente, en la figura IV.28 se observa que la solución sólida BLT con  $x = 0.1$  presenta un tamaño promedio de grano de  $6.3 \mu\text{m}$  y la morfología del grano corresponde a hojuelas muy delgadas, del orden de  $0.75 \mu\text{m}$  de grosor, las cuales se observan orientadas de manera transversal a la cara de los discos, además, la máxima densidad alcanzada fue de  $7.6 \text{ gr/cm}^3$  a  $1100^\circ\text{C}$ . En la figura IV.29 correspondiente a la solución sólida BLT con



$x = 0.2$  se observa que el tamaño promedio de grano es  $11 \mu\text{m}$ , además, se presenta un cambio notorio en la morfología del grano, con respecto a la solución sólida anterior, ahora los granos presentan una morfología similar a unas espigas alargadas y un ancho promedio de  $0.9 \mu\text{m}$ . En la figura IV.30 se observa la solución sólida BLT con  $x = 0.3$ , el tamaño de grano promedio es de  $7.2 \mu\text{m}$ , la morfología del grano es una mezcla de entre hojuelas y algunas espigas, las hojuelas presentan un tamaño de grano promedio de  $6.9 \mu\text{m}$ , mientras que en las espigas es de  $10.8 \mu\text{m}$ , se observa que los granos nuevamente presentan una textura transversal con respecto a la cara de los discos sinterizados y la máxima densidad alcanzada fue a  $7.5 \text{ gr/cm}^3$  a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ . En la figura IV.31 correspondiente a la solución sólida BLT con  $x = 0.4$  el tamaño de grano es de  $8.8 \mu\text{m}$  con una morfología tipo hojuelas, las cuales tienen un grosor promedio de  $2.8 \mu\text{m}$ , además, se observa que alcanza su máximo nivel de densidad de  $7.2 \text{ gr/cm}^3$  a  $1100^\circ\text{C}$  y por ultimo en la figura IV.32 de la solución sólida BLT con  $x = 0.8$  presenta un tamaño promedio de grano de  $9.3 \mu\text{m}$ , la morfología de los granos es de hojuelas con un ancho promedio de  $1.7 \mu\text{m}$ , las cuales se ordenan de manera preferente en una dirección transversal a la cara del disco sinterizado; la densidad máxima alcanzada para este espécimen fue de  $7.1 \text{ gr/cm}^3$  a una temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ .

En las gráficas IV.28 a IV.32 se observaron algunos patrones de comportamiento; los granos tienden a orientarse preferentemente en una dirección transversal a las caras de los discos, además, se observa que con la inserción del  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas BLT los granos tienden a conformar hojuelas cada vez mas grandes y anchas, sin embargo esto tiene efecto directo en el máximo nivel de densificación, ya que al tener granos mas grandes, la densidad disminuye, por tal motivo la densidad de los discos decrece en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas BLT. También se observa que para lograr el máximo nivel de densificación, la temperatura de sinterización aumenta en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$ .

Los discos que alcanzaron el máximo nivel de densificación y su respectiva curva de densificación, para las soluciones sólidas BNT, se muestran en las figuras IV.33 a IV.37.



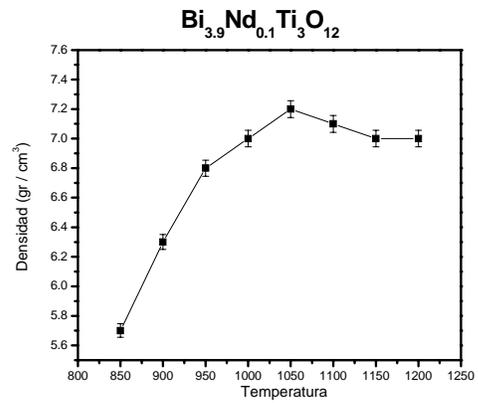
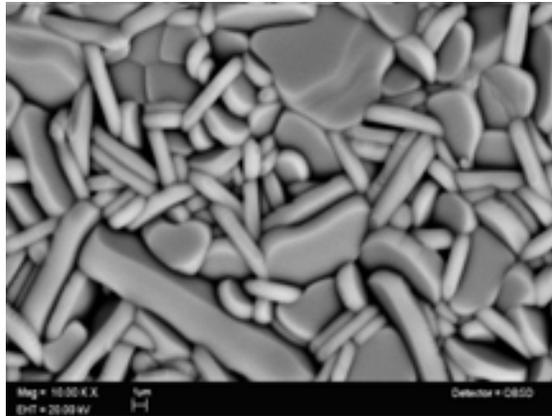


Figura IV.33 Micrografía de Bi<sub>3.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> en la máxima densidad alcanzada a 1050°C.

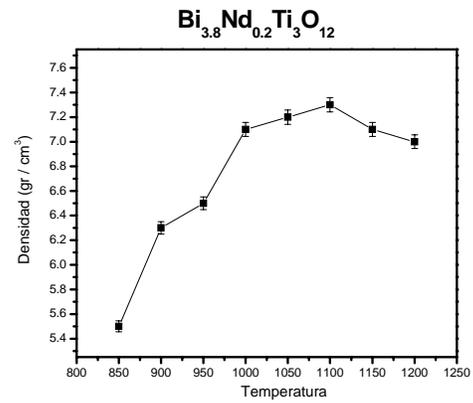
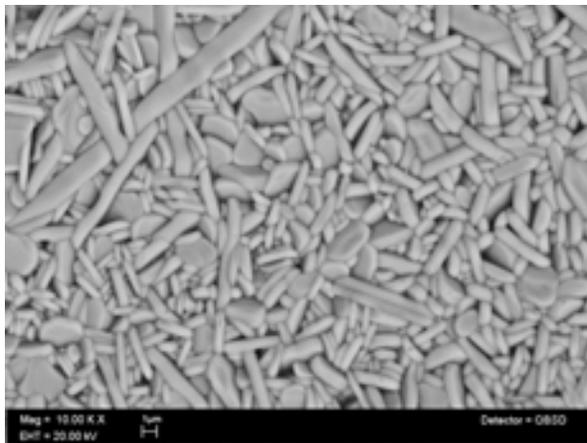


Figura IV.34 Micrografía de Bi<sub>3.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> en la máxima densidad alcanzada a 1100°C.



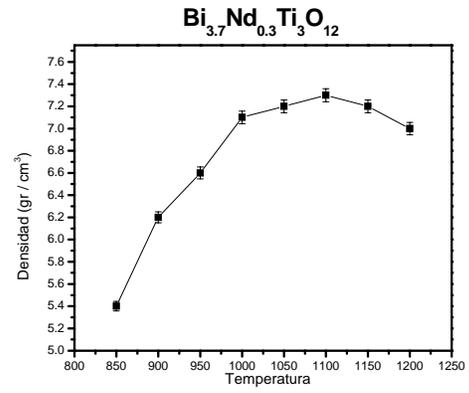
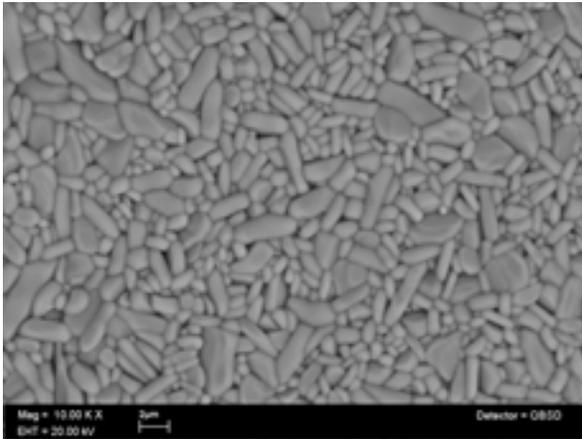


Figura IV.35 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1100°C.

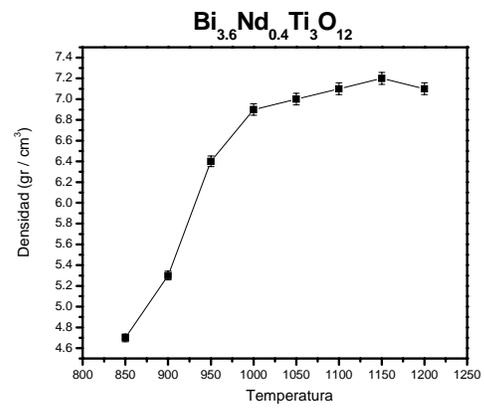
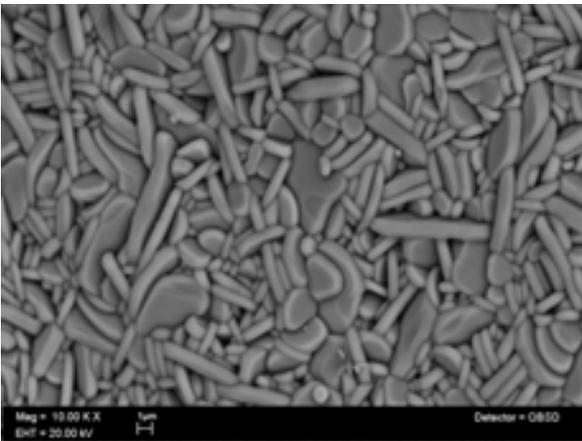


Figura IV.36 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1150°C.



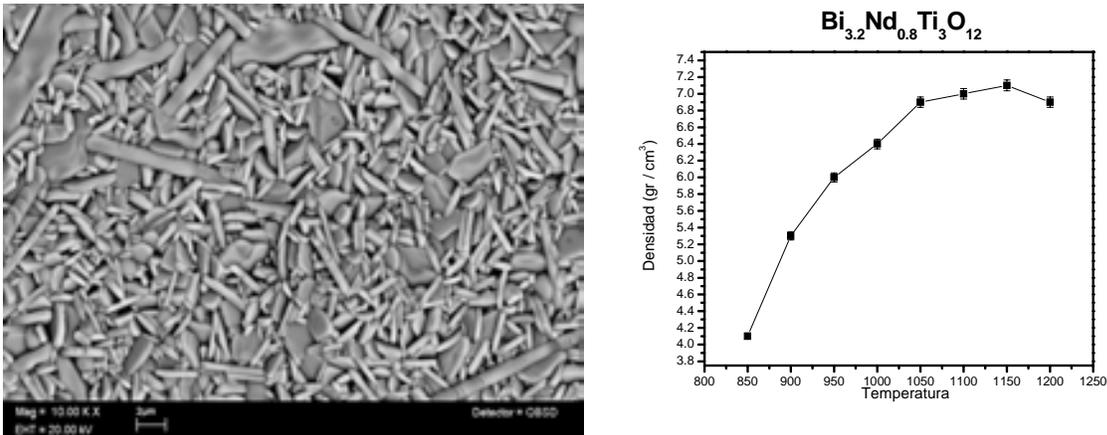


Figura IV.37 Micrografía de  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en la máxima densidad alcanzada a 1150°C.

En las micrografías anteriores correspondientes a las figuras IV.33 a IV.37, se observa como se modifica la morfología en las soluciones sólidas BNT en función de la máxima densidad alcanzada. En la figura IV.33, se observa que la solución sólida BNT con  $x = 0.1$  presenta un tamaño promedio de grano de  $4.6 \mu\text{m}$  y una morfología de hojuelas, las cuales tienen un grosor promedio de  $1.4 \mu\text{m}$ , se observa que los granos presentan una ligera distribución en dirección perpendicular a la dirección en la que fue tomada la micrografía, por lo tanto, perpendicular a las caras de los discos, además, se tiene que la máxima densidad alcanzada es de  $7.2 \text{ gr/cm}^3$  a  $1050^\circ \text{C}$ . En la figura IV.34 correspondiente a la solución sólida BNT con  $x = 0.2$ , se observa que los granos son una mezcla entre hojuelas y espigas alargadas, el tamaño promedio de grano es de  $4 \mu\text{m}$  y un ancho promedio de  $1 \mu\text{m}$ , nuevamente se observa que los granos presentan distribución en la dirección perpendicular a la cara de los discos y la máxima densidad alcanzada es de  $7.3 \text{ gr/cm}^3$  a  $1100^\circ \text{C}$ . En la figura IV.35 correspondiente al espécimen BNT con  $x = 0.3$ , se observa una morfología tipo hojuelas, las cuales presentan un tamaño promedio de  $2.3 \mu\text{m}$  y un ancho promedio de  $1.2 \mu\text{m}$ , además, se observa que los granos se distribuyen de manera perpendicular a la cara del disco, también se tiene que la máxima densidad alcanzada es de  $7.3 \text{ gr/cm}^3$  a  $1100^\circ \text{C}$ . La micrografía correspondiente a la solución sólida BNT con  $x = 0.4$  se presenta en la figura IV.36, en esta imagen se observa una morfología



tipo hojuelas con un tamaño promedio de grano de  $4.1 \mu\text{m}$  y un ancho promedio de  $0.7 \mu\text{m}$ , la máxima temperatura de sinterización se alcanzó a  $1150^\circ \text{C}$  con un máximo de  $7.2 \text{ gr/cm}^3$ , la morfología nuevamente se observa distribuida en la dirección perpendicular a la cara del disco. Por último, en la figura IV.37 se muestra la micrografía correspondiente al espécimen BNT con  $x = 0.8$ , la morfología presentada es predominantemente de hojuelas, las cuales tienen un tamaño promedio de grano de  $3 \mu\text{m}$  y un ancho promedio de  $0.5 \mu\text{m}$ , las hojuelas se observan en posiciones perpendiculares a la cara del disco y la máxima densidad alcanzada es de  $7.1 \text{ gr/cm}^3$  a  $1150^\circ \text{C}$ .

En las figuras IV.33 a IV.37, se observan algunos patrones de comportamiento; para todas las soluciones sólidas de BNT la distribución de los granos se presenta manera en la dirección perpendicular a la cara de los discos. La morfología de los granos a lo largo de la solución sólida inicia con una forma de tipo hojuelas, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en la solución sólida, esta tipo de morfología cambia a convertirse en hojuelas mezcladas con espigas alargadas, para las soluciones sólidas BNT con  $x = 0.2$  y  $x = 0.3$  se obtiene el máximo nivel de densificación para esta familia de soluciones sólidas. Por otro lado, tal y como sucede para las soluciones sólidas BLT, conforme aumenta la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BNT, se requiere una mayor temperatura de sinterización para alcanzar el máximo nivel de densificación.

Para ambas familias de soluciones sólidas BLT y BNT, se observa que los granos presentan una distribución perpendicular a la cara de los discos conformados, por otro lado, también se observa que para alcanzar la máxima densidad se requiere una mayor temperatura de síntesis en función del catión introducido. Se observa que la familia de soluciones sólidas BLT alcanza niveles mayores de densificación, lo cual puede estar relacionado con el hecho que la densidad en polvo para la familia BLT es mayor que la densidad en polvo para la familia BNT, sin embargo, en ambas familias se observan buenos niveles de conformado a lo largo de las soluciones sólidas.

En la medida que la densidad de la pastilla sea más cercana a la densidad del polvo, se tendrá una mejor respuesta eléctrica de los discos. En los discos con baja densidad



o mal conformados sucede que en las fronteras de dos granos contiguos hay menos contacto que en discos bien conformados, ocasionando que los poros que pueda haber entre estos dos granos disminuya la intensidad de la respuesta eléctrica.

A continuación se presentan las gráficas de las densidades de polvos para las series BLT y BNT respectivamente.

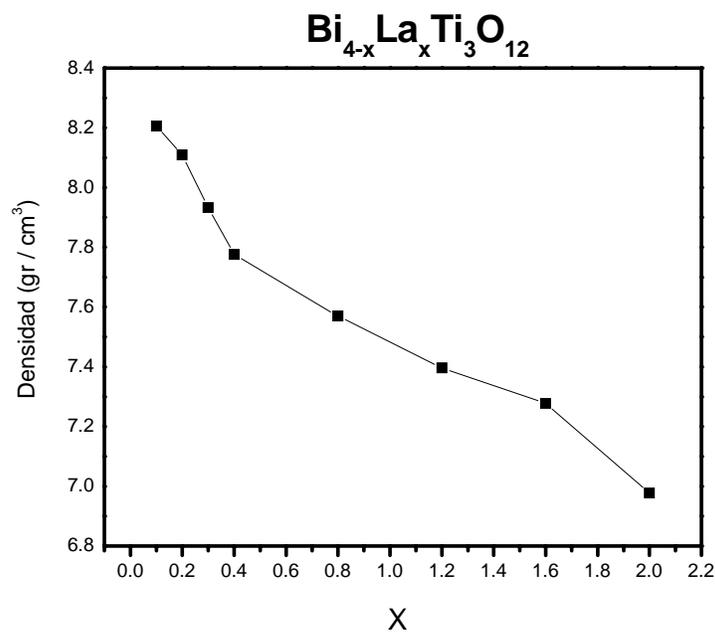


Figura IV.38 Densidades de polvos para las series  $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



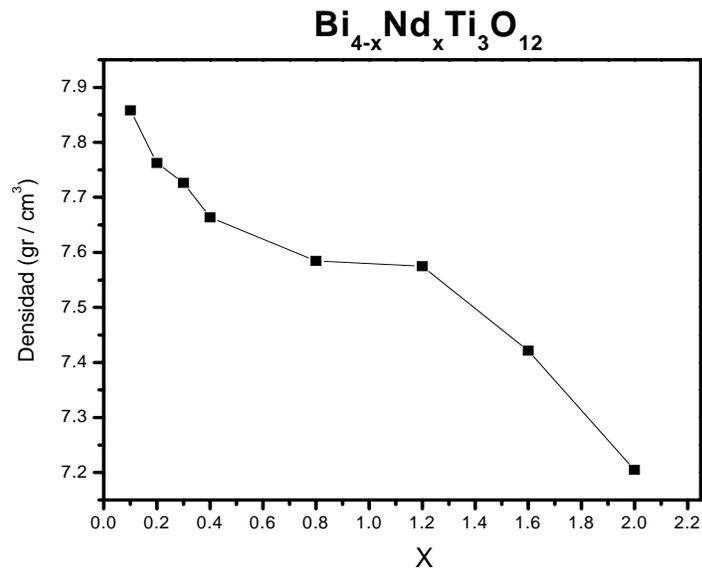


Figura IV.39 Densidades de polvos para las series  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

A continuación se presenta un comparativo entre las densidades de polvos y la máxima densidad alcanzada en discos para las soluciones sólidas BLT.

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$			
x	Densidad en polvo (gr/cm <sup>3</sup> )	Densidad de pastilla (gr/cm <sup>3</sup> )	% de densificación
0.1	8.2 ± 0.08	7.6 ± 0.06	92.62 %
0.2	8.1 ± 0.07	7.5 ± 0.06	92.48%
0.3	7.9 ± 0.07	7.5 ± 0.06	94.54%
0.4	7.7 ± 0.08	7.2 ± 0.05	92.59%
0.8	7.5 ± 0.07	7.1 ± 0.05	93.79%

Se observa que mediante el método de síntesis utilizado es posible alcanzar niveles de densificación bastante altos en los discos conformados para la familia de soluciones sólidas BLT, por lo cual, se espera una respuesta eléctrica para esta serie de discos sea eficiente.



A continuación se presenta un comparativo entre las densidades de polvos y la máxima densidad alcanzada en discos para las soluciones sólidas BNT.

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$			
x	Densidad en polvo ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	Densidad de pastilla ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	% de densificación
0.1	$7.8 \pm 0.06$	$7.2 \pm 0.05$	91.62%
0.2	$7.7 \pm 0.07$	$7.3 \pm 0.06$	94.04%
0.3	$7.7 \pm 0.07$	$7.3 \pm 0.06$	94.48%
0.4	$7.6 \pm 0.06$	$7.2 \pm 0.05$	93.95%
0.8	$7.5 \pm 0.08$	$7.1 \pm 0.06$	93.61%

Nuevamente se observa que el método de síntesis y el proceso de sinterización permitieron obtener cerámicas bien conformadas, con niveles de densificación muy cercanos a la densidad en polvo, por tal motivo, se espera una respuesta eléctrica eficiente para esta serie de discos conformados.



## IV.5 PROPIEDADES DIELECTRICAS

Las propiedades dieléctricas de los materiales fueron medidas en los discos de BLT y BNT para los valores de  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8$ , que presentan la máxima densidad. No se realizaron mediciones para composiciones mayores a  $x = 0.8$ , ya que se observó experimentalmente que para composiciones mayores a 0.8 las muestras se encuentran en una fase paraeléctrica, con lo cual todas las propiedades ferroeléctricas ya han desaparecido.

El BIT en el estado paraeléctrico, por encima de la temperatura de Curie, la permitividad como función de la temperatura esta regida por la ley de Curie – Weiss

$$\epsilon' = C_w / (T - T_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

en donde  $\epsilon'$  es la permitividad,  $C_w$  es la constant de Curie, T la temperatura de la muestra y  $T_0$  la temperatura de Curie –Weiss.

Una de las principales ventajas de utilizar la espectroscopia de impedancias para caracterizar los materiales ferroeléctricos se debe a que la capacitancia esta asociada con la componente ferroeléctrica, con lo cual es posible caracterizar de manera muy precisa el máximo de la temperatura de Curie mediante el decaimiento del comportamiento Curie-Weiss a altas temperaturas.

El decaimiento del comportamiento Curie – Weiss se presenta cuando hay un cambio en las propiedades eléctricas, cuando el material pasa de un estado ferroeléctrico a un estado paraeléctrico. Al graficar la permitividad eléctrica como función de la temperatura se puede determinar con precisión la temperatura en la cual sucede esta transición.

A continuación en las figuras IV.41 a IV.45 se muestra el comportamiento de la permitividad en función de la temperatura para la serie  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ , con  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y 0.8. Se muestran solamente las dos frecuencias más altas alcanzadas por el



equipo, ya que entre mas alta sea la frecuencia, el ruido se minimiza y por lo tanto, la respuesta es óptima.

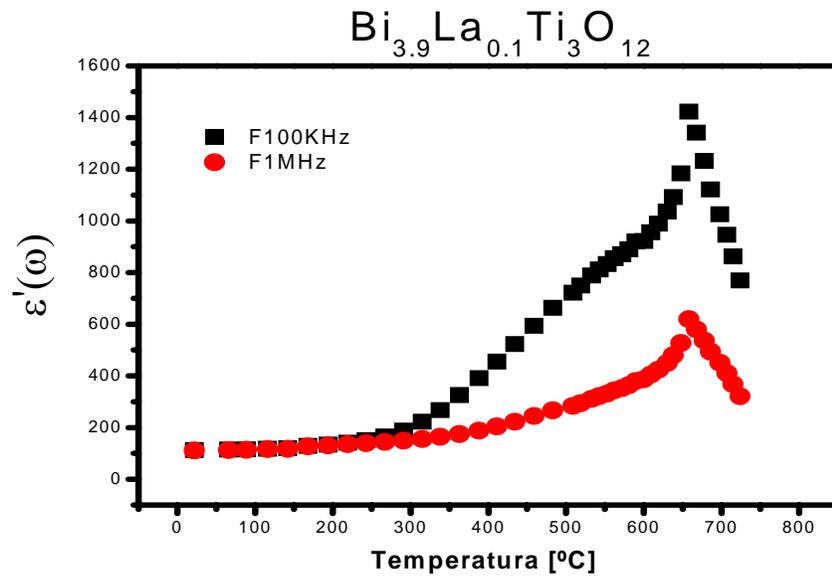


Figura IV.41 Permittividad eléctrica de Bi<sub>3.9</sub>La<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> como función de la temperatura

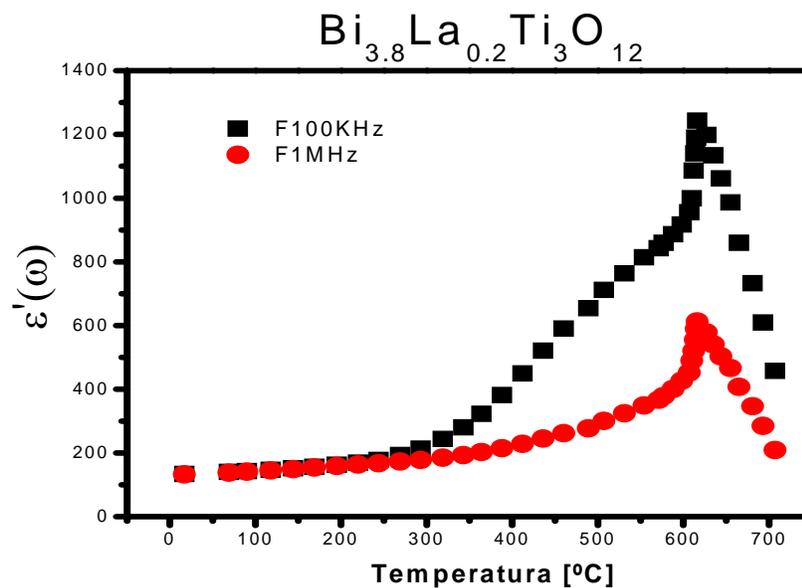


Figura IV.42 Permittividad eléctrica de Bi<sub>3.8</sub>La<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> como función de la temperatura



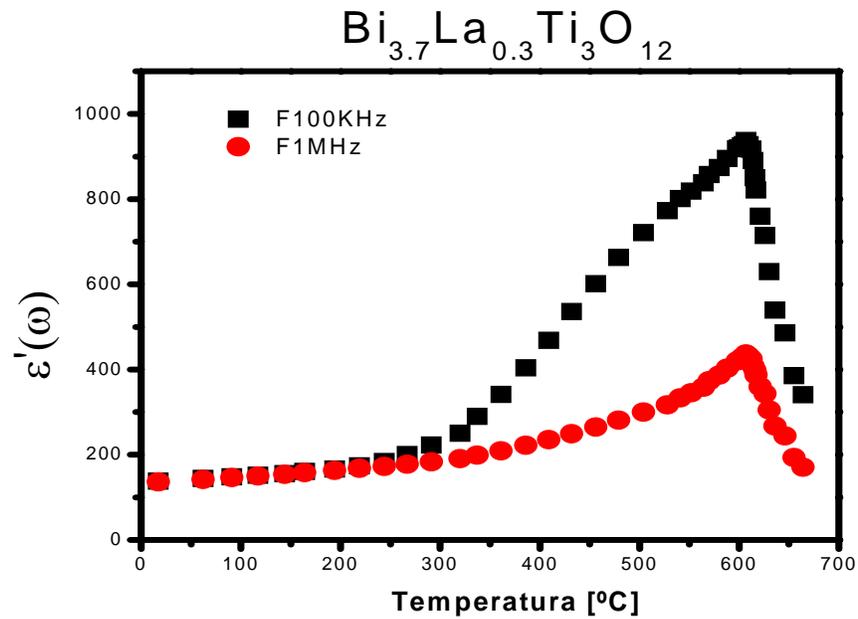


Figura IV.43 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura

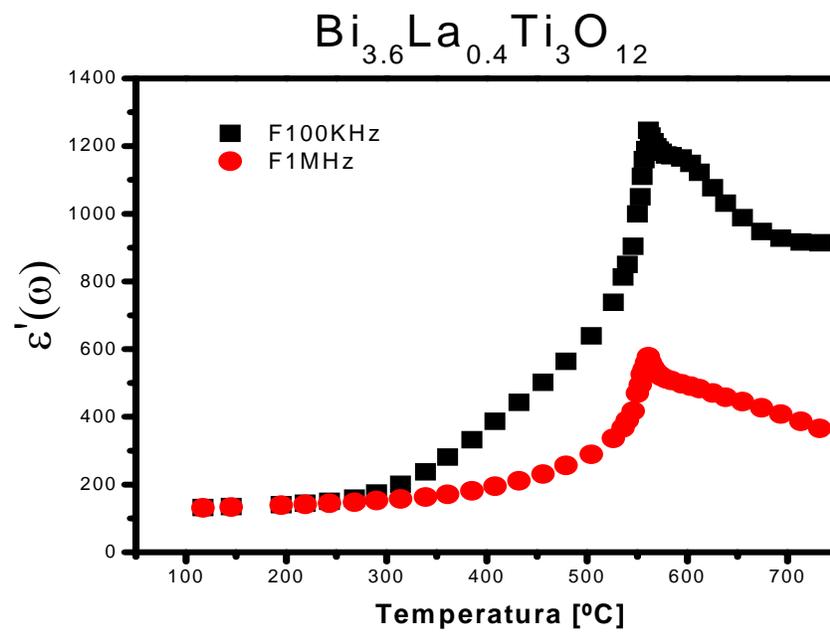


Figura IV.44 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura



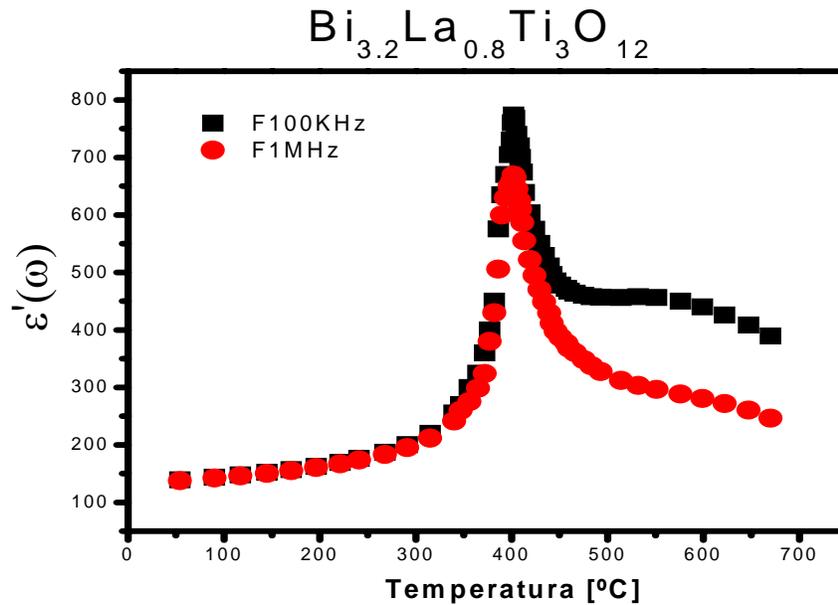


Figura IV.45 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura

En las figuras IV.41 a IV.45 se observa la permitividad eléctrica en función de la temperatura, cuando la permitividad eléctrica llega a su máximo, se produce el cambio de un estado ferroeléctrico a un estado paraeléctrico, en este momento el material presenta el comportamiento conocido como decaimiento Curie – Weiss. Por otro lado, también se observa que antes de que la permitividad alcance su punto máximo se presenta un sutil abombamiento de la curva, se han propuesto diferentes procesos para intentar explicar este tipo de comportamientos, tales como transición de fase,<sup>9,10</sup> relajación de carga espacial<sup>11,12</sup> o la mas aceptada en las publicaciones mas recientes, procesos de relajación por movimiento iónico.<sup>13,14</sup>

El abombamiento de la curva estaría originado por un movimiento iónico en fase con la señal medida, es decir, con un incremento de la componente iónica de conducción. El aumento del módulo de la permitividad se relaciona con el aumento de la conducción, en otras palabras, con el aumento de la componente imaginaria de la constante dieléctrica. Con lo cual, la conductividad ejerce un papel dominante en la parte imaginaria de la constante dieléctrica, especialmente a bajas frecuencias, incrementando tanto el módulo de la



constante dieléctrica como las pérdidas dieléctricas. Es por esta razón que en las figuras IV.41, IV.42 y IV.43 el efecto de abombamiento es mas evidente para los datos tomados a 100 KHz que para los de 1MHz, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en la solución sólida de BLT este comportamiento se reduce, ya que como Shulman *et al.*<sup>13</sup> mencionan, la sustitución con donadores suprime el abombamiento eléctrico observado a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie, debido a que promueve la eliminación tanto de vacantes de oxígeno como de huecos en el material. Este efecto se vuelve evidente al observar la figura IV.43 para la solución sólida BLT con  $x = 0.8$  en donde los datos de las frecuencias 100 KHz y 1MHz describen prácticamente la misma trayectoria hasta llegar a la temperatura de Curie.

En la figura IV.46 se observa la tendencia de la temperatura de Curie en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT

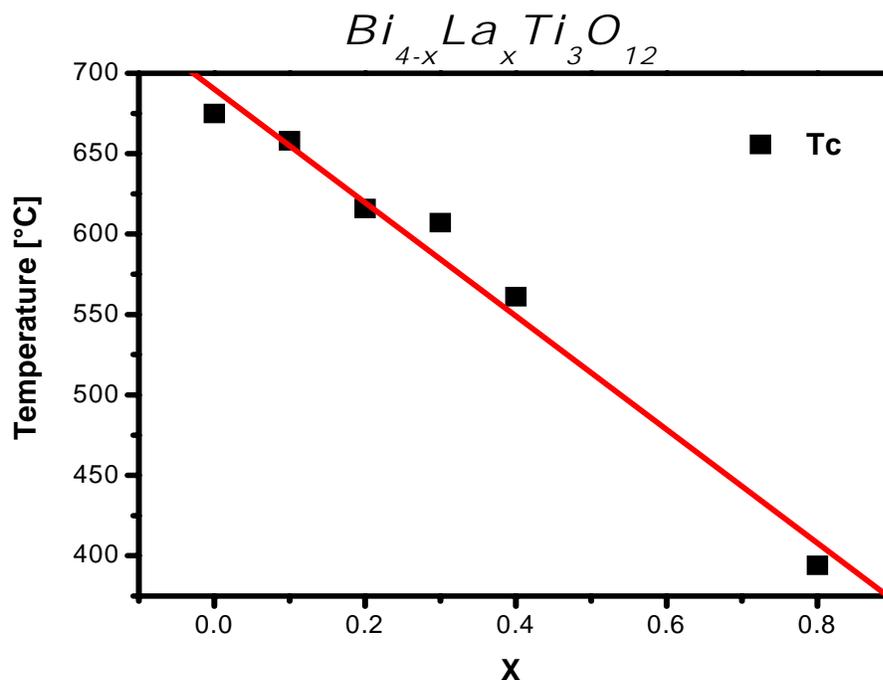


Figura IV.46 Temperatura de Curie de la serie  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de el valor de  $x$



En la figura IV.46 se observa que la temperatura de Curie de los compuestos en discos presenta una dependencia lineal en función de la temperatura. Este comportamiento es similar al de los compuestos en polvos caracterizadas por DSC. A pesar que estos comportamientos son similares las pendientes del ajuste lineal son distintas, esto se debe que en los discos conformados intervienen otros factores los cuales modifican los valores observados de la temperatura de Curie. Durante los experimentos de DSC las soluciones sólidas eran en forma de polvo a los cuales no se les ha realizado ningún tratamiento térmico, salvo la eliminación de orgánicos, mientras que en la caracterización eléctrica las soluciones sólidas estaban en forma de discos conformados sinterizados en su máxima densidad, este factor es determinante ya que mientras se realizó el experimento de DSC la fase en el material se esta formando mientras que en los discos conformados la fase ya esta bien cristalizada, por otro lado, otro factor que influye de manera considerable es que en los experimentos de DSC la temperatura de calentamiento es de 10°C por minuto, mientras que en la caracterización eléctrica entre cada dos puntos hay al menos 45 minutos, lo cual permitió la relajación del sistema, lo cual no sucedía para los experimentos de DSC. En la tabla IV.1 se muestra un comparativo de los valores de la temperatura de Curie calculados a partir de DSC y los obtenidos a partir del comportamiento de la permitividad eléctrica.

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Tc [°C] permitividad eléctrica	Tc [°C] DSC
x = 0	675	668
x = 0.1	658	621
x = 0.2	616	588
x = 0.3	607	538
x = 0.4	561	488
x = 0.8	394	No aplica

Tabla IV.1 Temperaturas de Curie del BLT obtenidas por permitividad eléctrica y por DSC



Lo más determinante de estos resultados paralelos es que las soluciones sólidas tanto para el caso de polvos como para discos conformados en su máximo nivel de densificación, es que la temperatura de Curie decrece de manera lineal en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$ .

A continuación en las figuras IV.47 a IV.51 se muestra el comportamiento de la permitividad para la serie  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , al igual que para las soluciones sólidas de BLT, los discos conformados de BNT utilizados son los que fueron sinterizados en el máximo nivel de densidad.

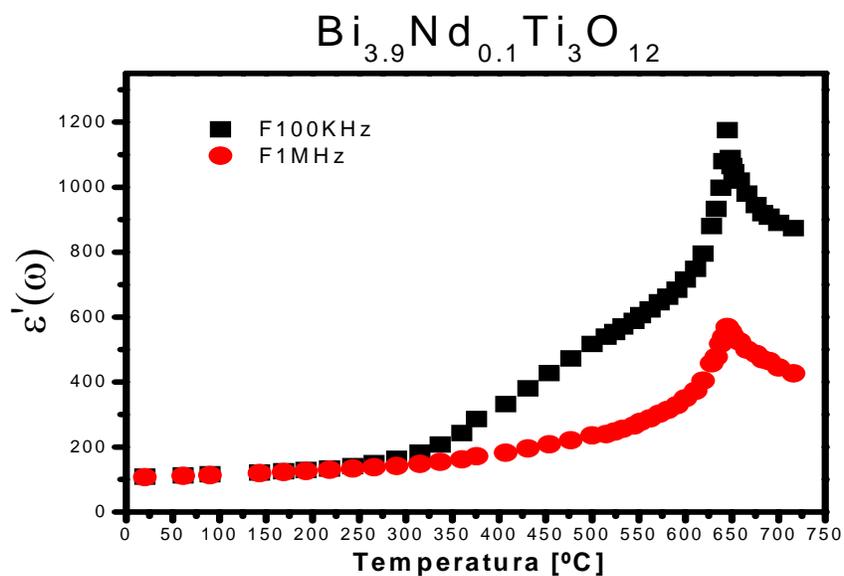


Figura IV.47 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura



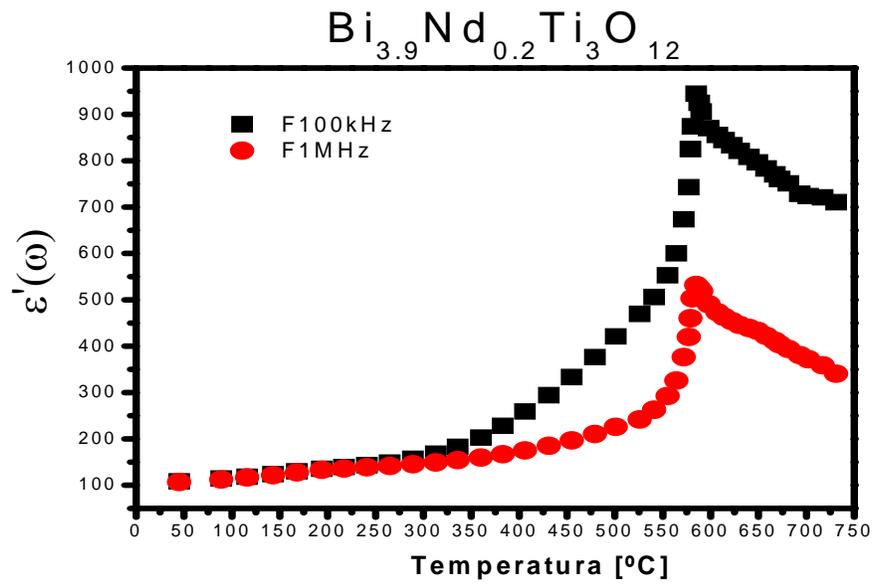


Figura IV.48 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura

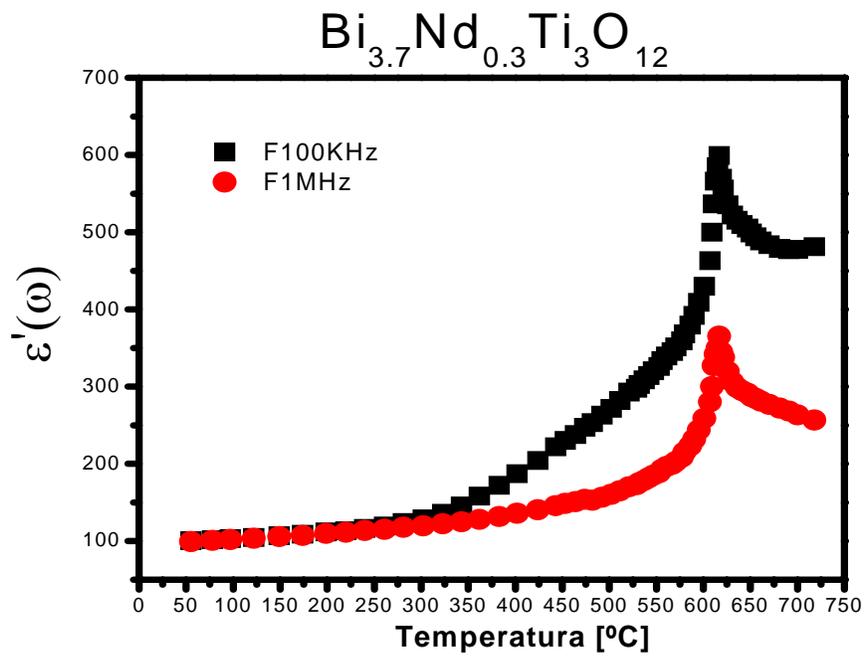


Figura IV.49 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura



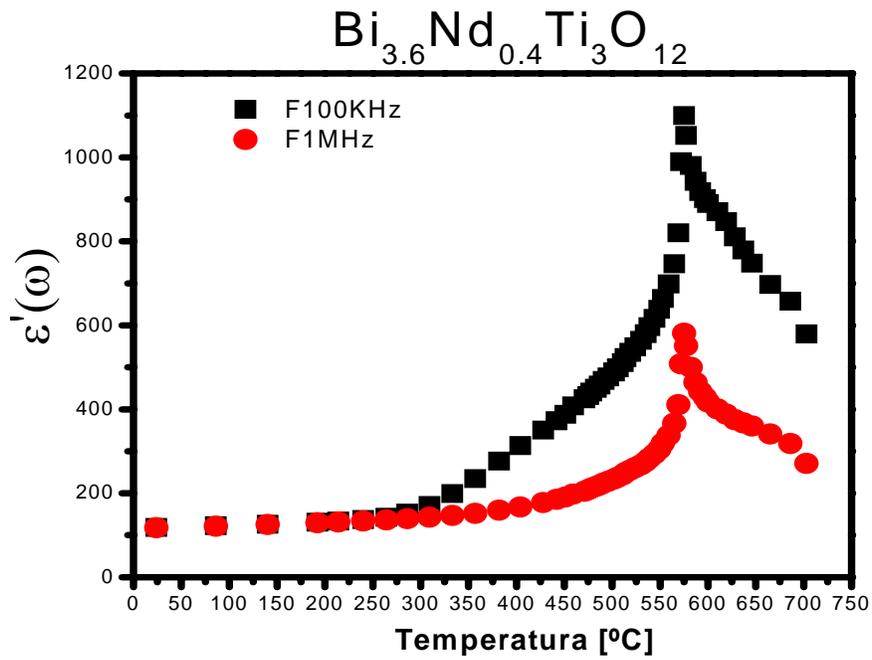


Figura IV.50 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura

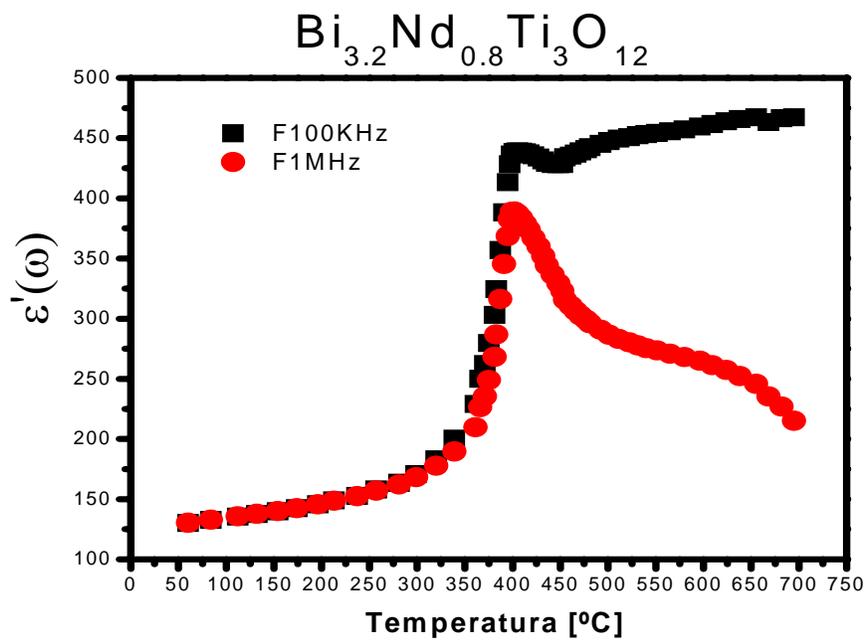


Figura IV.51 Permitividad eléctrica de  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como función de la temperatura



Al igual que para las soluciones sólidas de BLT en las figuras IV.47 a IV.51 se observa la permitividad eléctrica en función de la temperatura, para las frecuencias de excitación de 100 KHz y 1 MHz.

Nuevamente se observa el mismo comportamiento de abombamiento de la permitividad eléctrica por debajo de la temperatura de Curie, y tal como sucede en el BLT, este abombamiento se reduce conforme aumenta la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BNT y nuevamente para la composición de BNT con  $x = 0.8$  en la figura IV.51, las señales de 100 KHz y 1 MHz describen la misma trayectoria hasta antes de la temperatura de Curie. La interpretación de este comportamiento es idéntica al hecho para las soluciones sólidas de BLT.

En la figura IV.52 se observa la tendencia de la temperatura de Curie en función de la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BNT

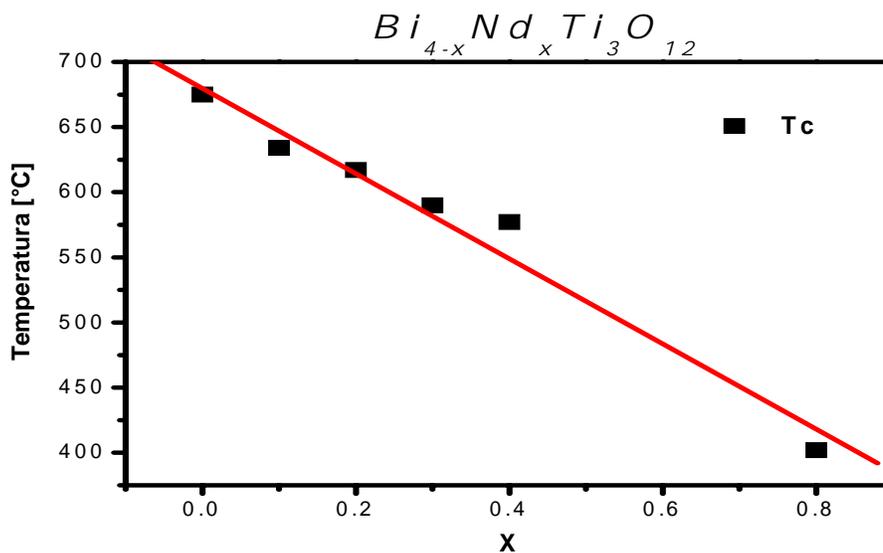


Figura IV.52 Temperatura de Curie de la serie  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de el valor de  $x$

De la figura IV.52 se desprende nuevamente que la temperatura de Curie de la serie  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en discos presenta una dependencia lineal en función de la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$ . Al igual que para las soluciones sólidas de BLT, y como era de esperarse, la



pendiente del ajuste lineal no es la misma que para el ajuste hecho para la tendencia de la temperatura de Curie cuando ésta fue observada a partir de análisis de DSC, las razones de este cambio son equivalentes a las desarrolladas para las soluciones sólidas de BLT. En la tabla IV.2 se muestra un comparativo de los valores de la temperatura de Curie calculados a partir de DSC y los obtenidos a partir del comportamiento de la permitividad eléctrica.

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Tc [°C] permitividad eléctrica	Tc [°C] DSC
x = 0	675	668
x = 0.1	634	640
x = 0.2	617	616
x = 0.3	590	572
x = 0.4	577	552
x = 0.8	402	No aplica

Tabla IV.2 Temperaturas de Curie del BNT obtenidas por permitividad eléctrica y por DSC

Para continuar con la caracterización eléctrica ahora se buscará observar como se modifica la conductividad eléctrica en las soluciones sólidas de BLT y BNT en función de la cantidad de catión introducido en la red.

La conductividad eléctrica esta dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-Ea/kT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

en donde  $Ea$  es la energía de activación la cual se define como la energía necesaria para que los portadores de carga comiencen a participar en el proceso de conducción,  $k$  la constante de Boltzmann en electrón Volts (eV) por Kelvin (K) y  $\sigma_0$  es la conductividad a  $T$  infinita.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - Ea/kT \quad \dots\dots\dots (3)$$

La ecuación (3) es una recta, en la cual la ordenada al origen es el  $\ln \sigma_0$  y  $Ea/k$  es la pendiente.



La constante de Boltzmann esta dada por:  $k = 8.617342 \times 10^{-5}$  (eV/K).

A partir de las gráficas de la conductividad se podrá conocer la energía de activación para cada una de las composiciones, así como la conductividad a  $T = \infty$ .

Del puente de impedancias Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer se obtiene directamente la parte real y compleja de la impedancia, con lo cual se puede realizar la gráfica directa del  $\ln \sigma$ .

En las figuras IV.53 a IV.57 se representa la dependencia con la temperatura de la conductividad para los discos conformados de las soluciones sólidas de BLT. Se muestran los valores de la conductividad tanto en la fase ferroeléctrica como en la fase paraeléctrica; durante la transición de fase se producen discontinuidades en la conductividad a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie, ya que el cambio en la estructura cristalina afecta a la conductividad debido a un cambio en las longitudes de enlace.<sup>15</sup> Las unidades de la conductividad es  $[S/cm] = [1/(Ohm)(cm)]$ .

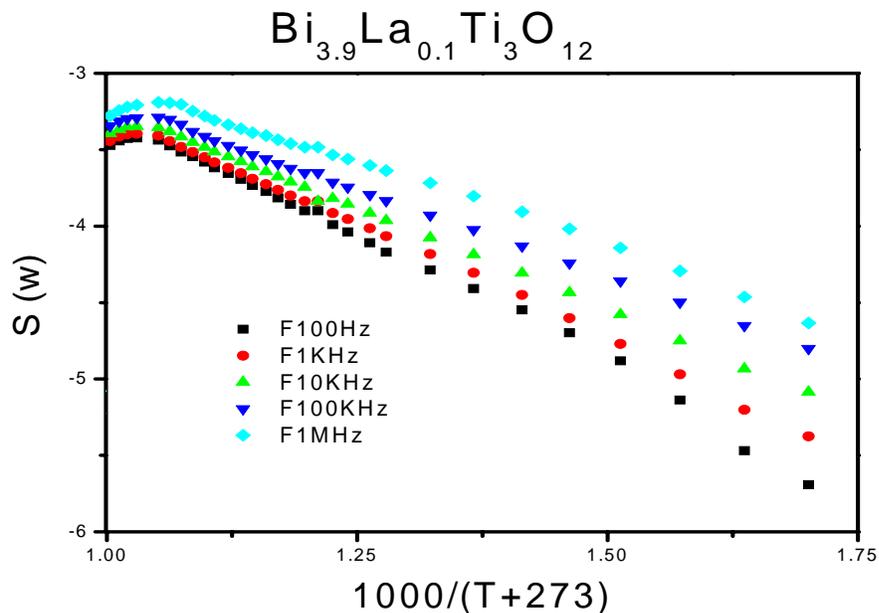


Figura IV.53 Logaritmo de la conductividad de  $Bi_{3.9}La_{0.1}Ti_3O_{12}$  en función de la temperatura



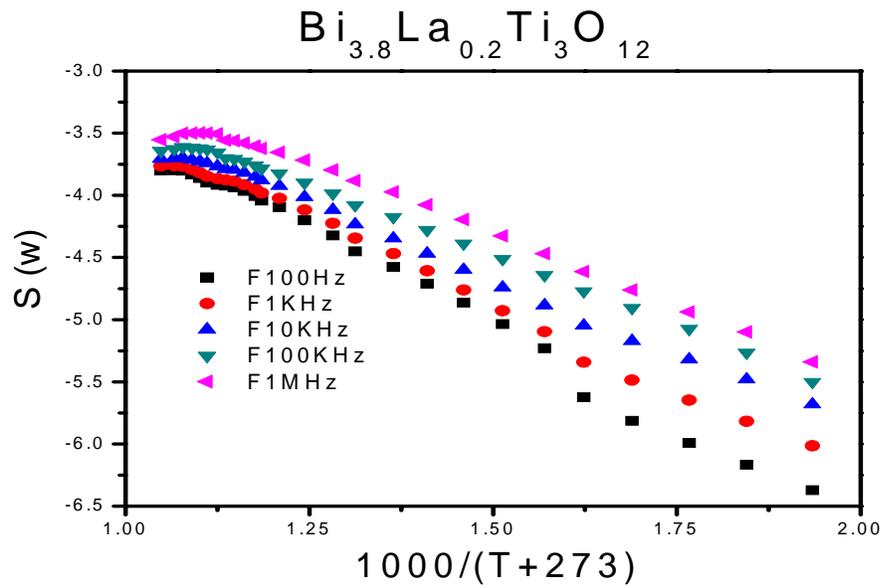


Figura IV.54 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

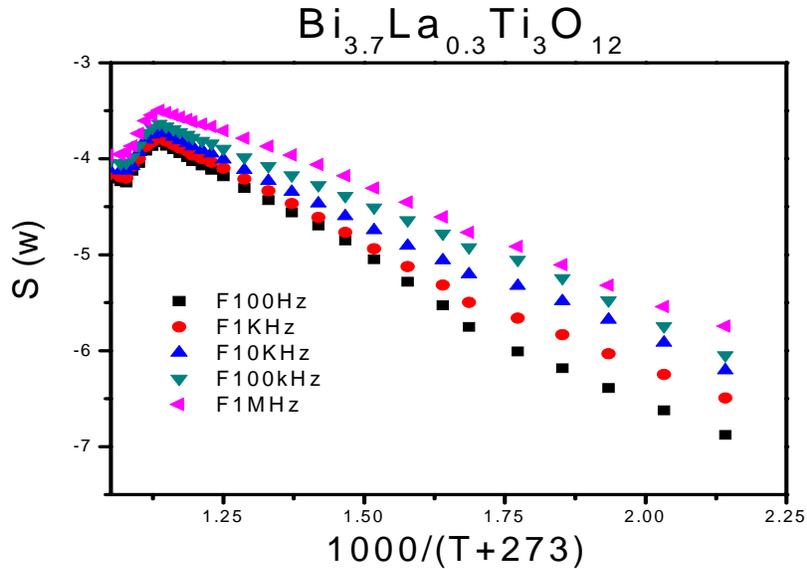


Figura IV.55 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura



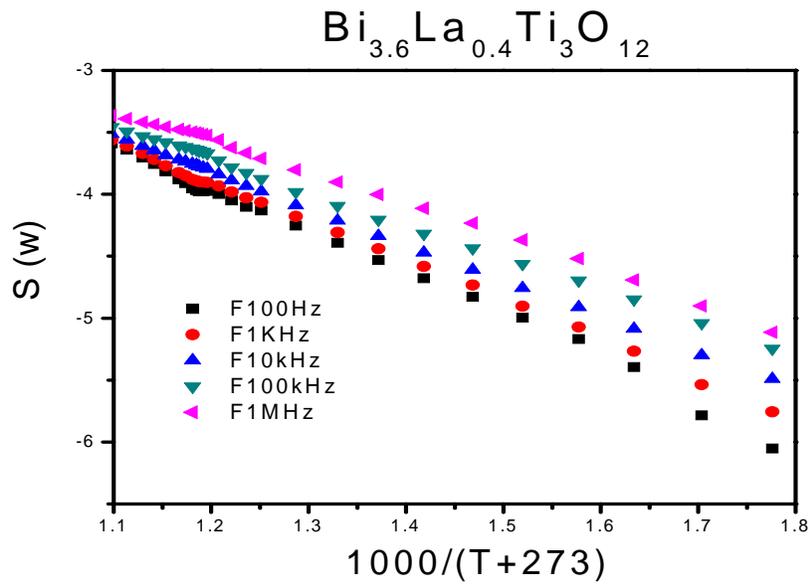


Figura IV.56 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

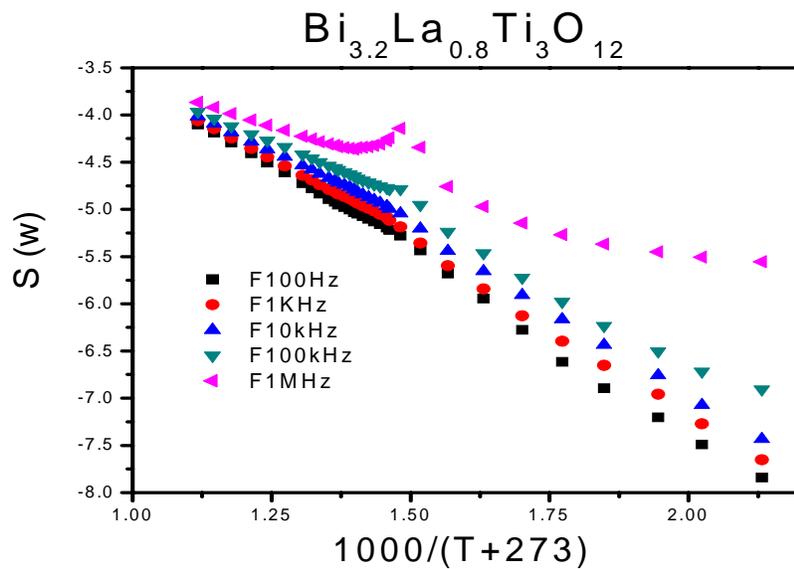


Figura IV.57 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

En las figuras IV.53 a la IV.57 se observa la dependencia de la conductividad en función de la temperatura, en las figuras IV.53 a IV.56 se puede realizar un ajuste lineal



antes y después de la transición ferroeléctrica a paraeléctrica. La conductividad eléctrica en los cerámicos policristalinos de BIT se debe a la combinación de dos componentes, una generada por iones oxígenos y otra generada por huecos o vacancias de oxígeno.<sup>15,16</sup> Cuando el BIT es dopado con  $\text{La}^{3+}$  para formar las soluciones sólidas BLT se generan una cantidad de vacancias de oxígeno lo cual favorece la componente de la conductividad por vacancias, pero cuando los discos conformados son calentados hasta la temperatura de Curie de las soluciones sólidas, se genera un cambio de simetría de ortorrómbico a tetragonal, lo cual ocasiona un aumento en la componente iónica debido a que los iones oxígeno tienen la posibilidad de emigrar fácilmente a través de las vacancias de una estructura de mas alta simetría que la inicial. Ésta es la causante de la discontinuidad en la pendiente de las graficas justo cuando las soluciones sólidas se encuentran en la temperatura de Curie.

En la figura IV.57 no se puede realizar ningún ajuste lineal de la conductividad para las frecuencias 1MHz y 100KHz, este comportamiento nos indica que las solución sólida de BLT con  $x = 2.0$ , esta cerca de su limite de solubilidad; con lo cual hay presencia de factores adicionales a la formación de huecos y cambios estructurales, tales como posibles posiciones intersticiales, los cuales influyen directamente en la conductividad eléctrica. Sin embargo, cuando se rebasa la temperatura de Curie y hay un aumento de simetría, este tipo de factores desaparece.

A continuación en las tablas IV.3 a IV.7 se presentan los ajustes lineales para el  $\ln \sigma$ , antes y después de la transición, los ajustes fueron hechos para las frecuencias 1 MHz, 10 KHZ y 100Hz. La finalidad de hacer este ajuste es para relacionar los términos arrojados de el ajuste matemático de los datos experimentales, con la ecuación (3), así se podrá conocer como se modifica el  $\ln \sigma_0$  y la  $Ea$  en función del  $\text{La}^{3+}$  para la familia de soluciones sólidas de BLT.



En algunos casos fue imposible observar el comportamiento del  $\ln \sigma$  varios puntos significativos después de la transición, debido a limitaciones técnicas con los electrodos y el elemento calefactor.

<b>Bi<sub>3.9</sub>La<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -1.17819 - 1.92379 (1 / T)$	No aplica
10KHz	$y = -0.62405 - 2.60688 (1 / T)$	No aplica
100Hz	$y = -0.20635 - 3.08214 (1 / T)$	No aplica

Tabla IV.3 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.1$

<b>Bi<sub>3.8</sub>La<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -0.90232 - 2.27708 (1 / T)$	No aplica
10KHz	$y = -0.96198 - 2.47381 (1 / T)$	No aplica
100Hz	$y = -0.05457 - 2.15988 (1 / T)$	No aplica

Tabla IV.4 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.2$

<b>Bi<sub>3.7</sub>La<sub>0.3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -1.06188 - 2.12798 (1 / T)$	No aplica
10KHz	$y = -0.61228 - 2.7203 (1 / T)$	No aplica
100Hz	$y = -0.17867 - 3.20583 (1 / T)$	No aplica

Tabla IV.5 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.3$



<b>Bi<sub>3.6</sub>La<sub>0.4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -0.52351 - 2.53686 (1 / T)$	$y = -1.62409 - 1.58794 (1 / T)$
10KHz	$y = -0.41525 - 2.85637 (1 / T)$	$y = -0.39349 - 2.84898 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.08995 - 3.23283 (1 / T)$	$y = -0.70605 - 2.632 (1 / T)$

Tabla IV.6 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.4$

<b>Bi<sub>3.2</sub>La<sub>0.8</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	No aplica	$y = -1.81051 - 1.84469 (1 / T)$
10KHz	$y = -0.03881 - 3.49108 (1 / T)$	$y = -0.93397 - 2.75787 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.18476 - 3.77522 (1 / T)$	$y = -0.31215 - 3.37944 (1 / T)$

Tabla IV.7 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.8$

Mediante las tablas IV.4 a IV.7 se observa como es el comportamiento de la conductividad de las soluciones sólidas de BLT a distintas frecuencias en función de la temperatura. Tal y como sucede en un trabajo desarrollado por Morrison *et al*<sup>16</sup> para las soluciones sólidas de BaTiO<sub>3</sub> las cuales tienen una estructura perovskita, en las soluciones sólidas de BLT no se observa ninguna tendencia de los valores del  $\ln \sigma_0$  en función del La<sup>3+</sup> y *a priori* tampoco se observa ninguna tendencia para la energía de activación en función del La<sup>3+</sup>.

En las tablas IV.8 a IV.10 se presentan los parámetros de la conductividad en las soluciones sólidas de BLT. Con el propósito de conocer como se comportan los parámetros en un amplio intervalo de frecuencias, a continuación se muestran los valores de  $\sigma_0$  y  $E_a$  para las 1MHz, 10 KHz y 100Hz.



1MHz de frecuencia		
$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	66.345	0.166
x = 0.2	125.222	0.196
x = 0.3	86.720	0.183
x = 0.4 previo a la transición	299.564	0.219
x = 0.4 posterior a la transición	23.763	0.137
x = 0.8 previo a la transición	No aplica	No aplica
x = 0.8 posterior a la transición	15.470	0.159

TablaIV.8 Parámetros de la conductividad a 1MHz de excitación

10KHz de frecuencia		
$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	237.657	0.225
x = 0.2	109.149	0.213
x = 0.3	244.185	0.234
x = 0.4 previo a la transición	384.370	0.246
x = 0.4 posterior a la transición	404.120	0.245
x = 0.8 previo a la transición	914.513	0.301
x = 0.8 previo a la transición	116.421	0.238

TablaIV.9 Parámetros de la conductividad a 10KHz de excitación



100Hz de frecuencia		
$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	621.799	0.266
x = 0.2	881.920	0.186
x = 0.3	662.720	0.276
x = 0.4 previo a la transición	812.924	0.279
x = 0.4 posterior a la transición	196.766	0.227
x = 0.8 previo a la transición	653.49	0.325
x = 0.8 posterior a la transición	487.360	0.291

TablaIV.10 Parámetros de la conductividad a 100Hz de excitación

En las tablas IV.8 a IV.10, se observa claramente que tanto  $\sigma_0$  como  $Ea$  se modifican a causa de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT, sin embargo esta influencia no sigue ningún patrón definido, por lo tanto, es claro que ambos parámetros de la conductividad eléctrica, no varían de manera proporcional con la cantidad de catión en las soluciones sólidas de BLT.

Por otro lado se observa que,  $\sigma_0$  aumenta conforme disminuye la frecuencia de excitación, en contraste, la variación de la  $Ea$  no es significativa, éste comportamiento se observa tanto para el aumento del  $\text{La}^{3+}$  en el BLT, como para las distintas frecuencias mostradas. El origen de las variaciones en la conductividad se debe a que la estequiometría del oxígeno en esta clase de soluciones sólidas es particularmente sensitiva a las condiciones de calentamiento lo cual ocasiona un marcado efecto en las propiedades eléctricas.<sup>15,16</sup>



A continuación en las figuras IV.58 a IV.62 se presentan las gráficas del  $\ln \sigma$  en función de la temperatura para las composiciones  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en discos conformados.

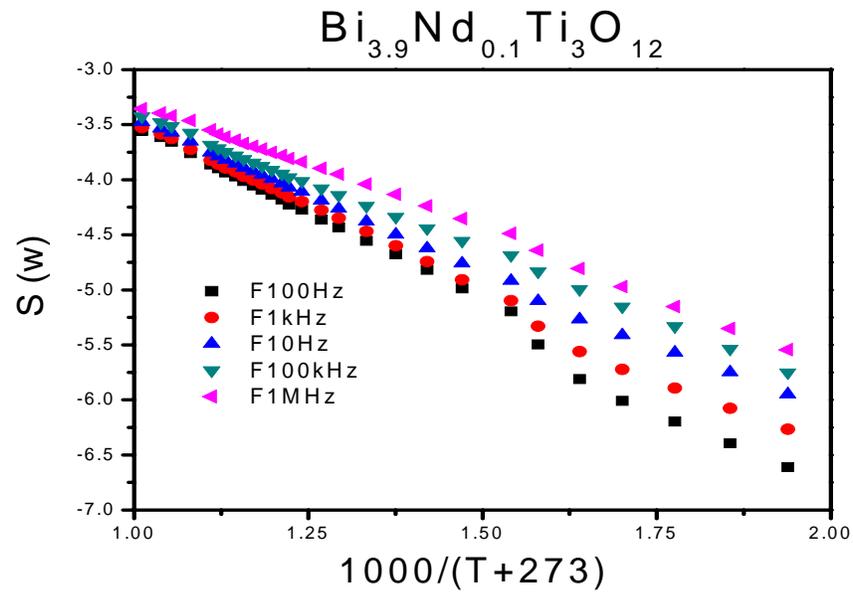


Figura IV.58 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

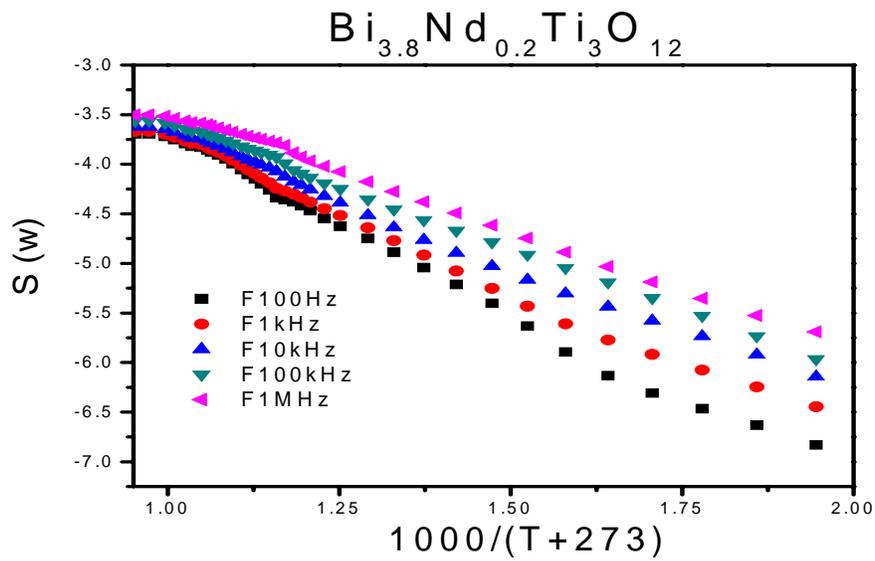


Figura IV.59 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura



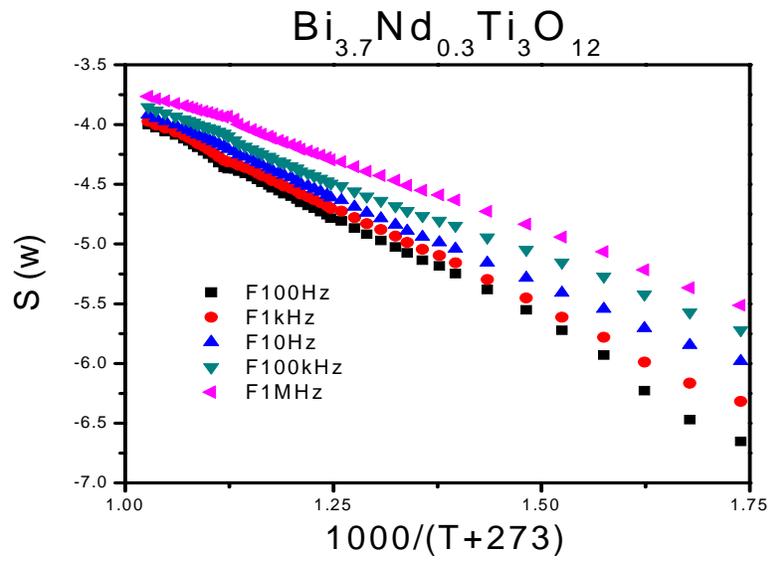


Figura IV.60 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

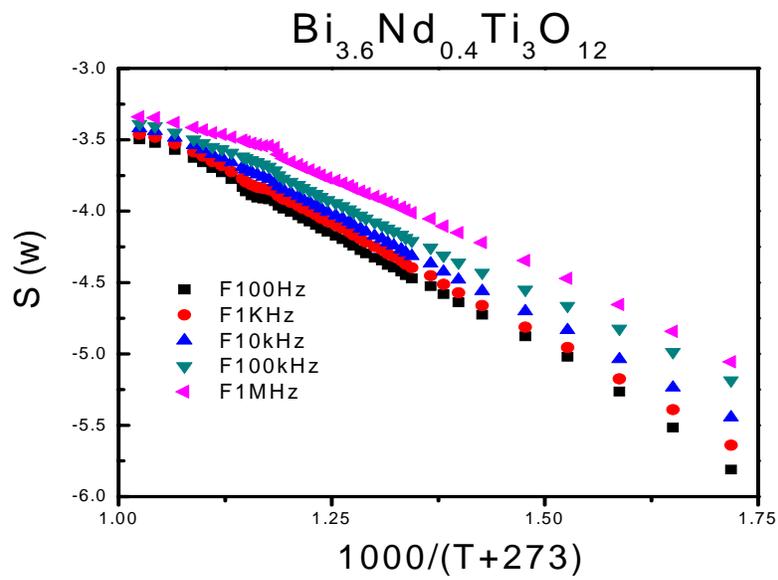


Figura IV.61 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura



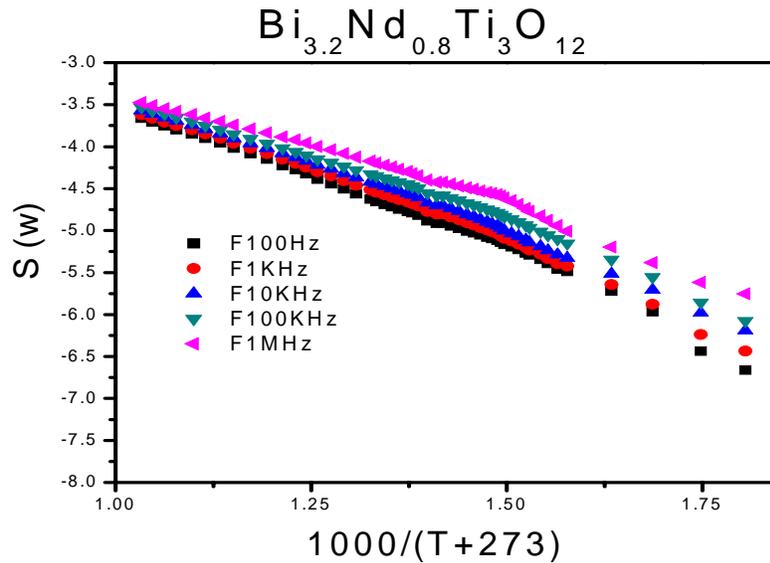


Figura IV.62 Logaritmo de la conductividad de  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la temperatura

Tal y como se observó para las soluciones sólidas de BLT, en las figuras IV.58 a IV.62 correspondientes a las soluciones sólidas de BNT, se observa que el  $\ln \sigma$  en función de la temperatura, presenta un comportamiento lineal, antes y después de la temperatura de Curie. El origen de la conductividad es idéntico al desarrollado para las soluciones sólidas de BLT, y al observar las figuras IV.58 a la IV.62, se observa que hay un cambio en la pendiente de las curvas, antes y después de la transición, pero como se vio previamente, este cambio en las pendientes, es ocasionado por el aumento en la componente iónica de la conductividad, el cual se genera a partir de la posibilidad que tienen los oxígenos de emigrar fácilmente a través de las vacancias generadas de pasar de una estructura ortorrómbica a tetragonal.<sup>15</sup> A partir de realizar ajustes lineales antes y después de la transición será posible conocer como se modifican los parámetros de la conductividad eléctrica en las soluciones sólidas de BNT en un amplio intervalo de frecuencias.

A continuación en las tablas IV.11 a IV.15 se muestran los ajustes lineales para cada una de las composiciones en las frecuencias 1 MHz, 10 KHz y 100Hz. En todos los casos fue posible, se realizar ajustes previos y posteriores a la transición.



<b>Bi<sub>3.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -0.9435 - 2.3665 (1/T)$	$y = -1.15978 - 2.16307 (1 / T)$
10KHz	$y = -1.43611 - 2.33258 (1 / T)$	$y = -0.70265 - 2.75107 (1 / T)$
100Hz	$y = -1.61377 - 2.57465 (1 / T)$	$y = -0.43458 - 3.0907 (1 / T)$

Tabla IV.11 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.1$

<b>Bi<sub>3.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -1.01781 - 2.44577 (1/T)$	$y = -1.61523 - 1.88001 (1 / T)$
10KHz	$y = -2.61747 - 2.61747 (1 / T)$	$y = -0.6004 - 2.99565 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.21851 - 3.84204 (1 / T)$	$y = 1.24 - 4.78449 (1 / T)$

Tabla IV.12 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.2$

<b>Bi<sub>3.7</sub>Nd<sub>0.3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -1.2249 - 2.45399 (1/T)$	$y = -1.70829 - 1.99414 (1 / T)$
10KHz	$y = -0.63302 - 3.18043 (1 / T)$	$y = -0.58582 - 3.21404 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.47433 - 3.44339 (1 / T)$	$y = 0.95546 - 4.7345 (1 / T)$

Tabla IV.13 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.3$

<b>Bi<sub>3.8</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -0.69123 - 2.46739 (1/T)$	$y = -1.65569 - 1.61584 (1 / T)$
10KHz	$y = -0.16412 - 3.08271 (1 / T)$	$y = -0.54929 - 2.74659 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.10784 - 3.24124 (1 / T)$	$y = 0.60696 - 3.88028 (1 / T)$

Tabla IV.14 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.4$



<b>Bi<sub>3.2</sub>Nd<sub>0.8</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>		
	<b>Previo a la transición</b>	<b>Posterior a la transición</b>
1MHz	$y = -0.27954 - 3.35572 (1/T)$	$y = -0.95941 - 2.42274 (1 / T)$
10KHz	$y = -0.46263 - 3.67004 (1 / T)$	$y = -0.5345 - 2.92731 (1 / T)$
100Hz	$y = -0.654 - 3.31774 (1 / T)$	$y = 0.19624 - 3.33145 (1 / T)$

Tabla IV.15 ajustes lineales del  $\ln \sigma$  para las soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.8$

Al igual que como sucede en la soluciones sólidas de BLT, en las tablas IV.11 a IV.15 correspondientes a los ajustes lineales del  $\ln \sigma$  en función de la temperatura, de las soluciones sólidas de BNT, no se observa ninguna tendencia de los valores del  $\ln \sigma_0$  en función del  $\text{Nd}^{3+}$  y tampoco se observa ninguna tendencia para el factor  $Ea/k$  en donde  $Ea$  es la energía de activación y  $k$  la constante de Boltzmann, por lo cual, es posible decir que tampoco la energía de activación presenta ninguna tendencia en función del  $\text{Nd}^{3+}$ , sin embargo esta afirmación será mas clara cuando se exhiban los valores de la energía de activación.

A partir de los ajustes anteriores, y al igualarlos con la ecuación (3), es posible conocer el comportamiento de los parámetros de la conductividad eléctrica en las soluciones sólidas de BNT en un amplio intervalo de frecuencias.

Los parámetros de la conductividad eléctrica en la serie  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  se presentan en las tablas IV.16 a IV.21

<b>1MHz de frecuencia Previo a la transición</b>		
<b>Bi<sub>4-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>	<b><math>\sigma_0</math> (S/cm)</b>	<b>Energía de activación (eV)</b>
x = 0.1	113.894	0.204
x = 0.2	95.982	0.211
x = 0.3	59.580	0.212
x = 0.4	203.596	0.213
x = 0.8	525.364	0.289

TablaIV.16 Parámetros de la conductividad a 1MHz de excitación, previo a la transición



1MHz de frecuencia Posterior a la transición		
$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	69.218	0.186
x = 0.2	24.253	0.162
x = 0.3	19.575	0.172
x = 0.4	22.096	0.139
x = 0.8	109.797	0.209

TablaIV.17 Parámetros de la conductividad a 1MHz de excitación, posterior a la transición

10KHz de frecuencia Previo a la transición		
$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	36.634	0.201
x = 0.2	2.413	0.225
x = 0.3	232.798	0.274
x = 0.4	685.299	0.266
x = 0.8	344.643	0.316

TablaIV.18 Parámetros de la conductividad a 10KHz de excitación, previo a la transición

10KHz de frecuencia Posterior a la transición		
$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	198.312	0.237
x = 0.2	250.957	0.258
x = 0.3	259.525	0.277
x = 0.4	282.299	0.237
x = 0.8	292.079	0.252

TablaIV.19 Parámetros de la conductividad a 10KHz de excitación, posterior a la transición



100Hz de frecuencia Previo a la transición		
$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	24.335	0.222
x = 0.2	604.630	0.331
x = 0.3	335.483	0.297
x = 0.4	780.117	0.279
x = 0.8	221.820	0.286

TablaIV.20 Parámetros de la conductividad a 100Hz de excitación, previo a la transición

100Hz de frecuencia Posterior a la transición		
$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\sigma_0$ (S/cm)	Energía de activación (eV)
x = 0.1	367.638	0.266
x = 0.2	17378.008	0.412
x = 0.3	9025.26	0.408
x = 0.4	4045.386	0.334
x = 0.8	1571.231	0.287

TablaIV.21 Parámetros de la conductividad a 100Hz de excitación, posterior a la transición

A partir de las tablas IV.16 a IV.21 se observa claramente que  $\sigma_0$  y  $E_a$  no presentan ninguna dependencia con la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BNT, tal y como se había supuesto previamente. Es evidente que los parámetros de la conductividad eléctrica se modifican con la entrada del  $\text{Nd}^{3+}$  en la celda cristalina, sin embargo, también es claro que no siguen ningún patrón de dependencia con el catión huésped, al igual que como sucede para las familias de BLT. Sin embargo se observa que



para la familia BNT, para la frecuencia de excitación de 100 Hz los valores de  $\sigma_0$  aumentan considerablemente con respecto a las frecuencias anteriores, por otro lado también la  $Ea$  alcanza valores mayores, sin ser estos tan significativos en comparación a los cambios que se presentan en el parámetro  $\sigma_0$ . Para entender este comportamiento primero hay que tomar en cuenta que estos cambios ocurren a una frecuencia bastante baja, en la cual, los cambios estructurales combinados con el ruido, son mucho más evidentes; en la sección IV.3 se observó que el  $Nd^{3+}$  distorsiona más la red cristalina del BIT que el  $La^{3+}$ , ésta distorsión reduce el inclinamiento de los octaedros formados por el oxígeno en la red cristalina, lo cual favorece a la movilidad de los iones oxígeno a través de vacancias generadas después de la transición<sup>15</sup>, esta movilidad es mucho más sensitiva en condiciones de temperatura elevada, por tal motivo  $\sigma_0$  aumenta de manera significativa para las soluciones sólidas de BNT cuando son excitadas a 100 Hz en temperaturas previas y posteriores a la temperatura de Curie.

Los datos de impedancia de las soluciones sólidas se analizaron utilizando un circuito equivalente el cual consiste en dos elementos resistor-capacitor (RC) en paralelo, conectados en serie. Uno de los elementos RC representa la respuesta del bulto, el segundo representa la respuesta de la frontera de grano. Cada uno de estos elementos RC representa una región electroactiva de lo cual resulta un arco semicircular en el plano complejo de la impedancia ( $Z^*$ ).<sup>16,17</sup> La frecuencia a la cual el arco del semicírculo es máximo es determinada mediante el tiempo de relajación,  $\tau$ , para el circuito RC se describe como

$$w_{\max} = \tau^{-1} = (RC)^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

donde  $w_{\max}$  es la frecuencia angular en el máximo del arco semicircular ( $w = 2\pi f$ , donde la frecuencia esta en Hz).

Debajo de  $T_c$  la resistencia de las soluciones sólidas generalmente son muy altas para ser medidas con el equipo disponible, en tales circunstancias, solamente es posible medir la capacitancia en paralelo efectiva,  $C_p$ , como una función de la frecuencia. Sin embargo, a temperaturas superiores a  $T_c$  es posible obtener la resistencia y la capacitancia



tanto del bulto como de la frontera de grano a partir de la grafica de  $Z^*$ , en la cual se forman dos semicírculos; el semicírculo con mas alta frecuencia esta relacionado con la capacitancia de bulto ( $C_b$ ) y el semicírculo con mas baja frecuencia esta relacionado con la capacitancia de la frontera de grano ( $C_{gb}$ ) .<sup>7,8</sup>

Basados en el circuito equivalente propuesto, la capacitancia en paralelo esta dada por:

$$C_p = \epsilon' \epsilon_0 \dots\dots\dots (5)$$

en donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacio y  $\epsilon'$  es la permitividad eléctrica de la muestra, la cual, en el estado para eléctrico, por encima de la temperatura de Curie, obedece la ley de Curie – Weiss descrita en la ecuación (1).

La capacitancia en paralelo efectiva provee información sobre el comportamiento de la capacitancia a temperaturas muy por debajo de la temperatura de Curie, a estas temperaturas, debido a la resolución de los equipos actuales, es imposible conocer las componentes independientes de la capacitancia, en otras palabras, la capacitancia de frontera de grano ( $C_{gb}$ ) y la capacitancia de bulto ( $C_b$ ) son indistinguibles.

En las figuras IV.63 a IV.66 se presentan las gráficas de la capacitancia en paralelo ( $C_p$ ) para la familia de soluciones sólidas de BLT.

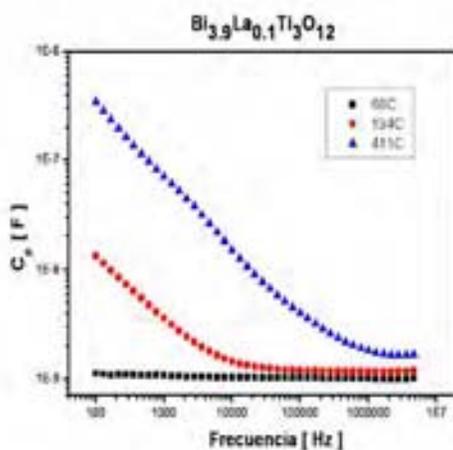


Figura IV.63 Capacitancia en paralelo para  $Bi_{3.9}La_{0.1}Ti_3O_{12}$  a distintas temperaturas

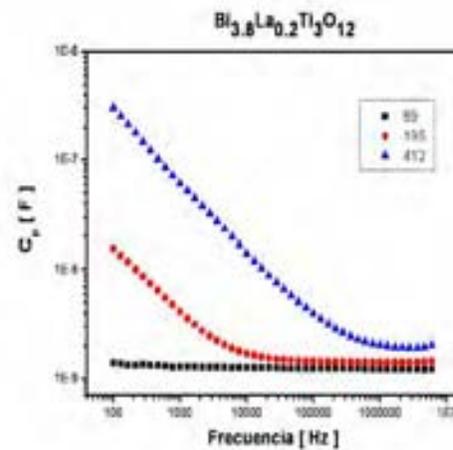


Figura IV.64 Capacitancia en paralelo para  $Bi_{3.8}La_{0.2}Ti_3O_{12}$  a distintas temperaturas



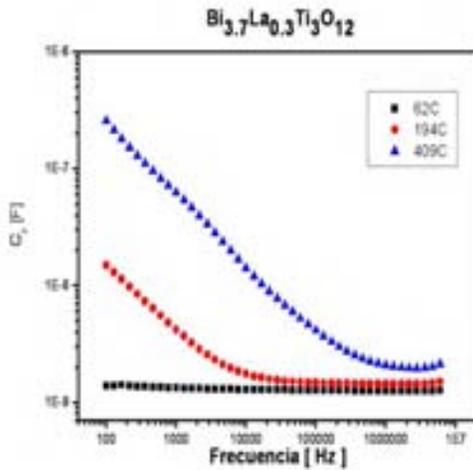


Figura IV.65 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

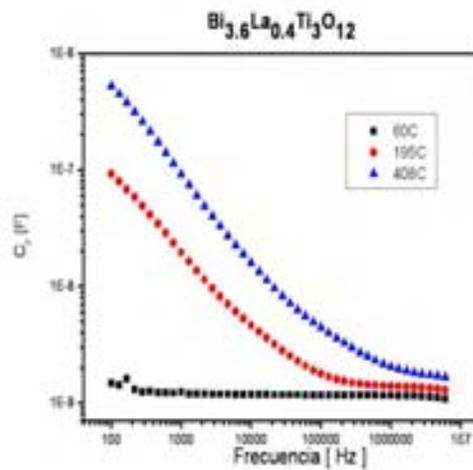


Figura IV.66 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

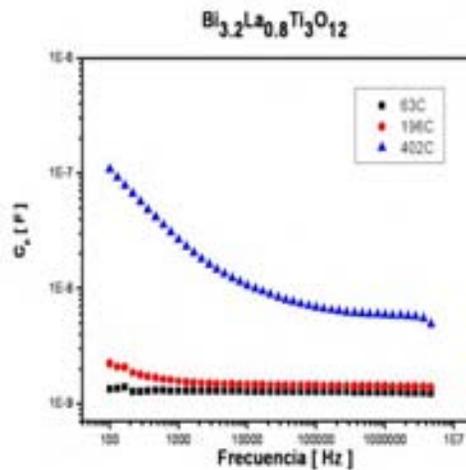


Figura IV.67 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

En las figuras IV.63 a IV.67 se observa la capacitancia en paralelo de las soluciones sólidas de BLT para temperaturas por debajo de la temperatura de Curie. Los datos se grafican en escala logarítmica base diez, ya que de esta manera se hacen más evidentes las variaciones de la capacitancia en paralelo.



Se observa que la capacitancia en paralelo para la temperatura alrededor de 60° C no se modifica de manera sustancial con la inserción del catión  $\text{La}^{3+}$  en la red cristalina del BLT. Por otro lado, para la temperatura alrededor de 195° C, el  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.3$  no parece tener ningún efecto sobre la capacitancia en paralelo, sin embargo, para  $x = 0.4$  la capacitancia en paralelo aumenta de manera significativa, lo cual indica que la capacidad de almacenar carga aumenta en ésta temperatura y composición con respecto a las soluciones sólidas anteriores. Sin embargo en la composición con  $x = 0.8$  la capacitancia en paralelo decae abruptamente, lo cual nuevamente es un indicio de que a ésta composición se genera un cambio estructural de ortorrómbico a tetragonal, ocasionando que las propiedades ferroeléctricas desaparezcan y que la solución sólidas se convierta en paraeléctrica. Para la temperatura alrededor de 400° C se observa el mismo comportamiento de la capacitancia en paralelo que el descrito previamente para la temperatura alrededor de 195° C.

Tal y como sucedió para  $\sigma_0$  y  $E_a$ , no se puede determinar que la capacitancia en paralelo siga algún patrón de dependencia con el catión sustituto; se observa que la capacitancia en paralelo, a pesar de modificarse en algunos casos con la inserción del  $\text{La}^{3+}$  en la red cristalina, no presenta ninguna dependencia con la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BLT.

En las figuras IV.67 a IV.71 se presenta el comportamiento de la capacitancia en paralelo para la familia de soluciones sólidas de BNT con  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.8$ . Tal y como se hizo para las soluciones sólidas de BLT, los datos de la capacitancia en paralelo se presentan en escala logarítmica base diez, para exhibir de una manera mas clara los cambios que se generen como consecuencia de la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  de la red cristalina.



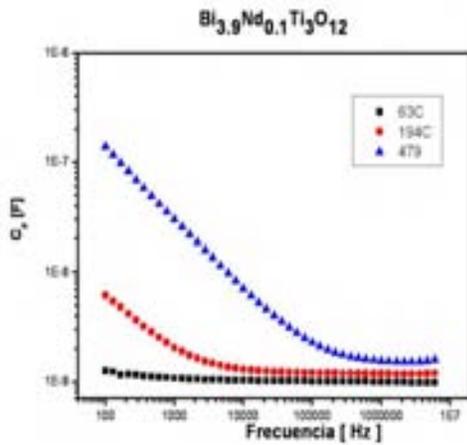


Figura IV.68 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

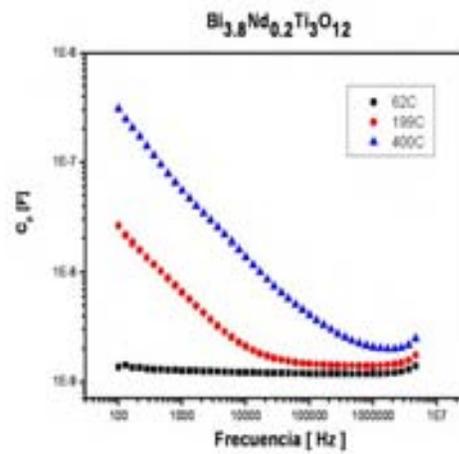


Figura IV.69 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

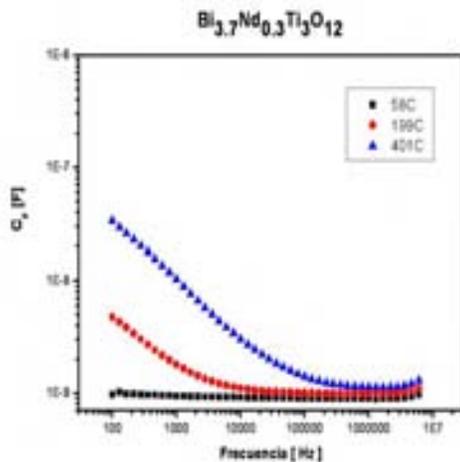


Figura IV.70 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

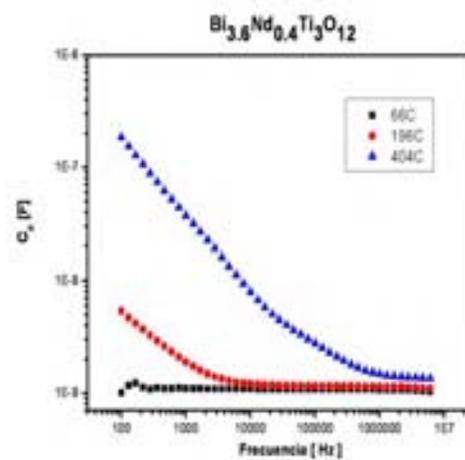


Figura IV.71 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas



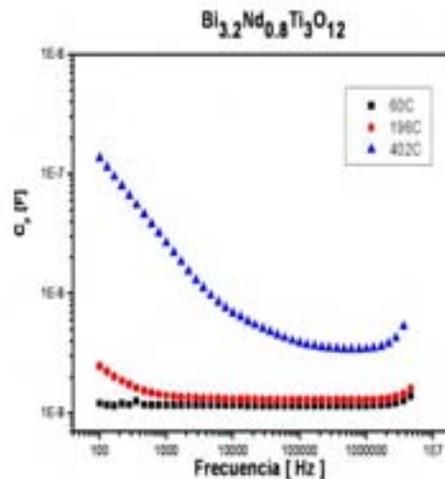


Figura IV.71 Capacitancia en paralelo para  $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a distintas temperaturas

En las figuras IV.68 a IV.71 se muestra el comportamiento de la capacitancia en paralelo de las soluciones sólidas BNT, utilizando un circuito equivalente, el cual consiste en dos elementos resistor-capacitor (RC) en paralelo, conectados en serie.

Tal y como se observa para las soluciones sólidas BLT, la capacitancia en paralelo alrededor de  $60^\circ\text{C}$  en la familia de soluciones sólidas BNT no se modifica de manera significativa, mientras que para la temperatura alrededor de  $197^\circ\text{C}$  la capacitancia en paralelo se mantiene prácticamente invariante en para las composiciones  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , solamente en la composición  $x = 0.2$  se presenta un ligero aumento en la capacidad de almacenar carga, sin llegar a ser éste significativo, sin embargo para la composición  $x = 0.8$  si se presenta una caída abrupta en la capacitancia en paralelo, lo cual es nuevamente una manifestación de la transición de la red cristalina ortorrómbica a tetragonal en la cual se pierden las propiedades ferroeléctricas pasando a un estado paraeléctrico. Alrededor de  $400^\circ\text{C}$  la capacitancia en paralelo presenta variaciones inconsistentes en función del catión sustituto; para la composición con  $x = 0.2$  se presenta un sensible aumento en la capacidad de almacenar carga con respecto a la composición con  $x = 0.1$ , mientras que para la composición con  $x = 0.3$  se presenta una caída abrupta en ésta capacidad de almacenar carga con respecto a las dos composiciones anteriores y posteriormente tanto para la composición  $x = 0.4$  como para  $x = 0.8$  hay un aumento en la capacitancia en paralelo con



respecto a la composición  $x = 0.3$ ; tal y como sucedió para las soluciones sólidas BLT, es claro que la inserción del  $\text{Nd}^{3+}$  en la red cristalina del BNT genera influencia en la capacitancia en paralelo de éstas soluciones sólidas, sin embargo esta influencia no sigue ningún patrón de dependencia con el catión sustituto.

En ambas series de soluciones sólidas BLT y BNT no fue posible determinar ningún patrón de comportamiento de la capacitancia en paralelo en función del catión dopante. Sin embargo, entre ellas se encuentran algunas diferencias sutiles, comparando las figuras IV.63 a IV.67 con IV.68 a IV.71 se observa que las soluciones sólidas BLT tienen mayor capacidad de almacenar carga eléctrica que las soluciones sólidas BNT, además, se observa que la caída de la capacitancia en paralelo, para ambas soluciones sólidas con  $x = 0.8$ , es más abrupta para el BNT que para en BLT, lo cual es una señal que las soluciones sólidas BNT inician más prematuramente la transición de la red cristalina ortorrómbica a tetragonal que las soluciones sólidas BLT.



A temperaturas por encima de la temperatura de Curie, se observa la formación de semicírculos al graficar  $Z^*$  en el plano complejo. Como ya se discutió previamente, estos semicírculos proporcionan una gran cantidad de información. Se puede observar por separado los comportamientos eléctricos tanto de la frontera de grano como la de bulto, así como, obtener los resultados en conjunto de la capacitancia, la resistividad entre otras.

A continuación se presentan los parámetros eléctricos para las composiciones  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$					
x	Resistencia inicial ( $\Omega$ )	Resistencia de bulto ( $\Omega$ )	Resistencia de frontera de grano ( $\Omega$ )	Capacitancia de bulto ( $\times 10^{-10}$ F)	Capacitancia de frontera de grano ( $\times 10^{-9}$ F)
0.1	28.3	155.2	117.7	5.719	90.38
0.2	44.9	492.5	554.8	1.931	9.016
0.3	44.7	828.3	939.0	1.452	14.13
0.4	58.8	245.1	241.9	2.315	9.795
0.8	42.9	834.4	863.5	24.61	7.652

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$		
x	Resistencia total ( $\Omega$ )	Capacitancia total ( $\times 10^9$ F)
0.1	301.2	1.759
0.2	1092.3	5.289
0.3	1812.0	6.957
0.4	545.9	4.421
0.8	1741.0	53.702

De la misma forma en como se comporta una perovskita ferroeléctrica de la serie  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_{12}$ , no se observa una dependencia directa de la capacitancia y la resistencia para las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en función de la cantidad de  $\text{La}^{3+}$ .<sup>16</sup>



A continuación se presentan los parámetros eléctricos para las composiciones  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$					
x	Resistencia inicial ( $\Omega$ )	Resistencia de bulto ( $\Omega$ )	Resistencia de frontera de grano ( $\Omega$ )	Capacitancia de bulto ( $\times 10^{-10}$ F)	Capacitancia de frontera de grano ( $\times 10^{-7}$ F)
0.1	56.1	141.9	69.5	8.105	4.563
0.2	32.0	949.3	559.7	1.825	0.1961
0.3	24.8	311.0	253.1	3.544	0.1811
0.4	45.6	269.4	192.9	2.768	3.769
0.8	44.9	439.5	221.4	2.853	5.924

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$		
x	Resistencia total ( $\Omega$ )	Capacitancia total ( $\times 10^9$ F)
0.1	267.5	1.24
0.2	1541.0	5.53
0.3	589.0	2.88
0.4	507.9	3.62
0.8	705.8	3.51

Nuevamente se observa, tal y como sucede para las soluciones sólidas BLT y  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_{12}$ , que la capacitancia y la resistencia eléctrica no se alteran de manera sistemática en función de la cantidad de  $\text{Nd}^{3+}$  en las soluciones sólidas de BNT.

Tanto para las soluciones sólidas de BLT como para las soluciones sólidas de BNT se observa que la inserción de catión sustitucional en la red cristalina genera cambios en los



parámetros eléctricos, sin embargo, en ninguno de los dos casos se puede determinar alguna dependencia con la cantidad de catión en la red cristalina. Este comportamiento no es anómalo, ya que como se mencionó previamente, otros compuestos pertenecientes a la familia de óxidos laminares de bismuto tales como el  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_{12}$  se comportan de manera similar.



## REFERENCIAS

1. M. K. Jeon, Y. Kim, J. M. Shon, S. I. Woo, "Cation disorder study of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  by neutron powder diffraction and Raman spectroscopy". *J. of Phys D: Appl. Phys.* 2004; 37: 2588-2592
2. Ch. Hervoches, P. Lightfoot, "A Variable- Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Chem. Mater.* 1999; 11: 3359- 3364
3. A.D. Rae, "Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ " *Acta Crys.* 1990; B46: 474-487
4. Wolfe R W, Newnham R E. Rare-Earth Bismuth Titanates. *J. Electrochem. Soc.* 1969; 116: 832-835
5. L.H. Arhens, The use of ionizations potentials Part 1 Ionic radii of elements. *Geochimica et Cosmochimica acta.* 1952; 2: 155-169
6. M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, "Cation Distribution and Structural Instability in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001; 40: 5572-5575
7. Y. Wang, X. Zhang, Y. Feng, W. Tang, G. Cheng, Y. Zhu. "Structural and Optical Properties of  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films Prepared by Metal-Organic Solution Deposition", *Mater. Lett.* 2004; 58: 813-816
8. R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Cryst.* 1976; A 32: 751-767
9. S. Ehara, T. Hattori, J. Tanaka, "Raman Spectroscopy and Dielectric Anomaly of Bismuth Titanate", *Jpn, J. Appl. Phys.* 1986; 25[11]: 1749-1750
10. H. Indik, V. Srikanth, W.B. White, E.C. Subbarao, "Raman Study of Low Temperature Phase Transitions in Bismuth Titanate", *J. Appl. Phys.* 1994; 76 [3]: 1819-1823



- 11.**A. Fouskova, L.E. Cross, “Dielectric Propierties of Bismuth Titanate”, J. Appl. Phys. 1970; 41 [7]: 2834-2838
- 12.**E.V. Sinyakov, E.F. Dudnik, V.M. Duda, V.A. Polskii, M.A. Gorfunkel, “Relaxation of Dielectric Permittivity in Single Crystal Bismuth Titanate”, Sov. Phys. Solid State. 1974; 16 [5]: 979-980
- 13.**H. Shulman, D. Damjanovic, N. Setter, “Niobium Doping and Dielectric Anomalies in Bismuth Titanate”, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 [3]: 528-532
- 14.**M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama, “Effects of V-Doping on Mixed Conduction Propierties of Bismuth Titanate Single Cristals”, Jpn. J. Appl. Phys. 2003; 42: 6222-6225
- 15.**M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama, “Estimation of Ionic and Hole Conductivity in Bismuth Titanate Polycrystals at High Temperatures”, Solid State Ionics, 2004; 172: 325- 329
- 16.**F.D. Morrison, D.C Sinclair, A.R. West, “Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics”, Journal of Applied Physics, 1999; 86,11:6355-6366
- 17.**A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, “Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy”, Journal of Electroceramics 1997;1,1: 65-71



## CAPITULO V CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### V.1 Conclusiones

El método de síntesis vía coprecipitación resultó ser un método eficiente para la obtención del polvo cerámico, se logró obtener las series de soluciones sólidas inicialmente planeadas, sin presencia de fases secundarias tanto en polvos como en discos conformados. Directamente del proceso de síntesis se pudo obtener polvo ultrafino, alrededor de 30  $\mu\text{m}$ , el cual, al ser pulverizado mediante un molino de bolas de zirconia, se generaron tamaños de partícula uniformes, los cuales permitieron conformar discos que lograran densidades alrededor del 94% con respecto de la densidad en polvo. Se observó que tanto para la serie de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  como para las series de  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , los especímenes que alcanzaron el mayor nivel de densificación con respecto a la densidad en polvo, fueron las soluciones sólidas con  $x = 0.3$ . Se observó que el catión huésped genera cambios morfológicos en los granos de los discos conformados; la cantidad del catión huésped en las soluciones sólidas favorece la formación de hojuelas, el crecimiento de estas hojuelas depende directamente de la máxima temperatura de sinterización y del tiempo a la que el disco sea expuesto a esta temperatura, se observa que las hojuelas están distribuidas de canto, en dirección perpendicular de la cara de los discos conformados. Dada esta distribución el vector de polarización se presenta perpendicular a las caras de las hojuelas, se tiene que para ambas soluciones sólidas, el vector de polarización promedio, se encuentra perpendicular a las caras de los discos conformados.

Los patrones de difracción de cada una de las series BLT y BNT se refinaron mediante el método Rietveld utilizando un grupo espacial  $B_2cb$ , propuesto por Rae *et al.* A partir de la información obtenida del refinamiento, se observó que ambas series presentan un cambio estructural, en función de la cantidad del catión dopante. Inicialmente los compuestos tienen una celda ortorrómbica y conforme aumenta la cantidad de catión, pasan a una celda tetragonal. Se realizó el seguimiento de los parámetros de red en función del



cación dopante, se observó que para ambas series los parámetros  $a$  y  $b$  se hacen indistinguibles para valores de  $x \geq 0.8$ , lo cual permitió suponer un cambio estructural.

Por otro lado, se observó que el catión introducido provoca una ligera orientación preferencial en la dirección (2 0 0) para ambas series de soluciones sólidas.

Los análisis mediante espectroscopia Raman permitieron conocer de manera mas detallada cómo son las interacciones atómicas dentro de la estructura de BLT y BNT, así como las alteraciones en estas interacciones por efecto de la cantidad del catión sustitucional en la estructura cristalina.

De los resultados que se desprenden de este análisis, se aprecia una clara tendencia del posicionamiento del catión huésped dentro de la estructura cristalina en las soluciones sólidas. Se observa que el catión preferentemente se sitúa en el sitio cristalográfico A, el cual es asignado al  $\text{Bi}^{3+}$  dentro de la perovskita, para las concentraciones con  $x \leq 1.2$  en BLT y  $x \leq 0.8$  para el BNT. Se presume que debido a que el radio iónico del  $\text{Nd}^{3+}$  en coordinación dodecahédrica es sutilmente menor que el radio iónico del  $\text{La}^{3+}$  en coordinación dodecahédrica la estructura cristalina manifiesta una mayor distorsión, particularmente los octaedros formados por oxígenos, que inicialmente se encuentran un poco inclinados, presentan una ligera disminución en este inclinamiento (conocido en inglés como “tilding”). Para las composiciones BNT el volumen de la celda en función del  $\text{Nd}^{3+}$  disminuye mucho más que el volumen de la celda para las composiciones BLT en función del  $\text{La}^{3+}$ , cuando el volumen en el sitio A se reduce lo suficiente como para seguir alojando el catión introducido, se vuelve mas viable energéticamente comenzar a ocupar los sitios correspondiente a las capas en la pseudo-perovskita, este fenómeno provoca que el  $\text{Nd}^{3+}$  inicie mas rápidamente su alojamiento en las capas de la estructura cristalina que el  $\text{La}^{3+}$  para las composiciones BNT y BLT respectivamente.

Por otro lado, los análisis de termogravimetría realizados en las series BLT y BNT mostraron como se modifica la temperatura de Curie en función del catión sustituto para cada una de las soluciones sólidas. Se observó que la temperatura de Curie depende linealmente de la cantidad del catión introducido, lo cual concuerda con análisis hechos previamente por Wolf y Newnham, los cuales analizaron este tipo de materiales pero



obtenidos mediante reacción de estado sólido. El presente trabajo propone la modificación de un modelo teórico propuesto inicialmente por Wolf y Newnham, con la finalidad de modelar matemáticamente la temperatura de Curie en las soluciones sólidas en polvo obtenidas mediante el método de coprecipitación, mediante el ajuste de algunos parámetros se logró conocer un nuevo valor para la constante M, la cual es independiente del catión huésped en las soluciones sólidas; conociendo todos estos parámetros y a partir de los datos experimentales obtenidos en este proyecto de investigación, fue posible modelar matemáticamente de manera eficiente el comportamiento de la temperatura de Curie para ambas series y se estableció la dependencia de la temperatura de Curie con la cantidad del catión introducido y de su radio iónico. Dado que este modelo teórico es independiente del catión sustituto, es posible predecir la temperatura de Curie para el BIT en solución sólida con distintas tierras raras, sintetizadas mediante el método de coprecipitación.

Se caracterizó eléctricamente las series de soluciones sólidas BLT y BNT, se observó el comportamiento de la permitividad en función de la temperatura, con lo cual se logró determinar con precisión la temperatura de Curie en discos sinterizados, además se observó el comportamiento del decaimiento Curie – Weiss. La temperatura de Curie en los discos conformados de ambas soluciones sólidas presenta un comportamiento lineal, tal y como sucedió para las soluciones sólidas en polvo, obteniéndose sutiles diferencias entre ambos resultados, los cuales están relacionados con la rapidez de calentamiento y que para el experimento en polvos, la fase cristalina se formó durante el calentamiento y en la caracterización eléctrica el material ya estaba perfectamente cristalino.

En el presente trabajo, se exhibe el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura para las dos familias de soluciones sólidas, con lo cual se logró caracterizar a distintas frecuencias los parámetros de la conductividad eléctrica,  $\sigma_0$  y  $Ea$ . El comportamiento de los parámetros de la conductividad eléctrica en función del catión introducido es similar al de otro tipo de materiales con estructura perovskita; no fue posible determinar ninguna dependencia de los parámetros de la conductividad eléctrica con la cantidad del catión sustituto en las soluciones sólidas BLT y BNT.



Se observó el comportamiento de la capacitancia en paralelo ( $C_p$ ) para cada una de las soluciones sólidas con valores de  $x \leq 0.8$ , tal y como se esperaba a partir de conocer el comportamiento de los parámetros de la conductividad eléctrica, no se pudo determinar ninguna relación del comportamiento de la capacitancia en paralelo en función del catión sustituto, en ambas soluciones sólidas BLT y BNT.

A partir de la graficas de  $Z^*$  en el plano complejo fue posible determinar con precisión los valores de la resistencia inicial, la resistencia de frontera de grano, la resistencia de bulto, la capacitancia de frontera de grano, la capacitancia de bulto así como la resistencia y capacitancia total. El comportamiento de estos parámetros eléctricos tampoco presenta ninguna dependencia directa con la cantidad de catión sustitucional en las soluciones sólidas BLT y BNT.



## V.2 Perspectivas

Se propone obtener soluciones sólidas del BIT en solución sólida con otras tierras raras vía coprecipitación, realizar análisis DSC de las misma y verificar la capacidad del modelo matemático propuesto en el presente trabajo, para simular las temperaturas de Curie de las soluciones sólidas en polvos.

Por otro lado se propone realizar análisis eléctricos con la ayuda de un equipo Solartron Impedance / Gain – Phase Analyzer, ya que este equipo permitiría realizar un barrido a frecuencias sumamente bajas, con lo cual, la información adquirida permitiría realizar una caracterización eléctrica mas fina para las soluciones sólidas aquí estudiadas.



# ANEXOS

35-0795 Wavelength= 1.5405981

Bi4Ti3O12	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Bismuth Titanium Oxide	5.359	<1	0	2	0	51.375	12	2	14	0
	10.773	4	0	4	0	51.546	15	0	14	2
	16.195	14	0	6	0	52.298	2	1	13	2
	19.627	<1	0	4	1	52.598	4	2	8	2
	21.651	8	0	8	0	53.058	3	1	17	1
	23.307	20	1	1	1	53.222	4	3	1	1
	24.553	2	1	3	1	53.569	2	1	1	3
	26.903	5	1	5	1	53.848	1	3	3	1
	27.156	2	0	10	0	55.125	<1	3	5	1
	30.058	100	1	7	1	55.425	1	1	5	3
	32.725	14	0	12	0	55.647	<1	0	8	3
	32.843	24	2	0	0	56.015	1	0	20	0
	33.095	19	0	0	2	56.933	14	3	7	1
	33.867	<1	1	9	1	57.245	15	1	7	3
	34.668	1	2	4	0	58.564	4	1	19	1
	34.885	<1	0	4	2	58.729	4	2	12	2
	36.832	4	2	6	0	61.119	1	2	18	0
	37.046	4	0	6	2	61.265	<1	0	18	2
	38.158	6	1	11	1	62.196	2	3	11	1
	38.378	13	0	14	0	62.500	8	1	11	3
	39.679	12	2	8	0	64.307	6	1	21	1
	39.891	12	0	8	2	65.557	1	3	13	1
	42.846	4	1	13	1	65.871	1	1	13	3
	44.132	2	0	16	0	66.637	1	0	20	2
	47.028	6	2	12	0	68.590	1	2	10	3
	47.325	17	2	0	2	68.887	1	4	0	0
	47.816	9	1	15	1	69.408	5	3	15	1
	48.334	<1	1	11	2	69.679	4	1	15	3
	48.696	1	2	4	2	70.333	<1	1	23	1
	49.993	2	0	18	0	71.292	1	4	6	0
	50.339	2	2	6	2	71.871	<1	0	6	4

Rad: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp Diff.  
 Cut off: Int: Diffract l/lcor..  
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21, 41 (1984)

Sys: Orthorhombic S.G.: C\*\*\* (65)  
 a: 5.4489(5) b: 32.815(2) c: 5.4100(5) A: 0.1660 C: 0.1649  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp.

Ref: Ibid.

Dx: 8.045 Dm: SS/FOM, F<sub>30</sub> = 61( 0078 . 63)

Color: Yellowish gray  
 Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 23.4 C. The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, Wisconsin, USA, and contained about 2% (by volume) of Bi<sub>12</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>20</sub>. The impurity did not interfere with our data measurements. CAS #: 12010-77-4.  
 Spectrographic analysis (wt.%, CERAC, Incorporated): 0.001 Ca, Fe, Mg, 0.005 Al, Cu, Sn, 0.006 Si.  $\alpha(l_{obs}) = \pm 0.01$ . A phase change takes place at 676 C. Fluorophlogopite, tungsten used as an internal stands. PSC: oC76. To replace 12-213.  
 Mwt: 1171.61. Volume[CD]: 967.34.

2 $\theta$	Int	h	k	l
72.136	2	2	22	0
72.255	2	0	22	2
73.139	<1	4	8	0
73.673	<1	3	17	1
74.082	<1	3	1	3
75.239	<1	0	26	0
76.269	<1	2	20	2
76.658	<1	1	25	1
77.199	3	3	7	3
78.344	2	3	19	1
78.621	3	1	19	3
78.959	2	2	0	4
80.865	<1	4	6	2
81.129	1	3	21	0
81.270	1	2	6	4
81.699	3	4	14	0
82.204	3	0	28	0
83.058	1	2	8	4

1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 1.30

Anexo 1. Ficha JCPDS correspondiente al Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

