



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

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

**Síntesis y caracterización de la solución sólida  
de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  con  $\text{Eu}^{3+}$**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

**Q. Luis Pablos Saucedo**

**Tutor: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón**



México, D.F

2006



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.

# Índice

- Introducción
- Objetivos
  - Objetivo específico
  - Objetivos generales
- Marco teórico
- Metodología
  - Síntesis
  - Difracción de rayos X
  - Refinamiento Rietveld
  - Preparación de las pastillas y sinterización
    - Densidad
    - Polvos
    - Pastillas
- Análisis Térmico
  - Termogravimetría
  - Calorimetría diferencial de barrido
- Espectroscopía Raman
- Cátodoluminiscencia
- Microscopía electrónica
- Microscopio electrónico de barrido
- Resultados y análisis de resultados
- Conclusiones
- Bibliografía

## 1. Introducción

En fechas recientes, en el Laboratorio de Química de Materiales Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se han realizado estudios sobre cerámicas piezoeléctricas. En estos trabajos se ha analizado la caracterización de cerámicas ferroeléctricas en solución sólida con metales de tierras raras como europio, gadolinio, disprosio, etc. Así como la variación de sus propiedades físicas en función de la composición del dopante.

Por consiguiente, el proyecto presentado en este trabajo de tesis sigue la misma línea de investigación desarrollada en el Laboratorio del IIM, por lo que su finalidad es analizar la influencia de  $\text{Eu}^{3+}$  en solución sólida con titanato de bismuto y plomo (PBIT) siendo el primer trabajo en preparar este material por la vía de coprecipitación. El  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  es un compuesto que pertenece a la familia de los Aurivillius y está conformado por capas de óxido de bismuto y pseudoperovskitas. Este compuesto posee propiedades de una gran importancia tecnológica, como son: ferroelectricidad, valores de constante dieléctrica bajos, altas temperaturas de Curie, etc., que lo hacen un buen candidato para múltiples aplicaciones como memorias ferroeléctricas no volátiles, generación de cargas a altos voltajes, control de frecuencias, generación de vibraciones ultrasónicas y acústicas, etc.

Con la finalidad de obtener la mayor cantidad de información de los materiales estudiados se eligieron los siguientes análisis que tienen el objetivo de realizar un estudio

completo de las propiedades de las soluciones sólidas y ayudar de esta manera a tener un mejor conocimiento del material para futuras aplicaciones. Por lo tanto la caracterización microestructural del material obtenido consistirá en la realización de los siguientes análisis:

- Difracción de rayos X: esta técnica servirá para determinar el límite de solubilidad de la solución sólida, así como identificar las fases que presenta el compuesto obtenido.
- Espectroscopia Raman: debido a que al hacer la sustitución de  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{Bi}^{3+}$  la estructura presenta dos posibles sitios de sustitución, este análisis determinará el lugar exacto en que se está sustituyendo al bismuto, es decir, en un sitio en el otro o en ambos.
- Análisis térmico: se realizarán dos tipos de análisis, en primer lugar la termogravimetría que indicará las pérdidas de masa que presenta el material durante el calentamiento, con base en esta técnica se planearán las condiciones de síntesis a las que se someterá el compuesto; la segunda técnica empleada es la calorimetría diferencial de barrido, con la que se estudiarán los cambios cristalinos que muestre la solución sólida al aumentar la temperatura o la concentración de europio.
- Microscopía electrónica de barrido: permitirá el estudio de la morfología, textura, tamaño de partícula, etc. que presenta el material en función de las variables que lo afectan.
- Refinamiento Rietveld: este análisis servirá para estudiar la variación de los parámetros de celda en función de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$ .

- Cátodoluminiscencia: la finalidad de este análisis es determinar los centros ópticamente activos del  $\text{Eu}^{3+}$  en las soluciones sólidas.

La presente tesis se divide en siete capítulos, y son:

1. Introducción, en él se da una breve descripción del contenido y justificación del proyecto presentado; así como las técnicas con las que se realizaron los análisis.
2. Objetivos, se exponen las metas a cumplir tanto generales como particulares para la elaboración de esta tesis.
3. Marco teórico, es una contextualización del tema y se presentan características propias de los compuestos obtenidos, además de su importancia y aplicaciones.
4. Metodología, incluye las técnicas empleadas y una breve descripción de las mismas para satisfacer los objetivos planteados.
5. Resultados y discusión, se presentan los resultados experimentales obtenidos y se realizan interpretaciones y comparaciones con la literatura existente.
6. Conclusiones, se lleva a cabo una recapitulación de los resultados obtenidos.
7. Bibliografía, se expone la bibliografía consultada para la elaboración de la presente tesis.

## 2. Objetivos

### 2.1 General

Sintetizar y caracterizar titanato de bismuto y plomo (PBIT) por la técnica de coprecipitación produciendo una solución sólida con europio (III).

### 2.2 Específicos

- Obtener las soluciones sólidas de PBIT con  $\text{Eu}^{3+}$ .
- Determinar el límite de solubilidad.
- Establecer si el  $\text{Eu}^{3+}$  induce algún cambio en la estructura cristalina del material.
- Precisar el sitio de sustitución del europio en la estructura del PBIT.
- Estudiar las propiedades catodoluminiscentes de las soluciones sólidas.
- Establecer las condiciones óptimas de sinterización de las pastillas.
- Estudiar la morfología de las muestras obtenidas.

### **3. Marco Teórico**

Al hablar de materiales electrocerámicos generalmente se les reduce al ámbito de la electrónica. Sin embargo, estos materiales son una rama de las cerámicas avanzadas o estructurales que han tenido un gran desarrollo en los últimos años. Las cerámicas estructurales se han desarrollado con propiedades específicas en función del uso para el cual se les destine. Las cerámicas eléctricas presentan una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, como son: aislantes eléctricos, sensores para motores, imágenes magnéticas, transductores, materiales láser, moduladores electro-ópticos, memorias de circuitos integrados, capacitores, etc. [1,2,3].

Entre las electrocerámicas más comunes se encuentran los dieléctricos, aislantes, condensadores, semiconductores, conductores, ferritas magnéticas y ferroeléctricas. Una rama de las cerámicas ferroeléctricas la constituyen los materiales piezoeléctricos que presentan propiedades muy características.

Pierre y Jaques Curie en 1880 demostraron que materiales como el cuarzo, topacio, turmalina, presentan polarización eléctrica cuando se les aplica una tensión mecánica. En sus experimentos se observa la aparición de una carga eléctrica en las superficies de algunos cristales; de tal forma que se presenta una diferencia de potencial entre dos caras del material cuando se le comprime y la diferencia de potencial de signo opuesto cuando se les estira [1], a este tipo de materiales se les denominó piezoeléctricos.



Por otra parte, se ha observado que la estructura cristalina juega un papel esencial en el estudio de dichos materiales. Ya que para que puedan presentar un dipolo al aplicárseles una tensión mecánica es necesario que la estructura cristalina carezca de un centro de simetría. De los 32 grupos puntuales cristalográficos solamente 20 son asimétricos [4]. Un buen ejemplo lo constituyen compuestos como ZnO y ZnS que exhiben en su estructura sitios tetraédricos y son piezoeléctricos, por lo que la aplicación de tensión mecánica modifica el tetraedro.

Los óxidos de algunos elementos presentan entre otras, propiedades ferroeléctricas, y se pueden identificar tres grupos importantes con respecto al sitio de ocupación de los cationes: los que tienen forma tetraédrica, común en fosfatos y silicatos, octaédrica como BaTiO<sub>3</sub> y piramidal característico de los óxidos de algunos metales como el Bi [5].

Hace más de 50 años Bengt Aurivillius fue el primero que reportó la existencia de una familia de óxidos laminares de bismuto, conocidos ahora como estructuras tipo Aurivillius [6]. La fórmula general de dichos compuestos es  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+1})^{2-}$  en donde A es un catión grande mono, di o tri valente como Bi<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> o una combinación de ellos que adoptan una coordinación dodecaédrica; mientras que B es un catión pequeño tri, tetra, penta o hexavalente, por ejemplo Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup> y Ga<sup>3+</sup>, y ocupan el sitio octaédrico de una pseudo-perovskita; *m* es un factor de integración que indica la cantidad de capas que hay en la estructura (generalmente no es mayor a 5). A pesar de que se presenta una gran flexibilidad en la composición de los bloques de pseudo perovskita debido a la

gran diversidad de cationes A, la capa que corresponde al  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  está formada casi exclusivamente por  $\text{Bi}^{3+}$  [7,8,9,10]; sin embargo, es posible hacer sustituciones de  $\text{Bi}^{3+}$  por otros cationes *tipo p* que posean una nube electrónica asimétrica (como un par de electrones libre), y que conserven la estructura de la red original [11,12].

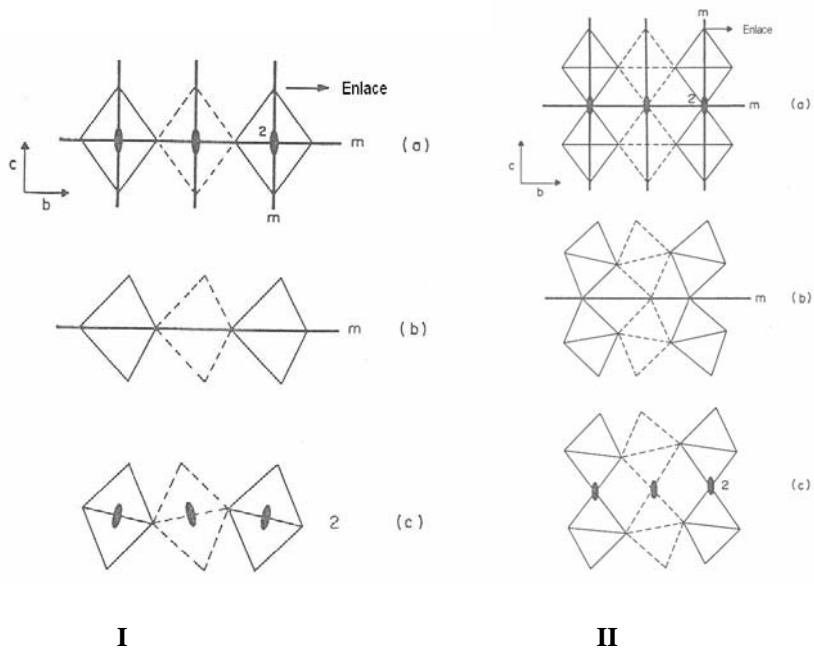
Estudios cristalográficos recientes han demostrado el papel que juega el catión del sitio A en el comportamiento ferroeléctrico pues se piensa que los compuestos en que  $m=1-3$  en donde la polarización espontánea se presenta se debe al resultado del desplazamiento del catión en el sitio A al interior de la perovskita [9].

Por otra parte es posible que exista una relación entre el tamaño del radio iónico del catión del sitio A con la temperatura ferroeléctrica-paraeléctrica [13], denominada Temperatura de Curie ( $T_c$ ), ya que por arriba de esta temperatura el cristal pasa a un estado de mayor simetría y la posibilidad de polarización espontánea por consiguiente desaparece. Además, se ha demostrado que los cationes que poseen un radio iónico considerable ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) presentan un mayor límite de solubilidad que los de radio iónico menor ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ). Por su parte, los cationes de gran tamaño ayudan a estabilizar la fase paraeléctrica [14].

Durante la transición ferroeléctrica-paraeléctrica se presenta una deformación del compuesto tanto en la pseudoperovskita como en la capa de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . En esta última el cambio se debe a que en la fase ferroeléctrica los enlaces Bi-O de la capa de óxido de bismuto son 5 y todos presentan diferentes distancias, mientras que al ocurrir el cambio

de fase, los enlaces se reducen a 4 y tienen la misma longitud [5]. Por otra parte, In-Sook y colaboradores en estudios recientes de conductividad han demostrado que la capa de óxido de bismuto funciona como una barrera para el transporte de carga [15].

Una característica que presentan los titanatos de bismuto es que aquellos que poseen un número par de capas muestran un arreglo cristalino con simetría  $A2_1am$ , mientras que los impares  $B2cb$  [16]; esto se debe a que al cambiar la simetría permite que los ápices de los oxígenos se unan a la capa de óxido de bismuto sin cambiar la estructura original del octaedro de la perovskita. La Figura 1 muestra la distorsión que sufre un cristal de una y dos capas de perovskita; en ambos casos se prefiere que la estructura del octaedro se mantenga intacta (Figura 1-Ic y Figura 1-IIb), ya que de lo contrario las distancias O-O se reducen y son energéticamente desfavorables (Figura 1-Ib y Figura 1-Ic).



**Figura 1.** la figura I corresponde a un compuesto de capas nones, y se observa que el inciso c conserva mejor el octaedro que el inciso b; mientras que la figura II es un compuesto de capas pares y el octaedro permanece intacto en el inciso b.

En el caso de compuestos como el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , al alcanzar la temperatura de Curie pasan de una estructura ferroeléctrica ortorrómbica a una paraeléctrica tetragonal, a excepción del primero que su transformación se da de monoclinico a tetragonal [17,18]. El cambio de fase se ha observado que presenta diferente cinética según el tipo de compuesto, es decir, se puede dar en una o en dos etapas, involucrando la formación de intermediarios [18,19].

Algunos compuestos tipo Aurivillius, además de sus propiedades ferroeléctricas, se han investigado por ser conductores iónicos de oxígeno, y otros por fungir como catalizadores [10].

Entre los compuestos laminares de bismuto destacan los de la familia de los titanatos de bismuto y plomo:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (PBIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT) y  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT); estos presentan variantes en la cantidad de capas que los conforman (cuatro, cinco y seis respectivamente). Dichos compuestos han despertado interés por propiedades como la ferroelectricidad, valores de constante dieléctrica bajos, altas temperaturas de Curie, etc., que los hacen candidatos para múltiples aplicaciones, como son: generación de cargas a altos voltajes, control de frecuencias, detección de vibraciones mecánicas, generación de vibraciones ultrasónicas y acústicas, etc. Al ser comparados con otros materiales piezoeléctricos que ya tienen aplicación tecnológica como el cuarzo, los compuestos laminares de bismuto presentan ventajas como un coeficiente piezoeléctrico superior en aproximadamente un orden de magnitud y menores costos de fabricación [20].

En especial el PBIT en los últimos años ha atraído el interés de los investigadores debido a que presenta una alta polarización en un intervalo considerable de temperatura, lo que le permite ser un candidato prometedor en la industria de la electrónica, por ejemplo su uso para memorias ferroeléctricas no volátiles (FRAM) con una buena resistencia a la fatiga [15]; también presenta una alta permitividad dieléctrica y una temperatura de Curie de 570 °C, lo que facilita su uso como un sensor piezoeléctrico de alta temperatura. La estructura de este compuesto está conformada por capas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> y capas de pseudoperovskita ((Pb, Bi<sub>2</sub>)Ti<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sup>2-</sup> (Figura 2).

Una vez que se ha formado la estructura de un material que tiene propiedades físicas de interés, es necesario realizar sustituciones iónicas, a fin de modificar la estructura original y variar sus propiedades [8], y poder así obtener materiales nuevos con propiedades distintas a las originales. Como ejemplo se tiene al titanato de bismuto (BIT) que presenta una T<sub>c</sub> alta (675 °C), y al ser dopado con tierras raras dicha temperatura disminuye en función de la concentración de dopante [14]; uno de los problemas que presentan los compuestos laminares de bismuto es su alta conductividad al ser utilizados como sensores, sin embargo, este problema puede ser resuelto realizando un dopaje al material con un catión donador como el niobio [20,21].

Por esta razón el presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la solución sólida de PBIT con Eu<sup>3+</sup> (PBIET), para determinar la máxima cantidad de Eu<sup>3+</sup> sustituible, denominada límite de solubilidad y la caracterización de sus propiedades físicas.

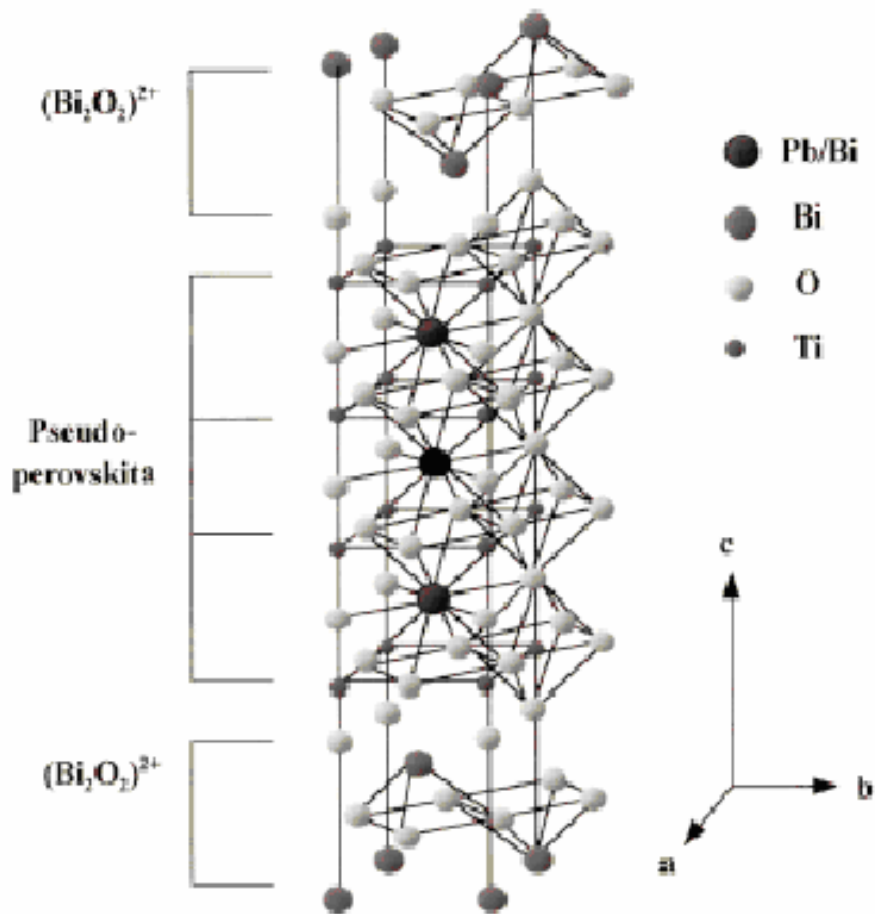


Figura 2. Diagrama de media celda unitaria de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

En años recientes se han desarrollado métodos auxiliares al método de preparación más común para polvos cerámicos policristalinos, es decir, el estado sólido (el cual se realiza generalmente a partir de óxidos o carbonatos) para la preparación de cerámicas y vidrios, dichos métodos se denominan “precursores”, ya que una vez finalizado esta técnica se procede a calcinar igual que en estado sólido; los métodos más comunes son el sol gel y la coprecipitación dando preferencia en el presente trabajo al segundo por ser la técnica empleada (se escogió este método debido a que no hay trabajos previos en que se haya

obtenido el PBIT por coprecipitación) en la preparación de los compuestos. La diferencia radica en que en el estado sólido los reactivos son

mezclados en un mortero obteniendo grandes tamaños de partícula y su homogeneidad depende del tiempo de mezclado; mientras que en la coprecipitación se parte de sales solubles, con lo que al llevar a cabo la reacción se obtienen tamaños de partícula de un tamaño considerablemente menor dando como consecuencia una mayor velocidad de reacción, una mayor homogeneidad del material y un mejor control del tamaño del mismo. Aunque el PBIT se ha sintetizado principalmente por estado sólido [6,7,9,11,13,14,17,22], también se ha obtenido por sol-gel [23] y por crecimiento vertical de cristales [15,21].

Una vez sintetizado el material le sigue un proceso denominado sinterización, el cual según Randall German se define como: "... un tratamiento térmico para enlazar partículas en una estructura coherente predominantemente sólida, a través de fenómenos de transporte de masa que casi siempre ocurren en escala atómica. La unión conduce a mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema" [1]. El proceso de sinterización es un proceso irreversible en el que se presenta una disminución del tamaño de los poros, en ella participan diversas variables y puede ser monitoreado por factores como la densidad, área superficial por adsorción, relación de tamaño de cuello entre granos, etc.

Las etapas de las que consta la sinterización son:

a) Etapa de adhesión: se presenta cuando las partículas exhiben contacto unas con otras.

b)Etapa inicial: hay un crecimiento de los cuellos entre las partículas, además de un aumento en la resistencia del material en verde.

c)Etapa intermedia: los poros muestran una contracción considerable al prolongar el calentamiento, disminuye el área superficial y aumenta la densidad por la difusión de átomos desde el seno de la partícula o superficie del grano hasta la superficie del poro.

d)Etapa final: es un proceso que ocurre lentamente, se presenta un crecimiento del grano así como el aislamiento y disminución del número de poros. Todas estas etapas se ilustran en la Figura 3.

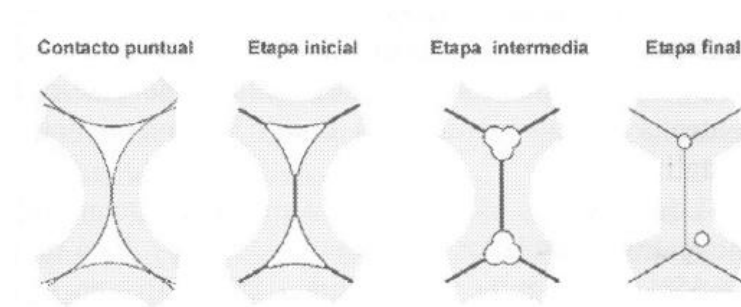


Figura 3. Diagrama de los cambios de la estructura de los poros durante el proceso de sinterización.

Como consecuencia de las nuevas regulaciones ambientales hay una creciente tendencia a la disminución de compuestos que contengan metales pesados, como el plomo. Sin embargo, cuando el plomo está insertado en una red cristalina como en el PBIT es liberado con mayor dificultad al ambiente debido a que requiere mayor energía para romper los enlaces; esto se observa más claramente al comparar los puntos de fusión del PbO de 886 °C, y del PBIT de 1200 °C [15].



Por otra parte, hay compuestos en los que la presencia de estos es fundamental para obtener buenas propiedades físicas como en el caso del titanato de circonio y plomo (PZT). Este material tiene una amplia aplicación a nivel industrial, como micrófonos, altavoces, encendedores eléctricos, limpiadores ultrasónicos, sistemas de ignición de solenoides, etc. Por esta razón, a pesar de que el PBIT contiene plomo, es importante hacer investigaciones debido a que puede llegar a presentar propiedades de una gran importancia tecnológica.

## 4. Metodología

La metodología se divide principalmente en dos partes, la primera incluye la preparación del material y la segunda comprende su caracterización.

### 4.1 Síntesis

Los compuestos laminares de bismuto se prepararon por el método de coprecipitación utilizando como precursores el acetato de plomo, isopropóxido de titanio, nitrato de bismuto y óxido de europio (III).

- Acetato de plomo trihidratado  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , J. T. Baker 99.9%
- Nitrato de bismuto pentahidratado  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98%
- Isopropóxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ , Aldrich 97%
- Óxido de europio  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Aldrich 99.9%
- Ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ , J. T. Baker 99%
- Hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$ , J.T. Baker 99%
- Isopropanol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , J. T. Baker 99%

El acetato de plomo se disolvió en 50 mL agua destilada, el nitrato de bismuto y el óxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) se disolvieron en 30 mL de una solución de ácido nítrico al 20% v/v, mientras que para el isopropóxido de titanio se preparó una solución al 10% v/v de ácido nítrico en alcohol isopropílico. Las cuatro disoluciones agitaron por separado hasta que todos los compuestos se hubieron disueltos. A continuación se mezclaron lentamente y se

precipitaron con una solución de hidróxido de amonio al 50% v/v que se adicionó gota a gota hasta alcanzar un pH 11, con lo que se garantizó que los cationes estuvieran completamente precipitados. En la siguiente tabla se muestran los valores de  $K_s$  de los cationes con la formación de los hidróxidos correspondientes:

Compuesto	Reacción	$K_s$
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}^{3+} + 3(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$	$4 \times 10^{-31}$
$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Ti}^{4+} + 4(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$	$1 \times 10^{-40}$
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+} + 3(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3$	$8.9 \times 10^{-24}$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$	$1.2 \times 10^{-15}$

Tabla 1.  $K_s$  de los cationes empleados en la técnica de coprecipitación.

Una vez que se obtuvo el precipitado, se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada hasta obtener un pH neutro. El precipitado se secó aproximadamente a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente, el material se molió en un mortero de ágata y se colocó en una mufla para ser quemado y eliminar así los compuestos orgánicos que contiene. Los pasos de la técnica de coprecipitación se ilustran en la siguiente figura:

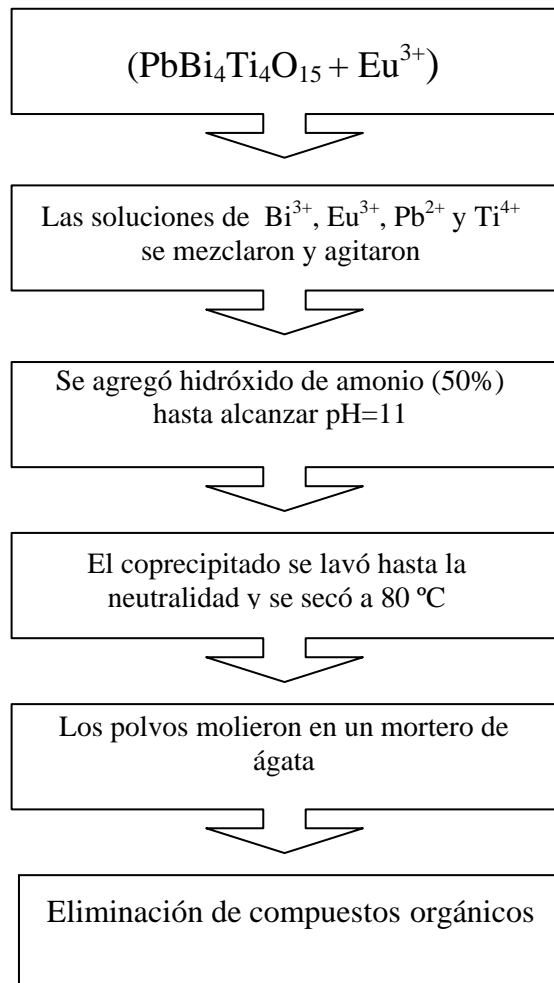


Figura 4. Diagrama de flujo de la síntesis de la solución sólida de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  en solución sólida con  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para garantizar que los compuestos orgánicos se eliminaran completamente se realizó un análisis de termogravimetría (TG), en el cual se muestra en la Figura 5, y se observa que hay pérdidas considerables de material para las temperaturas a las que se eliminan los distintos tipos de compuestos orgánicos, dichas temperaturas son aproximadamente:  $300$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; razón por la cual la rampa de calentamiento empleada se diseñó con una velocidad de calentamiento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar cada una de las temperaturas mencionadas y manteniéndose una hora en cada una.

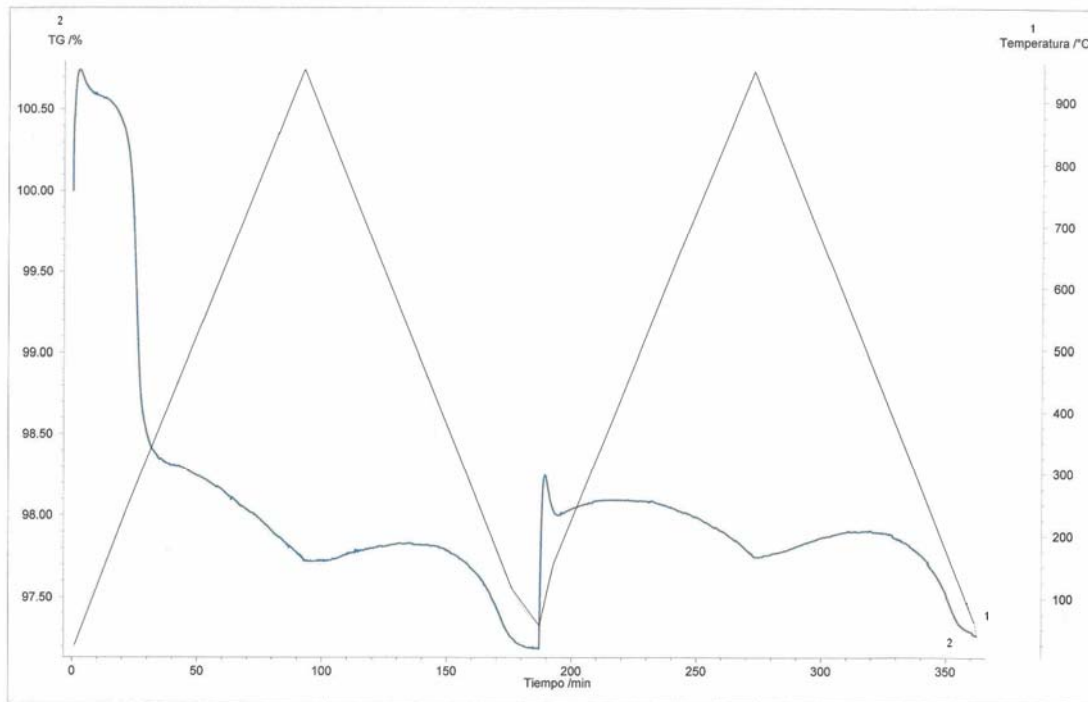


Figura 5. Gráfica de TG de PBIT

Los polvos una vez quemados se molieron en un molino de atrición (Figura 6) utilizando medios de molienda de óxido de circonia (SEPR, Zirmil 0,9/1,1) durante 4 horas usando isopropanol como medio fluidizante. Posteriormente el material se secó 24 horas a 70 °C para poder ser tamizado en una malla del número 50 que corresponde a 297 micrones (a este polvo se le llama en *verde*).



Figura 6. Molino de atrición y medios de molienda empleados durante el proceso de molido.

La etapa de sintetización y sinterización (sólo para pastillas) del material se llevó a cabo una vez terminada la eliminación de los orgánicos. Se utilizó nuevamente una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada, que osciló entre 950 y 1100 °C por un tiempo de 2 horas [24]. Durante esta etapa se prepararon dos tipos de muestras, es decir, como polvos y pastillas. En ambos casos fue necesario colocar las muestras dentro de un crisol de platino pequeño volteado hacia abajo adentro de un crisol de alúmina de mayor tamaño y alrededor de los bordes se colocó una mezcla de PBIT-PbO en una proporción 9:1, con el fin de evitar la volatilización de plomo. En cada ocasión se siguió la reacción por medio de difracción de rayos X.

Para determinar el límite de solubilidad se prepararon los compuestos de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  con diversas concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Las concentraciones se prepararon partiendo de PBIT puro, hasta alcanzar el límite de solubilidad; ya que por arriba de esta concentración el material pierde su estructura cristalina original.

## 4.2 Difracción de rayos X

Los polvos y pastillas obtenidos se analizaron por difracción de rayos X en un difractómetro Siemens D-5000, radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  con monocromador secundario de grafito. El intervalo de  $2\theta$  analizado fue de 5 a 100 °, una velocidad de giro de 90 rpm, con un paso de 0.05 °, un tiempo de lectura de 1 segundo (para la identificación de la fase), y un paso de 0.02 ° y tiempo de lectura de 9 segundos (para obtener el ajuste del refinamiento).

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda de aproximadamente 1 Å. Son producidos cuando los electrones provenientes de un filamento de tungsteno son acelerados a 30kV en una cámara al vacío y golpean un objetivo de cobre (aunque también se pueden utilizar otros metales) [4]. Estos electrones tienen la suficiente energía para ionizar los electrones de la capa 1s del cobre, por lo que al quedar un lugar vacante un electrón de las capas superiores 2p o 3p toma el lugar vacío y la energía liberada durante esta transición son los rayos X. En el caso del cobre, la

transición de la capa 2p a la 1s es denominada  $K\alpha$ , y tiene una longitud de onda de 1.5418 Å, y la transición 3p a 1s es llamada  $K\beta$  y mide 1.3922 Å.

La transición  $K\alpha$  es la más frecuente e intensa [4,25]; además de presentar un doblete, es decir, se tiene radiación  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  (con longitudes de onda 1.54051 y 1.54433 Å respectivamente) debido a las transiciones de los dos espines de los electrones 2p. Para eliminar las radiaciones no deseadas de los rayos X se utilizan monocromadores, con lo que se obtiene un haz monocromático de rayos X.

Por otra parte, no basta con obtener un haz monocromático de rayos X para poder hacer un análisis, se debe además, de cumplir la ley de Bragg. Esta ley indica que el haz reflejado debe cumplir con ciertas características para ser detectado. La Figura 7 muestra la obtención de la ley de Bragg.

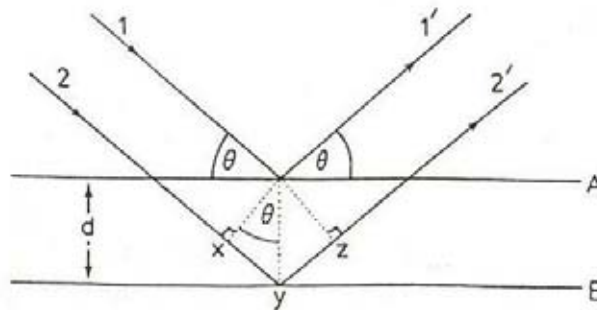


Figura 7. Esquema de la Ley de Bragg para difracción de rayos X.

Los haces incidentes 1 y 2 de rayos X son reflejados por los planos A y B para dar los haces 1' y 2', los cuales para poder ser detectados deben estar en fase. En la figura anterior se observa que el haz 2-2' debe recorrer una distancia extra xyz en comparación



con el 1-1' para estar en fase; además, esta distancia xyz debe ser igual a todo un número de longitudes de onda para estar en fase. Por lo que:

$$xy = yz = d \text{ sen } \theta$$

$$xyz = 2d \text{ sen } \theta$$

$$xyz = n \lambda$$

Por lo tanto la ley de Bragg es:

$$2d \text{ sen } \theta = n \lambda$$

Cuando la ley de Bragg se satisface, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente, cuando no se cumple dicha ley, los haces reflejados están fuera de fase por lo que hay interferencia destructiva y ocurren cancelaciones. La siguiente figura ilustra el aparato de rayos X utilizado.



Figura 8. Difractómetro de rayos X empleado en el análisis de las muestras.

### 4.3 Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld es una técnica que se emplea para obtener información cuantitativa de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración y del tamaño promedio del cristal [26]. Dicha técnica consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función  $Sy$ :

$$Sy = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

En donde  $w_i = 1/y_i$ , y  $y_i$  es la intensidad del difractograma de polvos observada en el punto  $i$ ;  $i$  normalmente representa un ángulo de difracción una distancia o una energía;  $y_{ci}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ . Esta última se determina básicamente con el factor de estructura del compuesto, empleando también la suma de las contribuciones de la reflexión y sus vecinas.

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k)_k P_k A + y_{bi}$$

$s$  es el factor de escala

$K$  representa los índices de Millar,  $h k l$ , para una reflexión de Bragg

$L_k$  contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad

$\Phi$  es la función de las reflexiones del perfil

$P_K$  es la función de orientación preferencial

$A$  es el factor de absorción del instrumento

$F_k$  es el factor de estructura de la  $k$ -ésima reflexión de Bragg

$y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el  $i$ -ésimo punto de reflexión.

Para refinar una estructura primero se obtiene el difractograma de rayos X de la muestra a analizar, a continuación se identifican todas las fases presentes y se reúne la información sobre la cristalografía de cada una de ellas; dicha información contiene parámetros constantes y variables, y un modelo para el arreglo experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima.

La variación de los parámetros de la celda en función de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  se determinaron con el programa FullProf Suite por medio de un ajuste de perfiles. El grupo espacial utilizado es **A 2<sub>1</sub> a m**, debido a que la estructura es ortorrómbica de capa par; los parámetros de celda del  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  son:  $a= 5.416 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.429 \text{ \AA}$ ,  $c= 41.474 \text{ \AA}$ .

#### **4.4 Preparación de las pastillas y sinterización**

Debido a que para la obtención de las pastillas se tenían como factores la presión y tiempo de prensado, y la temperatura de síntesis, se realizó un diseño de experimentos con tratamientos factoriales con el fin de determinar si las variables de presión y tiempo de prensado presentaban sinergismo, antagonismo o no tenían efecto alguno, y en dado caso determinar las condiciones a las que se obtiene la máxima variable de respuesta. El experimento se realizó utilizando dos factores (presión y tiempo de prensado) y dos tratamientos (alto y bajo), empleando la densidad como variable de respuesta. El intervalo de temperaturas al que se trabajó fue de 950 a 1100 °C, con lo que se determinó

el efecto de la temperatura sobre el material y se determinó el grado de sinterización empleando nuevamente la densidad como variable de respuesta. El aparato empleado para fabricar las pastillas es una prensa hidráulica de laboratorio de 230 V trifásica, modelo Mignon SS/EA de la marca Nannetti y se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Prensa empleada para la fabricación de las pastillas.

## 4.5 Densidad

### 4.5.1 Polvos

El objetivo de determinar la densidad de los polvos fue para obtener las densidades reales de las soluciones sólidas y compararlas con los valores teóricos. Estas se determinaron utilizando un picnómetro de 10 mL, y como líquido de desplazamiento se usó tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) Baker de grado espectroscópico. La técnica consiste en pesar el picnómetro limpio y seco, y calibrarlo con el líquido de desplazamiento. Una vez hecho esto el picnómetro se seca nuevamente, se introduce el polvo y se pesa. Se agrega el CCl<sub>4</sub> hasta la mitad y se coloca en un desecador aplicando vacío para eliminar el aire que quedó atrapado en la muestra, al sacarlo se afora, se tapa y se introduce en una balanza analítica. Se espera hasta que el picnómetro alcance la temperatura ambiente, reponiendo el líquido perdido durante el proceso, se pesa en repetidas ocasiones para tener mayor confiabilidad en los datos. La densidad se calcula utilizando la ecuación:

$$\rho = \left[ \frac{C - A}{B + (C - A) - D} \right] * \rho_{\text{líquido}}$$

en donde: A- peso del picnómetro vacío.

B- peso del picnómetro con líquido.

C- peso del picnómetro con polvo.

D- peso del picnómetro con polvo y líquido.

#### 4.5.2 Pastillas

La densidad de las pastillas se estudió con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de preparación del material y determinar su grado de sinterización. Estas se realizaron en una balanza Mettler-Toledo, modelo AB104-S (Figura 10), que funciona utilizando el principio de Arquímedes. El procedimiento consiste en pesar primero la pastilla en seco, posteriormente, se extrae y se introduce en un vaso de precipitados con agua destilada, este se coloca a su vez dentro de un desecador al que se le aplica vacío durante 30 minutos con lo que se extrae todo el aire que quedó atrapado en el interior de la pastilla. A continuación la pastilla se vuelve a pesar en la balanza bajo el agua. La fórmula que se utiliza para determinar la densidad es:

$$\rho = \left[ \left( \frac{P_s}{P_s - P_h} \right) * (\rho_h - \rho_a) \right] + \rho_a$$

en donde:

$P_s$ = peso de la pastilla en seco.

$P_h$ = peso de la pastilla mojada.

$\rho_h$ = densidad del líquido auxiliar.

$\rho_a$ =densidad del aire.



Figura 10. Balanza empleada para la determinación de la densidad de las pastillas.

#### **4.6 Análisis Térmico**

El análisis térmico es una técnica ampliamente utilizada en análisis de compuestos de diversas clases telas, polímeros, madera, etc. Además, ha encontrado una gran aceptación dentro del área de las cerámicas [27]. Los métodos de análisis térmico que se utilizaron fueron la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido; el aparato empleado fue un analizador térmico simultáneo TGS-DSC Nestzch, Júpiter STE 449C (Figura 11). Las muestras se analizaron en un flujo de aire de 60mL/min, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar los 950 °C y enfrió a temperatura ambiente para

repetir el ciclo; el peso de la muestra en cada análisis fue de 30 mg de polvo. A continuación se explica brevemente cada uno de los métodos empleados:

#### *4.6.1 Termogravimetría (TG):*

Un aparato de termogravimetría o termobalanza, sirve para detectar cambios en la masa de un material en función de la temperatura; es decir, se coloca el material a analizar en el interior de la termobalanza. Posteriormente se calienta de acuerdo a un programa preestablecido y generalmente lineal. Sin embargo, también se puede mantener un programa isotérmico. En ambos casos se registra el cambio de masa en función de la temperatura o del tiempo según sea el caso.

#### *4.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)*

En la siguiente figura se muestra un aparato de CDB, este consiste en dos portamuestras idénticos cada uno con un detector de temperatura y fuentes de calentamiento individuales. En uno de los portamuestras se coloca un material de referencia (que debe ser estable en el intervalo de temperaturas que se va a medir, en este caso se utilizó alúmina) y en el otro la muestra a analizar. La potencia que se aplica a cada resistencia es regulada a fin de evitar diferencias de temperatura por las transformaciones térmicas entre la muestra y la referencia. Si no ocurren cambios endo o exotérmicos en la muestra entonces se registra una línea horizontal denominada línea base. Por otra parte, si ocurren cambios, estos se registran como picos por debajo y por arriba de la línea base respectivamente. La diferencia de alimentación entre las resistencias eléctricas de calentamiento se registra en función de la temperatura programada [27].





Figura 11. Aparato de análisis térmico TG-CDB.

#### **4.7 Espectroscopía Raman**

De manera similar a otras espectroscopías, esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz de luz monocromático, generado por un láser. Como consecuencia se presentan dos tipos de luz dispersada; la Rayleigh que tiene exactamente la misma energía y longitud de onda que el haz incidente; y la dispersión Raman que tiene una energía menor, sin embargo su longitud de onda puede ser mayor o menor que la inicial. Esta energía excita los enlaces de los átomos irradiados produciendo modos vibracionales característicos de cada compuesto [28], por lo que los fotones del haz incidente ganan o pierden energía según dichas vibraciones. A continuación esta luz es registrada por el detector de un espectrómetro Raman en dirección perpendicular al haz incidente, dando como resultado un espectro del compuesto con picos característicos, en

el que se grafica la intensidad de dispersión en función de la frecuencia o longitud de onda.

Las muestras se analizaron en forma de polvos y se utilizaron dos aparatos, el primero fue un espectrómetro Jobin Yvon Inc. Horiba T64000 equipado con un microscopio (Olympus, BX41) y con un láser de  $\text{Ar}^+$  con una potencia de 10 mW. En donde se realizó el estudio de bajas frecuencias ( $0\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que en el segundo se llevó a cabo el estudio de frecuencias más altas ( $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ), y fue un espectrómetro Almega XR acoplado con un microscopio Olympus BX51, que se ilustra en la Figura 12. La función de los microscopios fue ayudar a enfocar la muestra, así como coleccionar la luz dispersada en un ángulo de  $180^\circ$ . El espectro Raman se determinó en 25s. con una resolución aproximada de  $3\text{ cm}^{-1}$ . El haz de luz fue provisto por un láser de  $\text{Nd-YVO}_4$  de 532nm, y una potencia de 2mW.



Figura 12. Espectrofotómetro Raman de altas frecuencias en el que se analizaron las soluciones sólidas.

## **4.8 Cátodoluminiscencia**

Un sistema luminiscente consiste en un centro luminiscente, frecuentemente llamado centro activo (pueden ser algunos elementos de tierras raras) y una matriz, que es donde se aloja el centro activo. La técnica de cátodoluminiscencia consiste en incidir un haz de electrones sobre el material a analizar, el activador absorbe la radiación y pasa a un estado excitado. Posteriormente emite radiación y regresa a un estado de menor energía, produciendo como consecuencia emisiones de luz características en las regiones del espectro UV, visible o infrarrojo. Sin embargo, este proceso tiene competencia por la energía no radiativa (vibracional), por lo que es necesario que no se presente este fenómeno para que se presente cátodoluminiscencia. El principal factor que se determina en este análisis es la energía de distribución de emisión, es decir, el espectro de emisión de la muestra [29,30].

El análisis de cátodoluminiscencia se realizó con el fin de determinar los centros activos de  $\text{Eu}^{3+}$  en la estructura. Los polvos de las soluciones sólidas se analizaron en el aparato de cátodoluminiscencia que cuenta con una cámara de vacío de acero inoxidable y emplea un cátodo Luminoscope, modelo ELM-2; MCA, Relion Co.

## **4.9 Microscopía electrónica**

### *4.9.1 Microscopio electrónico de barrido*

Este instrumento se empleó para realizar el estudio correspondiente a la morfología de las pastillas. Antes de analizar las pastillas se les aplicó un recubrimiento de oro en la superficie para que pudieran ser estudiadas en el microscopio. El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés “scanning electron microscopy”) es uno de los

más versátiles instrumentos con que se cuenta actualmente para el análisis y caracterización de materiales sólidos. Este instrumento está diseñado para estudiar la morfología superficial de los sólidos, permitiéndonos obtener imágenes relacionadas con la topografía y la composición química de la superficie analizada.

Los componentes básicos del SEM son: un cañón de electrones, el cual genera el haz de electrones que constituye la fuente de iluminación del sistema; el propósito éste es proporcionar una corriente estable y de gran magnitud en un fino haz de electrones. Un sistema de lentes magnéticas que se encargan de reducir la sección transversal del haz electrónico y que además lo enfocan sobre la muestra. Los microscopios electrónicos de barrido emplean de una a tres lentes condensadoras para reducir el diámetro de la sección transversal del haz electrónico que viene del cañón. Las bobinas de barrido, que se encargan de realizar el barrido horizontal y vertical, sobre la superficie de la muestra; un sistema de detección de electrones, y un monitor o tubo de rayos catódicos (TRC) en donde se despliega la imagen. La versatilidad del microscopio electrónico de barrido se deriva de la gran variedad de señales que son generadas simultáneamente como resultado de las complejas interacciones entre los electrones y la muestra, los procesos resultantes de estas interacciones pueden dividirse en dos partes:

a) Los procesos de dispersión elásticos, los cuales afectan las trayectorias del haz de electrones al interior de la muestra, pero sin alterar la energía cinética de estos, como en el caso de los electrones retrodispersados.

b) Los procesos de dispersión inelásticos, que dan como resultado una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra, dando lugar a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos x característicos, vibraciones de la red (fonones) etc.

Dos de las radiaciones comúnmente utilizadas en la generación de imágenes en un SEM son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Cada una de ellas nos proporciona información complementaria, ya que mientras los electrones secundarios nos proporcionan imágenes cuyos contrastes están relacionados con la topografía de la superficie, en las imágenes de electrones retrodispersados los contrastes nos indican cambios de composición en la muestra [31]. En la Figura 13 se muestra el microscopio empleado en el estudio de las muestras.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido con el que se observó la morfología de las pastillas.

## 5. Resultados y discusión

Se obtuvo la serie de soluciones sólidas de titanato de bismuto y plomo con  $\text{Eu}^{3+}$ . A continuación se muestra el difractograma de rayos X de los compuestos analizados.

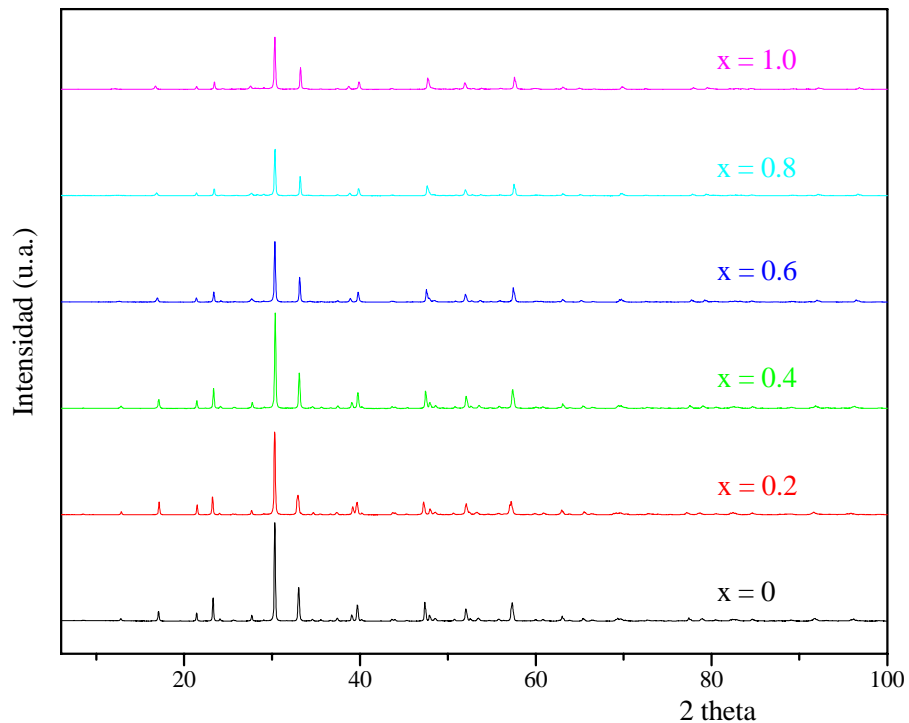
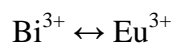


Figura 14. Difractograma de rayos X de las diferentes muestras estudiadas.

Al llevar a cabo la sustitución de europio en el compuesto laminar de bismuto se pueden presentar tres casos, si el europio sustituye al  $\text{Bi}^{3+}$ , al  $\text{Pb}^{2+}$  o al  $\text{Ti}^{4+}$ . Los mecanismos de reacción planteados a continuación ilustran estas tres posibilidades de sustitución:

a) Si la sustitución es por  $\text{Bi}^{3+}$ :



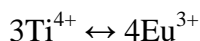
Debido a que la sustitución es 1:1 la fórmula propuesta es:  $\text{PbBi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

b) Si se sustituye al  $\text{Pb}^{2+}$  la reacción propuesta es:



que presenta la fórmula:  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Bi}_4\text{Eu}_{2x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

c) Si la sustitución se da por  $\text{Ti}^{4+}$  se presenta la siguiente reacción:



con lo que se obtendría un compuesto con estequiometría:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_{4-3x}\text{Eu}_{4x}\text{O}_{15}$ .

Se eligió el primer mecanismo por ser el más probable por las siguientes razones principales, primero que la sustitución del  $\text{Bi}^{3+}$  con el  $\text{Eu}^{3+}$  presentan radios iónicos de 1.17 y de 1.12 Å [32] respectivamente, por lo que al ser de tamaño similar se favorece la sustitución; y segundo la sustitución es 1:1 por lo que la cantidad de cationes permanece constante y se presentan menos alteraciones en la estructura cristalina.

En caso de que el europio sustituya al  $\text{Pb}^{2+}$  (1.49 Å) se muestran inconvenientes como las diferencias de cargas entre los cationes y variaciones considerables tanto en la estequiometría de la reacción como en el tamaño de los radios iónicos por lo que es poco probable que se presente este mecanismo. Por otra parte, en el caso del mecanismo de reacción propuesto para el  $\text{Ti}^{4+}$  es poco factible que se presente por la incompatibilidad del tamaño de los cationes, siendo el radio iónico del  $\text{Ti}^{4+}$  0.605 Å.

Una vez que en todos los difractogramas se obtuvo la fase deseada (tanto para polvos como para pastillas), se comparó con el archivo existente de la base de datos del programa PCPDFWIN del instrumento de rayos X y se comprobó que prácticamente no había diferencia entre el reportado y el obtenido experimentalmente. Se estableció que el límite de solubilidad se presenta cuando  $x = 1$ , debido a que a concentraciones mayores se presenta una segregación de fases; por lo que el intervalo estudiado se establece como  $0 \leq x \leq 1$ .

A pesar de la gran concordancia de las soluciones sólidas con los datos reportados en la literatura, en los difractogramas se encontró un máximo de difracción que no se pudo identificar (Figura 15) y tampoco pertenece a la estructura. Es probable que corresponda a una impureza que se forme por deficiencias de  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Bi}^{3+}$ .

Yong-Il [23] y colaboradores reportan una fase de pirocloro que se produce por una deficiencia de bismuto o plomo y aparece a  $2\theta = 30$ , mientras que el detectado en las soluciones sólidas aparece a  $2\theta = 29$ . Sin embargo, al cubrir el material como se indicó en la metodología antes de su síntesis contribuyó a disminuir la fase de la impureza pero no se pudo eliminar totalmente.

Las deficiencias de plomo o bismuto son consecuencia de los puntos de fusión relativamente bajos de sus óxidos (886 y 840 °C respectivamente) por lo que es posible que se volatilice una pequeña fracción de éstos durante el transcurso de la reacción.



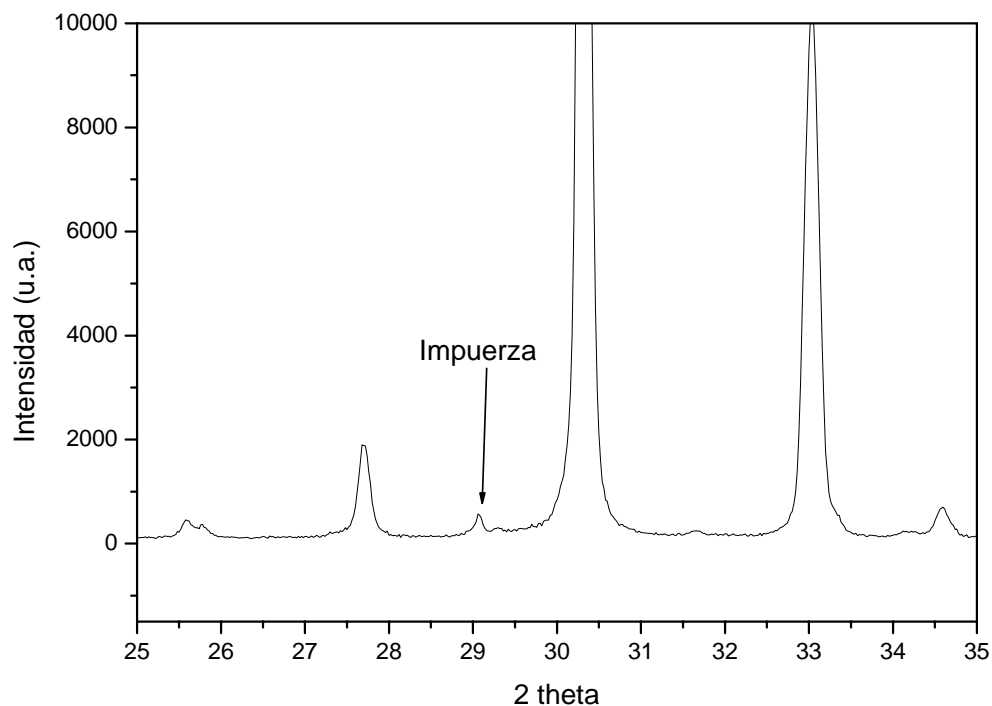


Figura 15. Difractograma de PBIT en donde se muestra la impureza.

Para obtener los parámetros de la celda se empleó una función del programa FullProf de ajuste de perfiles, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Concentración de $\text{Eu}^{3+}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
0	5.416 (0.00006)	5.429 (0.00006)	41.474 (0.00041)
0.2	5.437 (0.00011)	5.44 (0.00008)	41.379 (0.00056)
0.4	5.417 (0.00005)	5.417 (0.00006)	41.503 (0.00045)
0.6	5.397 (0.00014)	5.401 (0.00008)	41.623 (0.00085)
0.8	5.387 (0.00024)	5.395 (0.00020)	41.646 (0.00174)
1	5.384 (0.00022)	5.388 (0.00030)	41.874 (0.00021)

Tabla 2. Parámetros de celda de las soluciones sólidas obtenidas.

La Figura 16 muestra los parámetros de la celda obtenidos del ajuste de perfiles:

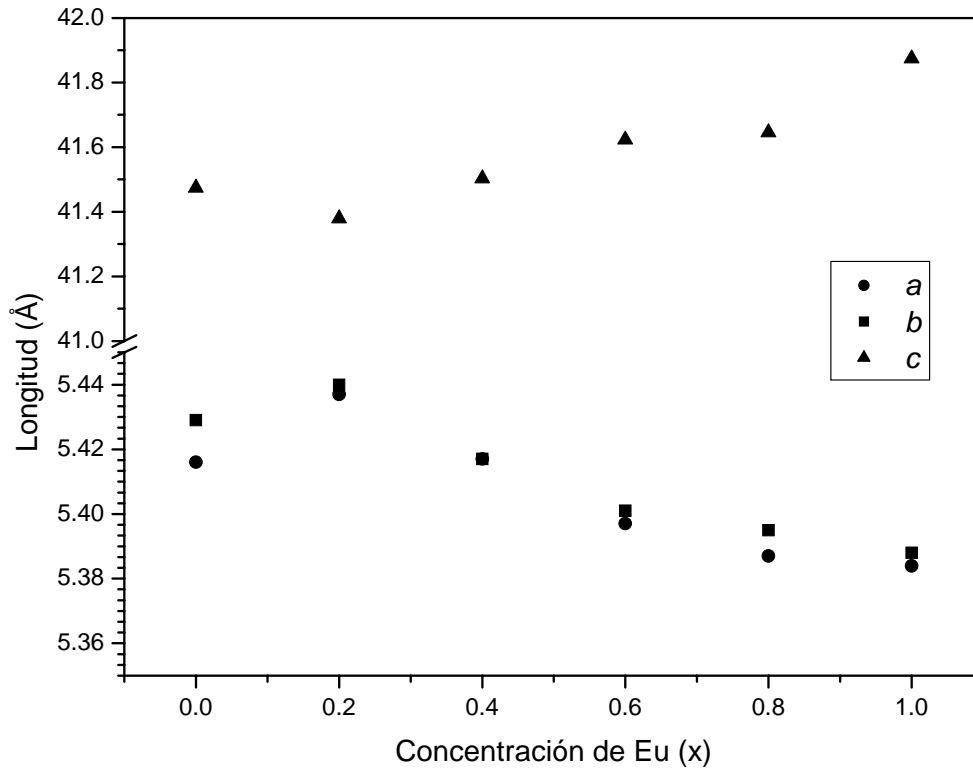


Figura 16. Variación de los parámetros de red en función de la concentración de europio.

Cuando los parámetros de celda varían linealmente en función de la concentración de un dopante se dice que siguen la ley de Vegard; sin embargo, hay una gran cantidad de soluciones sólidas que no siguen esta tendencia, y en algunos casos pareciera no haber una relación entre la desviación de la ley y las características estructurales de las soluciones sólidas [4].

Sin embargo, este no es el caso para la serie de soluciones sólidas estudiadas porque los parámetros  $a$  y  $b$  presentan una disminución gradual de sus valores (a excepción de  $x=0.2$ ) y a excepción de 0.4 presentan valores diferentes. Por otra parte, el parámetro  $c$  aumenta su valor en función de la concentración de  $x$  (a excepción de 0.2).

El comportamiento general de los parámetros (aumento de  $c$  y disminución de  $a$  y  $b$ ) es consecuencia de la sustitución de un catión ( $\text{Bi}^{3+}$ ) por uno más pequeño ( $\text{Eu}^{3+}$ ); por lo tanto se inducen adelgazamientos de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  en el plano  $xy$ , provocando la reducción de los parámetros  $a$  y  $b$ , mientras que se favorece la elongación del parámetro  $c$  por el alargamiento del octaedro en el eje  $z$ .

Con el fin de obtener evidencia adicional para sustentar el mecanismo de reacción propuesto con anterioridad, se realizó una comparación de las densidades calculadas de los compuestos de los tres mecanismos de reacción propuestos y se comparan con los valores obtenidos experimentalmente. Las densidades teóricas se obtuvieron empleando la siguiente fórmula:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{P.M. * Z}{Vol * No.Avogadro}$$

en donde:

$P.M.$  = peso molecular

$Z$  = número de átomos por celda unitaria

$Vol$  = volumen de la celda

$No. Avogadro$  = es el número de Avogadro

Al cotejar las curvas de las densidades calculadas con los datos experimentales se comprueba que el primer mecanismo es el correcto debido a que es el único que presenta concordancia con la densidad registrada con el picnómetro, es decir, la experimental, lo que se ilustra más claramente en la siguiente figura:

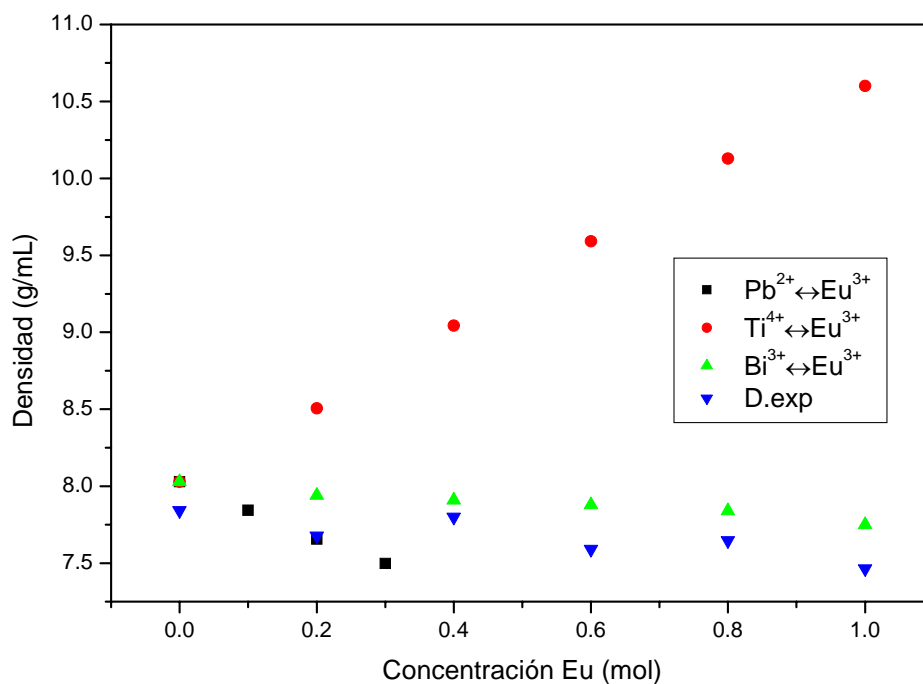


Figura 17. Densidades teóricas de los tres mecanismos de reacción propuestos y su comparación con la densidad experimental.

La siguiente tabla y la Figura 18 resumen los resultados obtenidos para el estudio de las densidades de los polvos:

Concentración de Eu (x)	Densidad experimental (g/mL)	Densidad teórica (g/mL)	Densificación (%)
0	7.842	8.03	98.13
0.2	7.677	7.94	97.38
0.4	7.799	7.91	98.9
0.6	7.591	7.88	97.12
0.8	7.647	7.84	98.08
1	7.465	7.75	97.16

Tabla 3. Diferencia entre la densidad teórica y experimental de polvos.

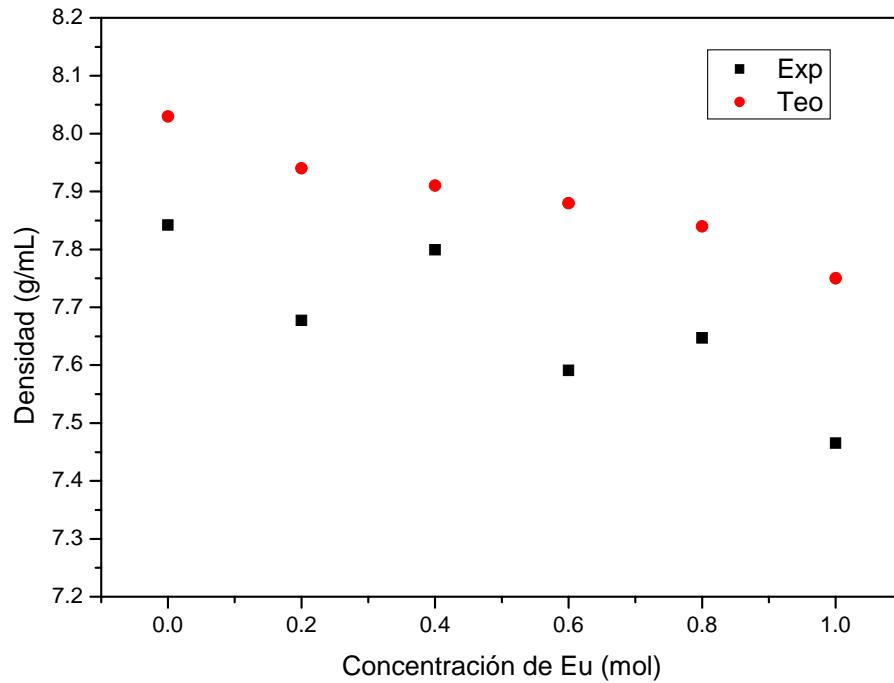


Figura 18. Densidades teórica y experimental para la serie de soluciones sólidas  $\text{PbBi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

Los resultados anteriores muestran la diferencia obtenida entre los datos teóricos y los experimentales, y se observa que el porcentaje de error no excede el 3 %, en comparación con J.A. Déverin [22] que utilizó la técnica de estado sólido y obtuvo una densidad 10% por debajo de la teórica; por lo que en este caso el método de preparación empleado permitió obtener densidades que se asemejan más a los valores reales. Esto se debe a que en coprecipitación, al obtener tamaños de partícula menores y mayor homogeneidad de material, en comparación con el estado sólido, los valores experimentales obtenidos se asemejan más a los reales, ya que se favorece la difusión del material.

Como se mencionó en la metodología el análisis de CDB se realizó con dos ciclos de calentamiento y enfriamiento sucesivos, y se decidió analizar las muestras como material

en *verde*, con la finalidad de determinar si la eliminación de los compuestos orgánicos seguía la misma tendencia para todos los compuestos estudiados. A continuación se muestran las Figuras 19-22, correspondientes a los tratamientos térmicos a los que se sometieron las soluciones sólidas de  $\text{PbBi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

#### Primer calentamiento

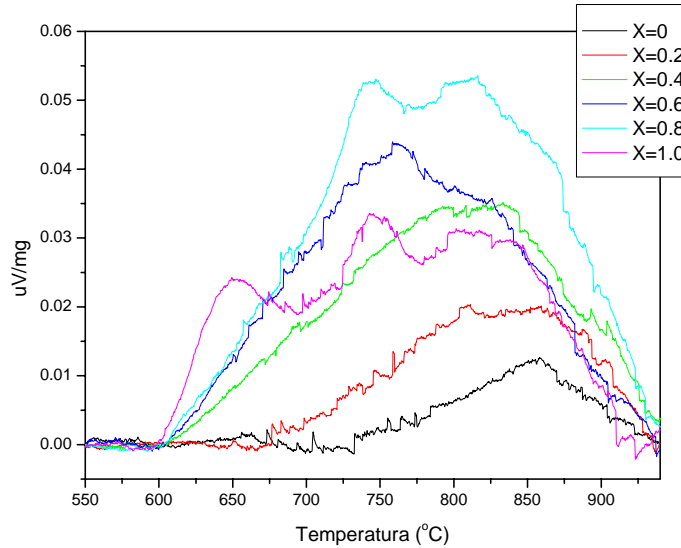


Figura 19. Gráfica del primer calentamiento de CDB.

#### Primer enfriamiento

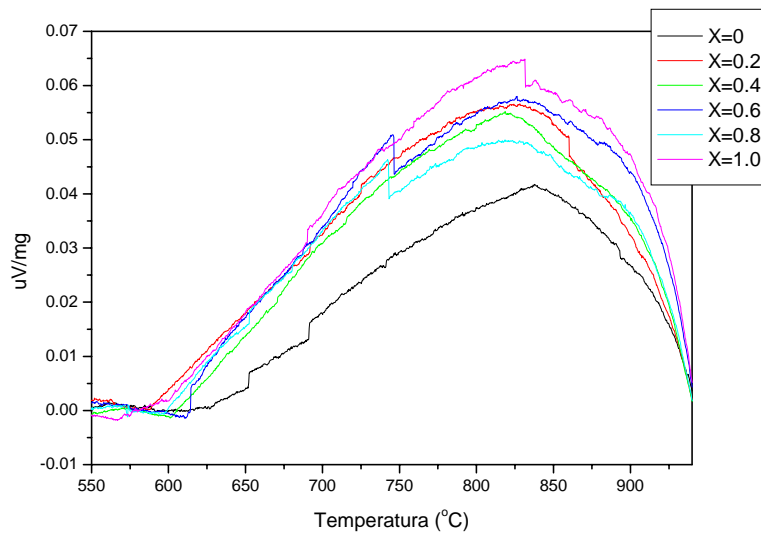


Figura 20. Gráfica del primer enfriamiento de CDB.

#### Segundo calentamiento

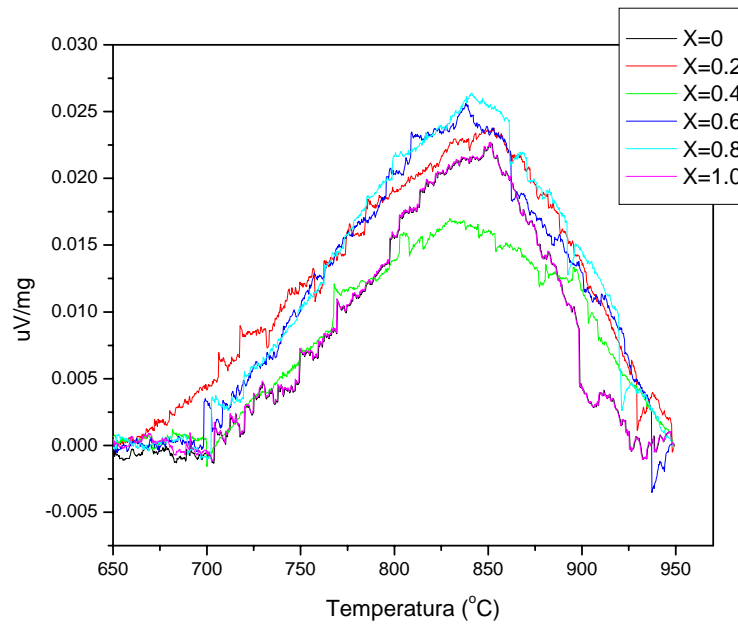


Figura 21. Gráfica del segundo calentamiento de CDB.

### Segundo enfriamiento

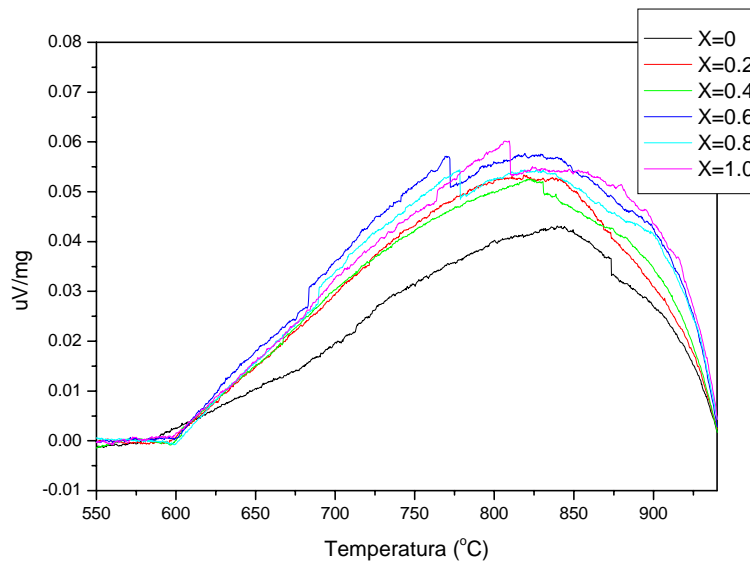


Figura 22. Gráfica del segundo enfriamiento de CDB.

A pesar de que el PBIT presenta un cambio de estructura (ortorrómbico-tetragonal) a la temperatura de Curie de 570 °C [12] se observa que la transición se lleva a cabo a

temperaturas más altas, esto se debe a que el análisis térmico efectuado fue un calentamiento dinámico, no estático, por lo que la transición se realizó más lentamente.

Con base en los análisis de CDB se puede observar que en las áreas bajo la curva de los calentamientos las que corresponden al primero son notablemente más grandes que las del segundo, esto se debe a que durante el primer calentamiento ocurre la síntesis del material así como la transición ferroeléctrica-paraeléctrica.

Se observa también que las curvas de las soluciones sólidas presentan ensanchamientos en función de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$ , además de presentar gradualmente varios máximos en las curvas de 0.8 y 1.0 (2 y 3 respectivamente), lo que puede ser consecuencia de la formación de intermediarios durante la formación de la fase.

Por otra parte, las áreas bajo la curva del material en verde aumentan al aumentar la concentración de dopante por lo que es evidente que el  $\text{Eu}^{3+}$  ayuda a estabilizar las fases de los intermediarios.

Las fases de los intermediarios únicamente aparecen durante la síntesis del material; esto se comprueba porque en el segundo calentamiento aparece un solo pico y las intensidades de las curvas decrecen, pues una parte de la fase ya está formada y la energía liberada por lo tanto es menor.

In-Sook y colaboradores encontraron que al hacer sustituciones de niobio en el PBIT, cambia de una estructura ortorrómbica a tetragonal a temperatura ambiente [21]. Sin embargo, la adhesión de europio no modifica la estructura cristalina, ya que mantiene una estructura ortorrómbica durante todo el intervalo de concentraciones sustituidas. Cabe mencionar que en la gráfica del segundo calentamiento la curva de la concentración de



$x=0.4$  es ligeramente menor que el resto, esto se debe a que al tener los parámetros  $a$  y  $b$  prácticamente los mismos valores, la energía requerida para llevar a cabo la transición es menor.

R.E. Newnham y R.W. Wolfe [14] establecieron que la Temperatura de Curie se ve influenciada por la diferencia de los radios (en la escala de Ahren) entre el catión donador y el radio del Bi. Por lo tanto, cuando la diferencia de los radios es muy pequeña, la  $T_c$  es prácticamente independiente de la concentración del catión dopante, como es este caso.

Debido a que un estudio formal de espectroscopia Raman requiere conocer las frecuencias vibracionales del compuesto puro, se llevó a cabo una exhaustiva búsqueda de las frecuencias a las que se asocian los diferentes modos vibracionales a fin de establecer cómo son afectados por la adición de  $\text{Eu}^{3+}$ . Los datos reportados se exponen en la siguiente tabla [17,33]:

<b>Estructura</b>	<b>Frecuencia (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Tipo de vibración</b>
Capa de óxido de bismuto	58	
Octaedro de $\text{TiO}_6$	270	estiramiento
	325	estiramiento/cizalla
	731	estiramiento/cizalla
Perovskita	560	
Pb-O, Bi-O	878	estiramiento

Tabla 4. Datos de los modos vibracionales de PBIT reportados en la literatura.

Las siguientes gráficas muestran el análisis de los espectros de Raman, en ellas se presentan los modos vibracionales más significativos. La primer gráfica corresponde al intervalo de bajas frecuencias de  $6\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  mientras que la segunda al intervalo de altas frecuencias, es decir, de  $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

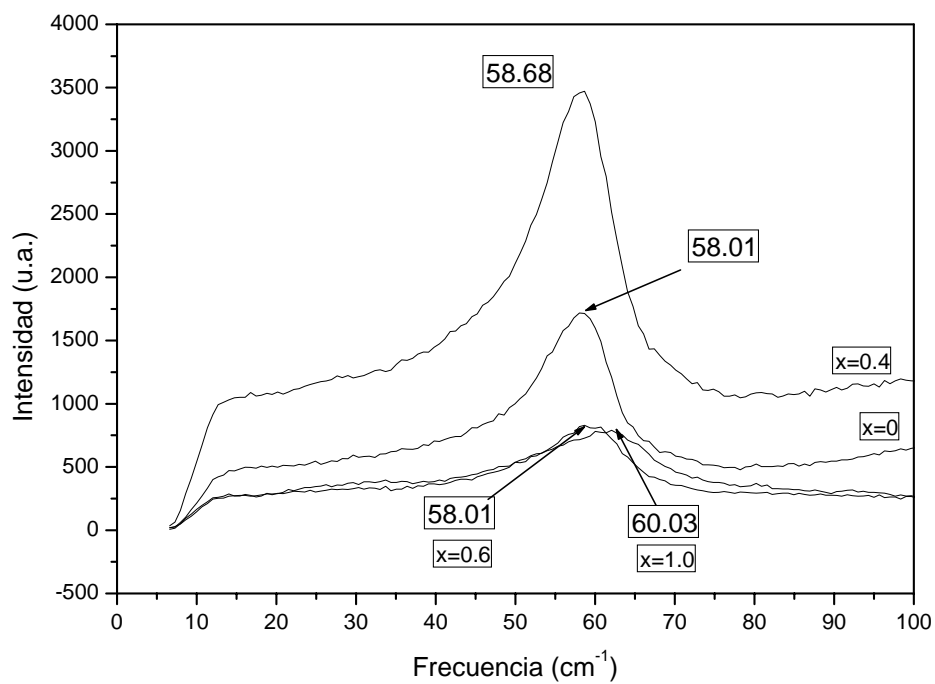


Figura 23. Espectro de Raman de las soluciones sólidas de PBIT con  $\text{Eu}^{3+}$  para bajas frecuencias.

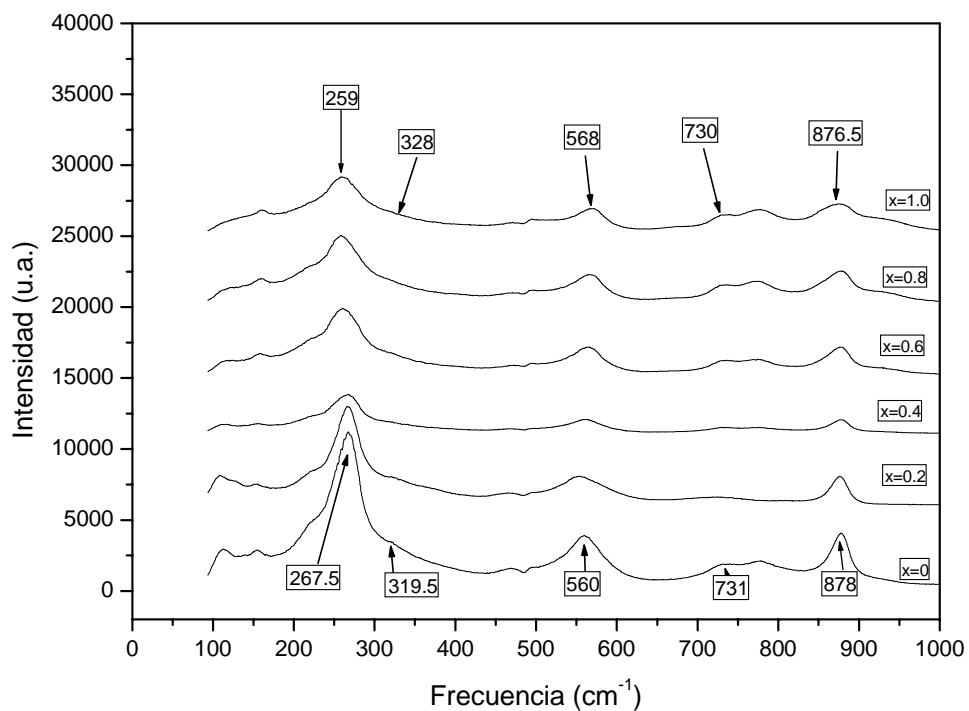


Figura 24. Gráfica de la región de altas frecuencias del espectro Raman de los compuestos estudiados.

Al analizar los movimientos de los picos del análisis de Raman se observa que el  $\text{Eu}^{3+}$  principalmente sustituye al  $\text{Bi}^{3+}$  que se encuentra en las perovskitas, esto se debe a que hay una disminución de las intensidades así como un corrimiento significativo de los picos que se encuentran a frecuencias más altas; tanto de la perovskita (570) como de los octaedros de titanio (270, 325); que también sufren deformaciones al introducirse el europio en el sitio del bismuto. El decremento en la intensidad de los modos vibracionales implica que los modos son activos pero al introducirse gradualmente el  $\text{Eu}^{3+}$  en la estructura se vuelven inactivos.

A pesar de que en el modo vibracional correspondiente a la capa de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  no se observa un corrimiento significativo, la disminución en la intensidad de los modos vibracionales sugiere la presencia de una impureza en esa estructura, es decir,  $\text{Eu}^{3+}$ , (sólo sucede para altas concentraciones). Lo que se observa más claramente en la Figura 25 siguiente:

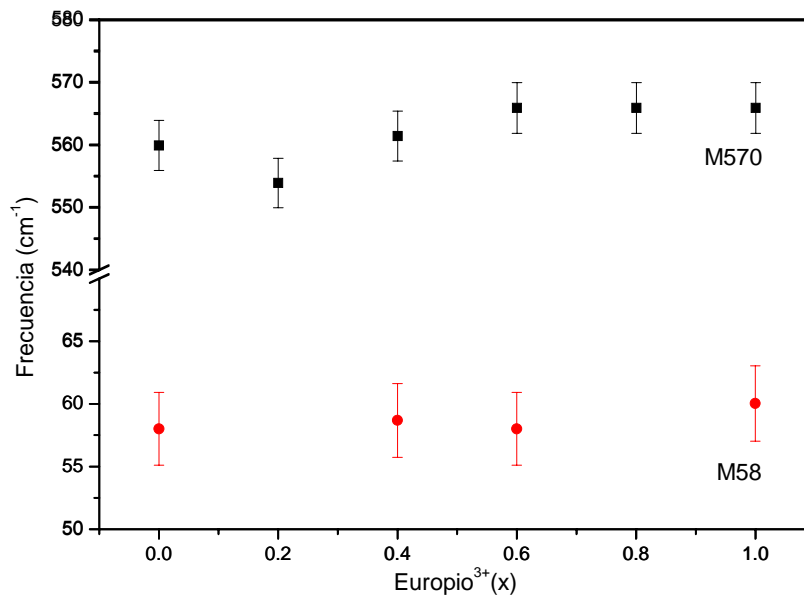


Figura 25. Corrimientos de los modos vibracionales asociados a la perovskita y a la capa de óxido de bismuto.

Cuando un modo vibracional no presenta corrimientos significativos o disminuciones en su intensidad implica que no es sensible a los cambios que se inducen en el material, tal es el caso del modo vibracional de 730, que es poco sensible a los cambios de  $x$ . Sin embargo, el modo vibracional al que se encuentra relacionado el catión del sitio A (Pb, Bi) presenta un desplazamiento poco significativo, pero en este caso es probable que se deba a que ese sitio al estar compartido por los dos cationes únicamente se ve afectada la parte que contiene el bismuto. Estos corrimientos se presentan en la Figura 26:

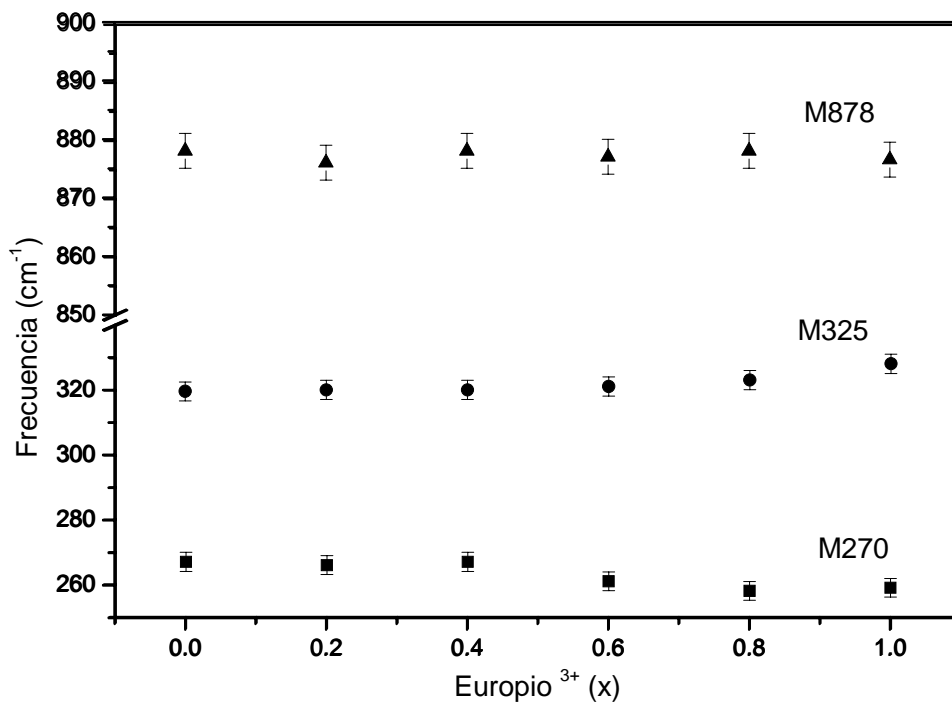


Figura 26. Variación de los modos vibracionales relacionados al octaedro de titanio y al enlace A-O.

Del análisis de Raman es evidente que el  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye al  $\text{Bi}^{3+}$  primeramente en la Perovskita, y después al aumentar la concentración de  $x$  (en menor medida) en la capa de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Esto es resultado de la gran flexibilidad que presenta la perovskita en el sitio del catión A, pues presenta poca restricción en cuanto tamaño, y puede ser sustituido

fácilmente. Sin embargo, la capa de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  es rígida y poco flexible, esto es consecuencia de que el de esta estructura  $\text{Bi}^{3+}$  por debajo de la Tc presenta cinco enlaces de diferentes longitudes [5], por lo que no es sencillo que un catión diferente al  $\text{Bi}^{3+}$  mantenga intacta la estructura, sin implicar alteraciones de carga y de radio iónico.

Para llevar a cabo un estudio más eficiente de las propiedades ópticas de las soluciones sólidas se realizaron tres variantes del análisis de catodoluminiscencia, a voltaje constante, a voltaje variable y por último se estudió el efecto de un segundo calentamiento en la intensidad catodoluminiscente de las muestras.

Las Figuras 27 y 28 muestran los datos obtenidos para voltaje fijo y variable de las soluciones sólidas:

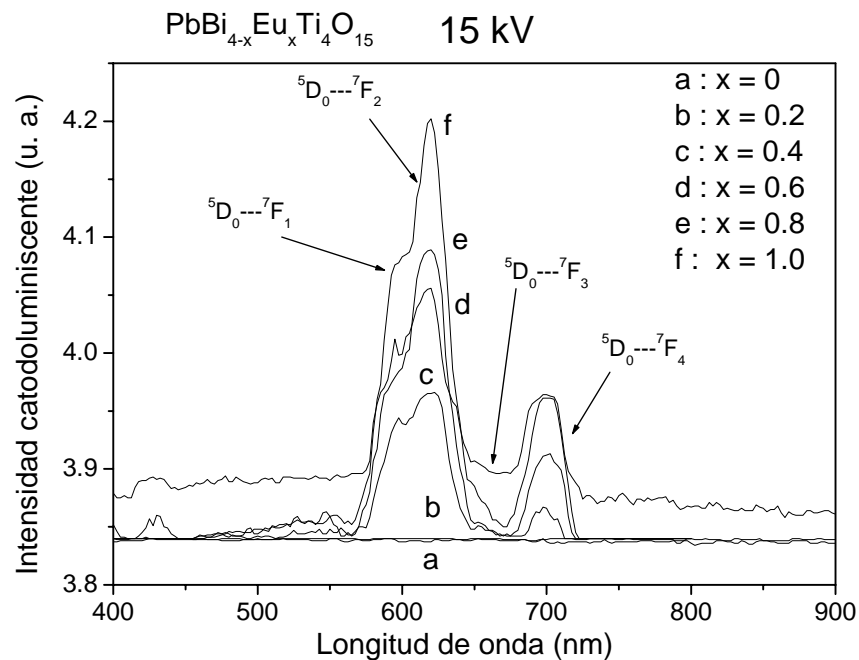


Figura 27. Intensidad catodoluminiscente en función de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$ .

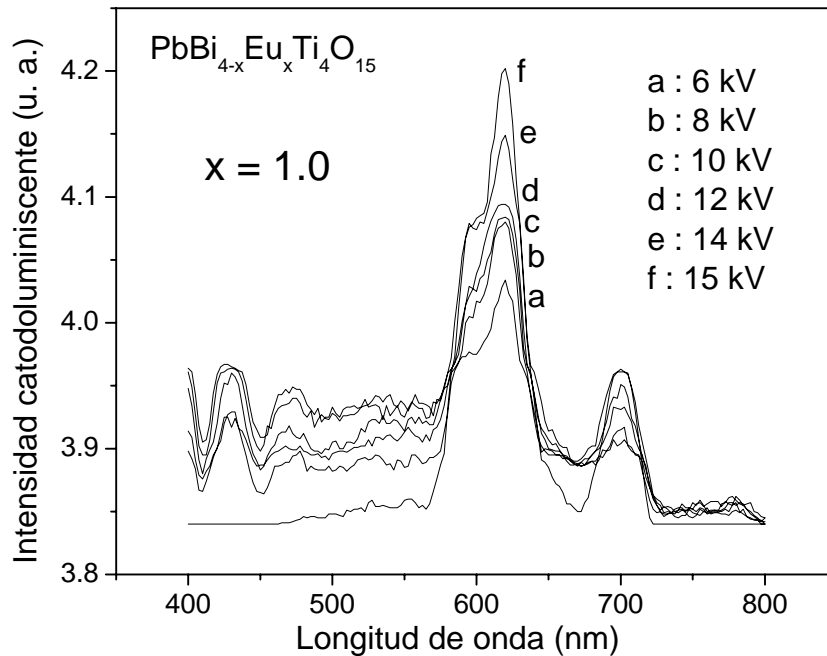


Figura 28. Espectro de emisión de la concentración  $\text{Eu}=1.0$  en función del voltaje aplicado.

La Figura 27 muestra los espectros típicos de emisión de las soluciones sólidas de PBIT con europio. Se pueden distinguir cuatro máximos a 595, 620, 652 y 700 nm que corresponden a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente que son características del catión trivalente del europio. Además, se observa que a la concentración de  $\text{Eu}=0$ , no se presenta una emisión de ningún tipo, y especialmente la primera es útil para observar que el PBIT es una buena matriz para el europio, debido a que no presenta emisiones que pudieran alterar las emisiones del europio en el intervalo de longitudes de onda estudiado.

Por otra parte, pareciera que el  $\text{Eu} = 0.2$  no presenta emisiones de ningún tipo. Sin embargo, al compararlo con el  $\text{Eu}=0$ , en la Figura 27 se observa que el espectro de

emisión es muy débil, debido a que la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  es muy baja, lo que no se presenta en el PBIT.

Por otra parte, en la Figura 28 se observa la emisión de la concentración de  $\text{Eu}=1.0$  a diferentes voltajes, es importante notar que tanto en la Figura 27 como la 28 las mayores intensidades se obtienen a la máxima concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  y al máximo voltaje aplicado, por lo que se considera que el compuesto tiene una buena eficiencia de emisión, por no presentar una disminución en su intensidad.

Al observar que no se presenta un decaimiento en la intensidad de emisión, sugiere que se podría sustituir una cantidad mayor de europio. Sin embargo, esto no es posible ya que a concentraciones mayores disminuye la cristalinidad del material y se presenta una segregación de fases.

Una vez que se determinó la intensidad catodoluminiscente de las muestras, las soluciones sólidas  $\text{Eu}=0.2$ ,  $\text{Eu}=0.6$  y  $\text{Eu}=1.0$  fueron sometidas a un segundo calentamiento durante 2 horas más a la temperatura de síntesis ( $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $3\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ) con la finalidad de determinar si se presentaban variaciones en la intensidad de emisión.

Las Figuras 29, 30 y 31 muestran los espectros de emisión catodoluminiscente para las soluciones sólidas estudiadas

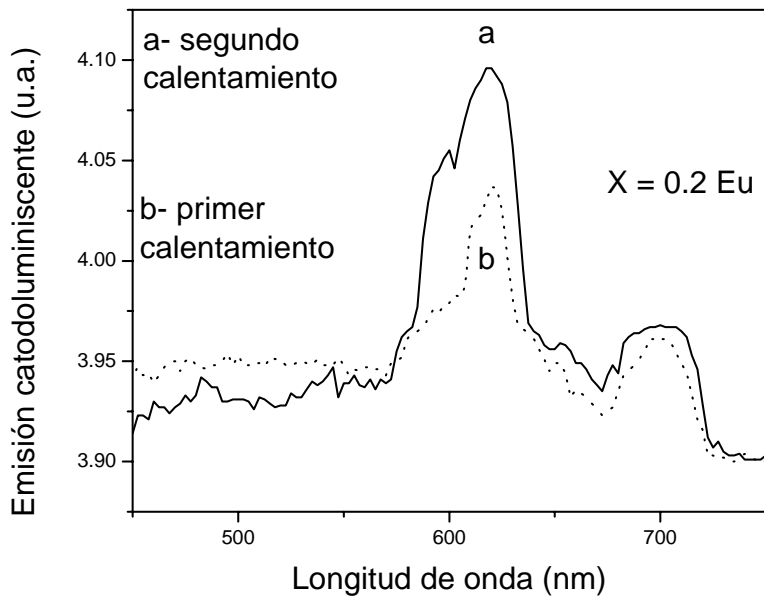


Figura 29. Gráfica del segundo calentamiento para  $\text{Eu}=0.2$ .

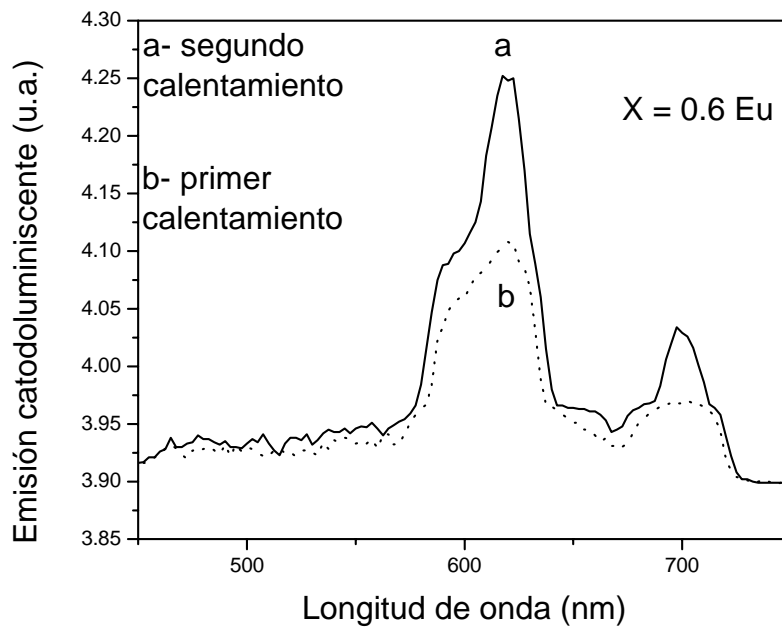


Figura 30. Gráfica del segundo calentamiento para  $\text{Eu}=0.6$ .



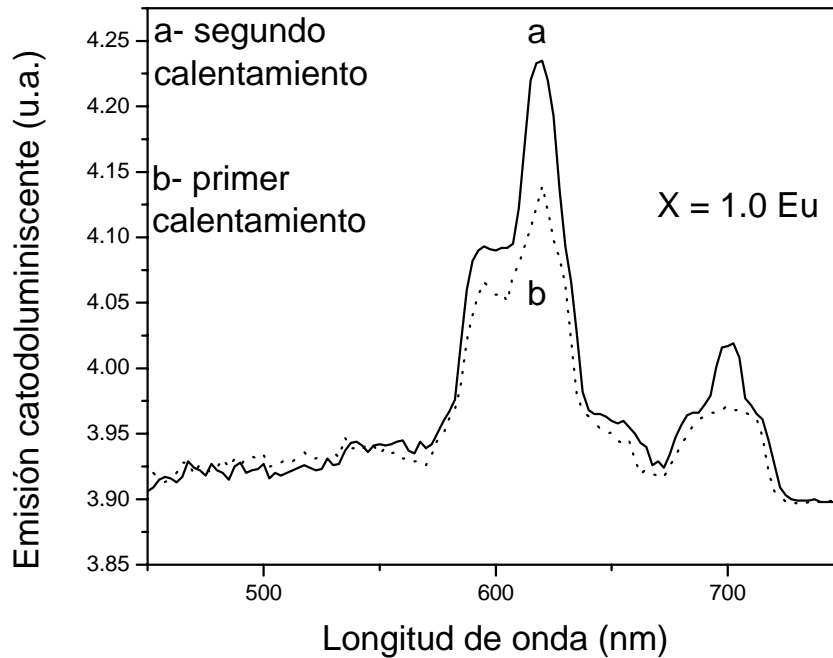


Figura 31. Gráfica del segundo calentamiento para  $\text{Eu}=1.0$ .

En las muestras que se sometieron al segundo calentamiento se observó un aumento en la emisión de intensidad catodoluminiscente con respecto al primero, esta tendencia se observa para todas las concentraciones estudiadas. Probablemente se debe a un mejor acomodo de los centros ópticamente activos del material, ya que si se encuentran muy cercanos unos de otros, la intensidad catodoluminiscente disminuye por efectos de energía no radiativa. Por otra parte, al aumentar la temperatura también aumenta la difusión de material y como consecuencia el tamaño de grano, produciendo que los centros activos se encuentren más alejados unos de otros favoreciendo la emisión de radiación.

Como se mencionó en la metodología, para obtener las condiciones óptimas de preparación de las pastillas se empleó un diseño de experimentos con tratamientos factoriales para obtener las condiciones óptimas de prensado; éste arrojó los siguientes resultados (se utilizó la concentración  $Eu=0$ ) que se muestran en la Tabla 5 y Figura 32:

		Presión (Bar)	
		60	160
Tiempo (seg)	10	1	2
	90	3	4

Tabla 5. Representación del diseño de experimentos.

en donde:

Experimento	Densidad (g/mL)
1	7.80
2	7.69
3	7.77
4	7.68

Tabla 6. Densidades obtenidas para el PBIT a las condiciones establecidas.

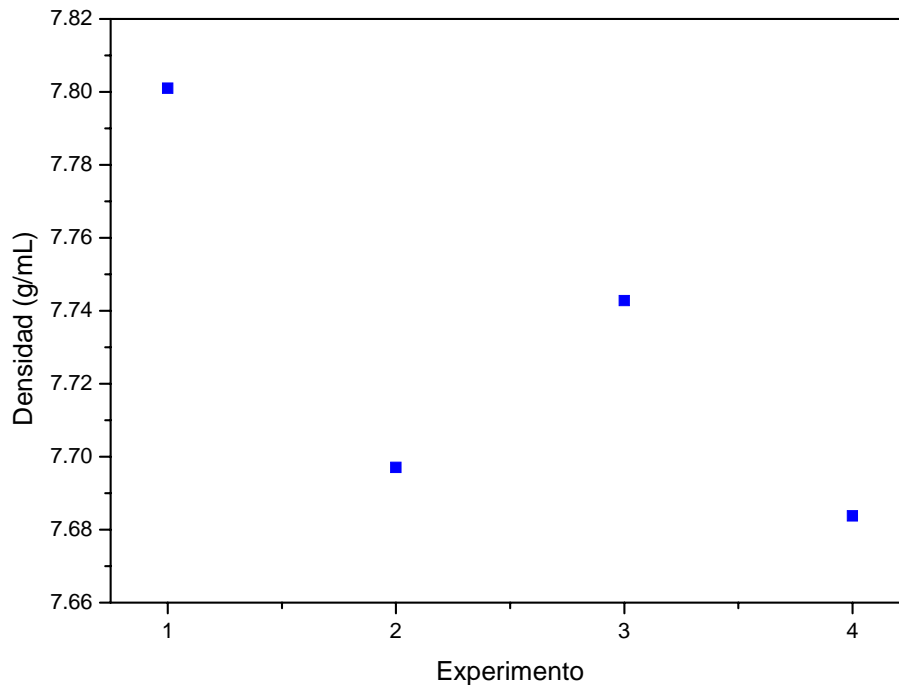


Figura 32. Gráfica de las densidades obtenidas del diseño de experimentos factorial.

Se observa que los mejores resultados se obtienen a bajas presiones; sin embargo, la mayor densidad se obtiene al utilizar presión y tiempo bajos durante la elaboración de las pastillas. Esto puede deberse a que al aplicar presiones altas se comprime en gran medida el material lo que no permite que durante la sinterización salga el aire que está atrapado en el interior de la pastilla; esto no sucede al aplicar bajas presiones, porque los granos al no estar tan compactados permiten que el aire atrapado puede salir a la superficie durante la sinterización. Además, al aplicar la presión por poco tiempo disminuye la fricción entre los granos, así como los esfuerzos internos del material, por lo que el material es menos frágil; y una vez retirado el pistón para extraer la pastilla la expansión que esta sufre no es tan brusca en comparación de aplicar presión durante un tiempo mayor.

Las Figuras 33-38 muestran la influencia de la temperatura sobre la densidad para las diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$  estudiadas; los resultados se obtuvieron con un error máximo de 0.0005 g/mL:

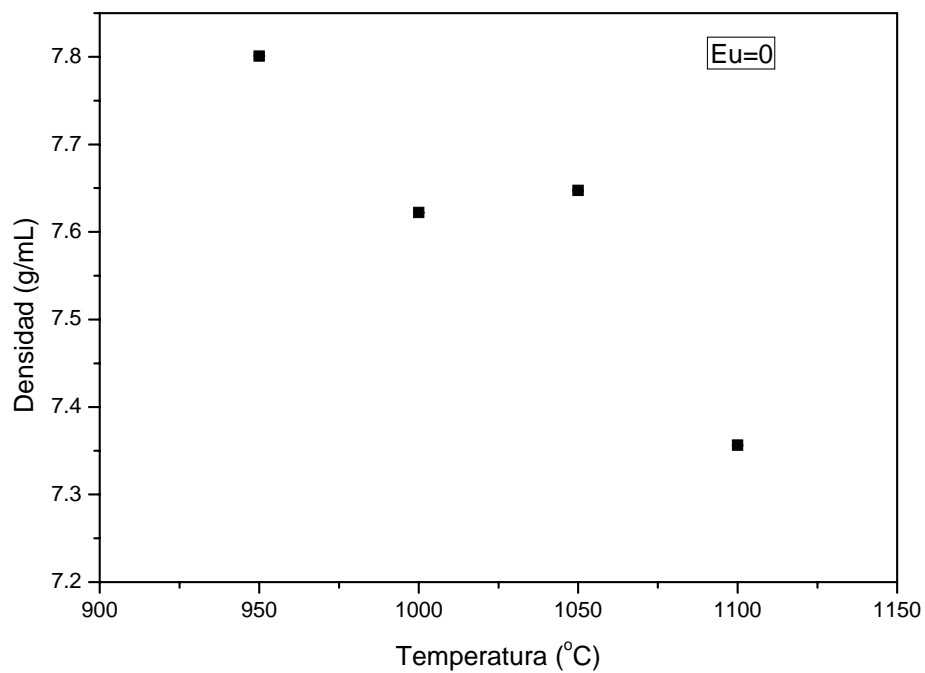


Figura 33. Variación de la densidad en función de la temperatura para PBIT.

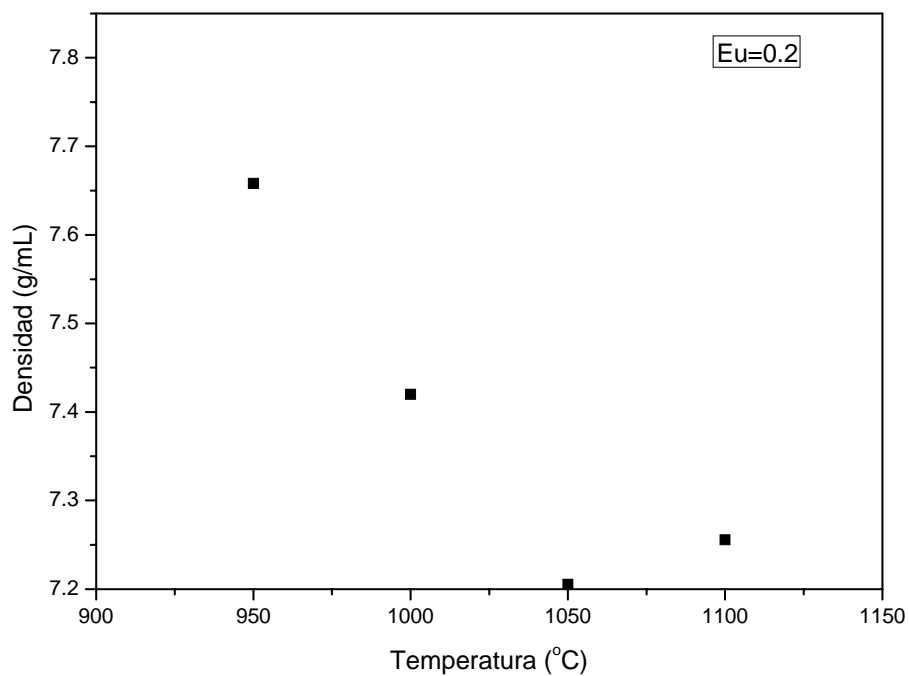


Figura 34. Determinación de la densidad para las temperaturas de 950, 1000, 1050 y 1100 °C para  $Eu=0.2$ .

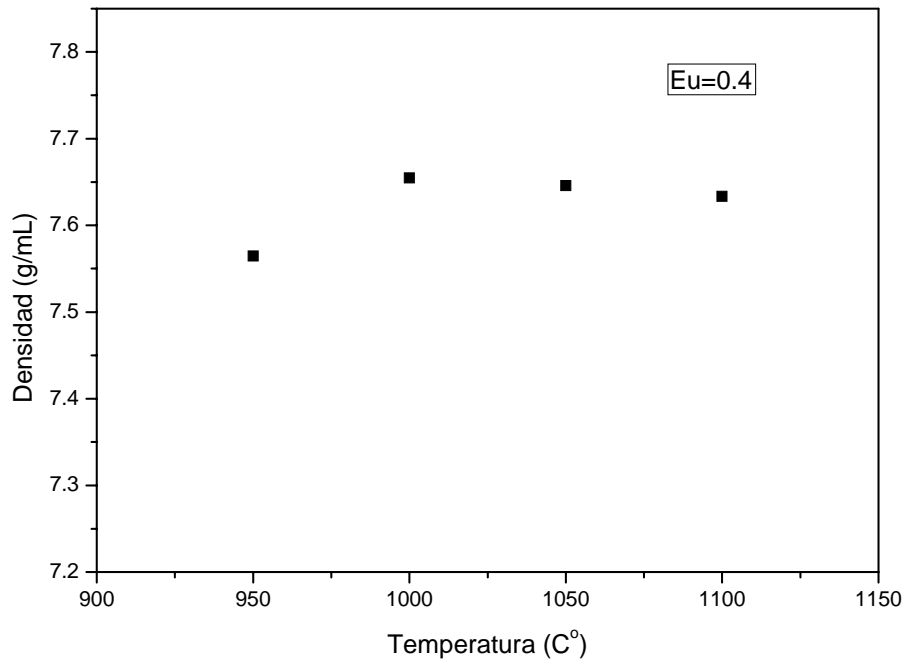


Figura 35. Efecto de la temperatura sobre la densidad para  $Eu=0.4$ .

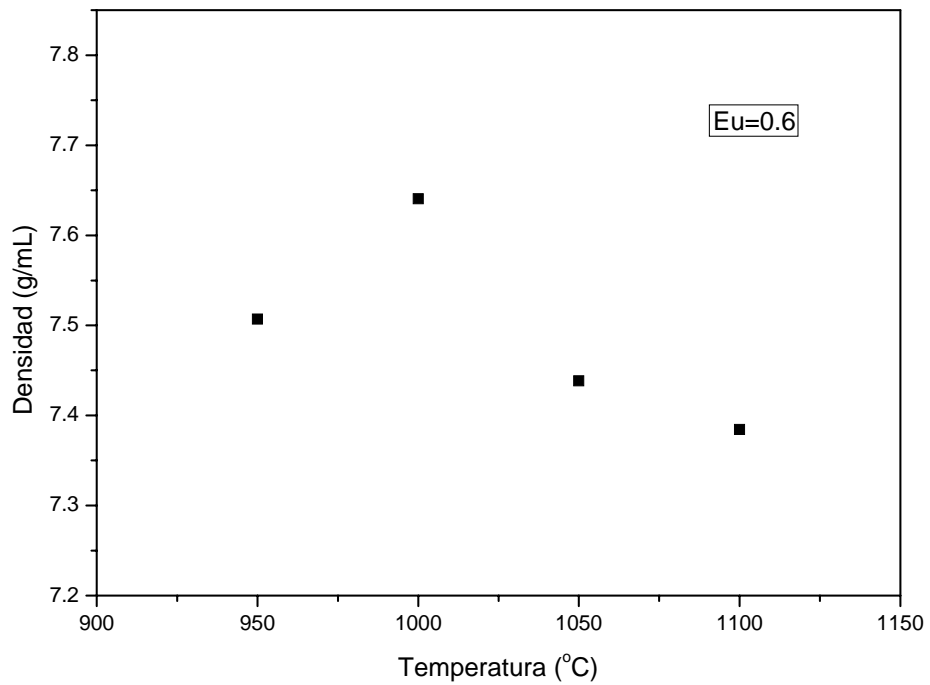


Figura 36. Gráfica de densidad para  $Eu=0.6$  para las temperaturas estudiadas.

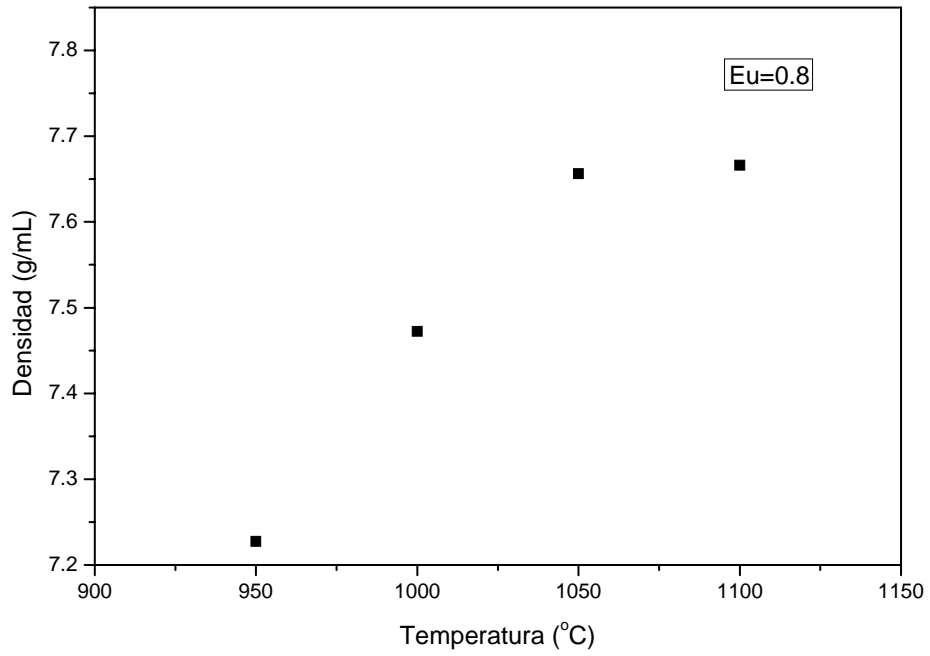


Figura 37. Variación de la densidad en función de la temperatura para  $Eu=0.8$ .

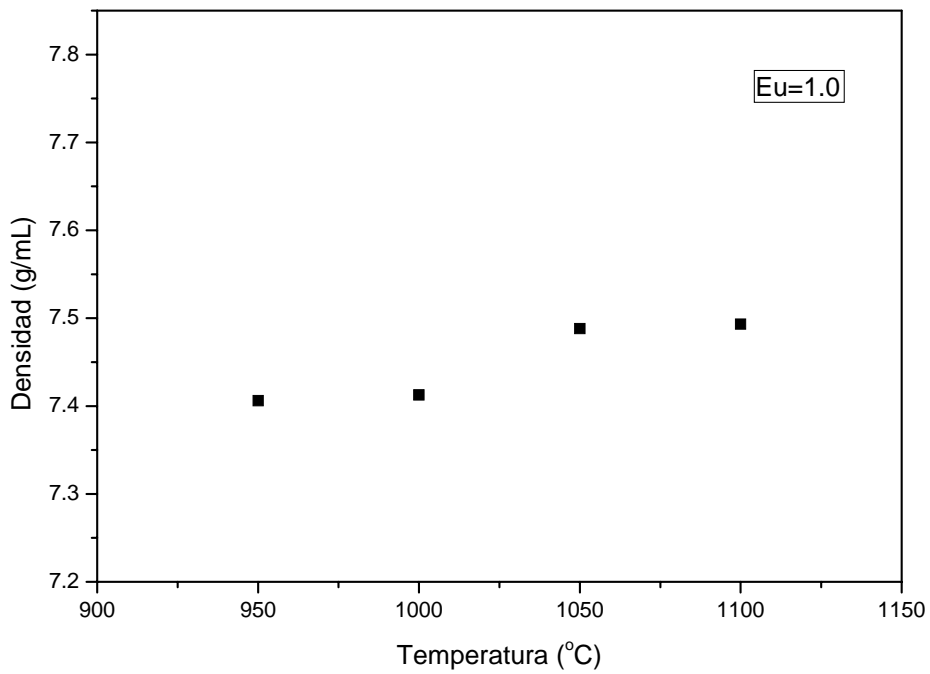


Figura 38. Efecto de la temperatura sobre la densidad para  $Eu=1.0$ .

Concentración de Eu (x)	Densidad experimental (g/mL)	Densidad teórica (g/mL)	Densificación (%)	Temperatura de máxima sinterización (°C)
0	7.801	8.03	97.15	950
0.2	7.658	7.94	96.45	950
0.4	7.654	7.91	96.78	1000
0.6	7.640	7.88	96.97	1000
0.8	7.666	7.84	97.79	1100
1	7.493	7.75	96.69	1100

Tabla 7. Características de las densidades de pastillas para PBIET.

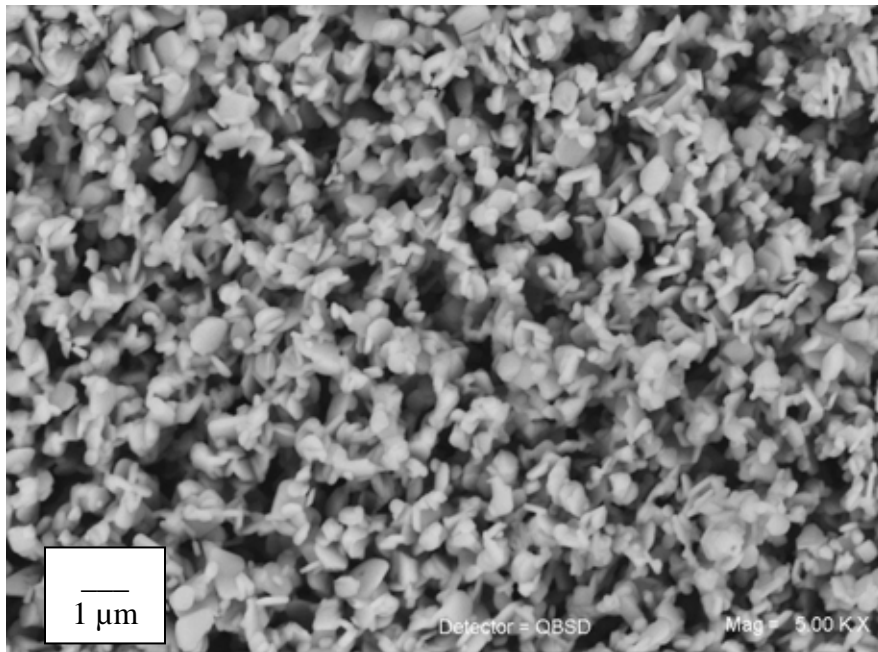
Al comparar las densidades de polvos (Tabla 2) con las de pastillas (Tabla 6) se observa que las últimas presentan mayor diferencia con respecto a la teórica (alrededor del 3% y los polvos 2%), esto probablemente se debe a que pequeñas cantidades de aire pudieron quedar atrapadas en el interior de las pastillas, lo cual sucede en menor proporción en los polvos.

Por otra parte, también se observa que el europio juega un papel importante durante la síntesis del material, ya que la temperatura a la que se obtiene la mayor densidad aumenta en función de la concentración de europio. Esto puede ser consecuencia de que el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (punto de fusión 2350 °C) requiere mayor energía para difundir que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (punto de fusión 840 °C), por lo que al aumentar la concentración del primero también aumente la cantidad de calor requerida para la difundir y por lo tanto la temperatura de sinterización.

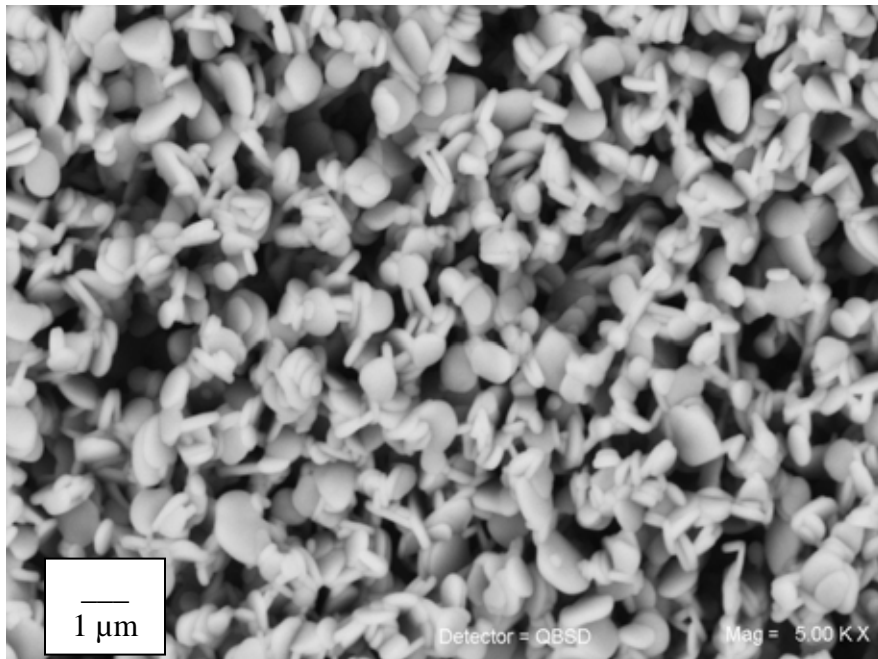
Una vez determinadas las tres variables óptimas de preparación de las pastillas es necesario compaginar estos datos con la morfología de las diferentes soluciones sólidas.

A continuación se muestran las imágenes de la estructura superficial de las pastillas:

**Eu=0**



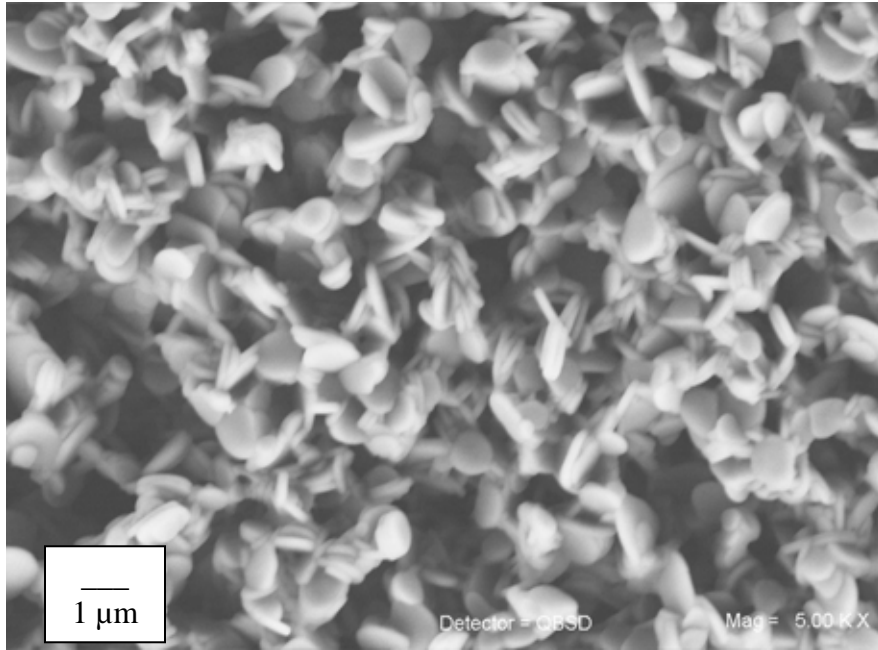
T=950 °C



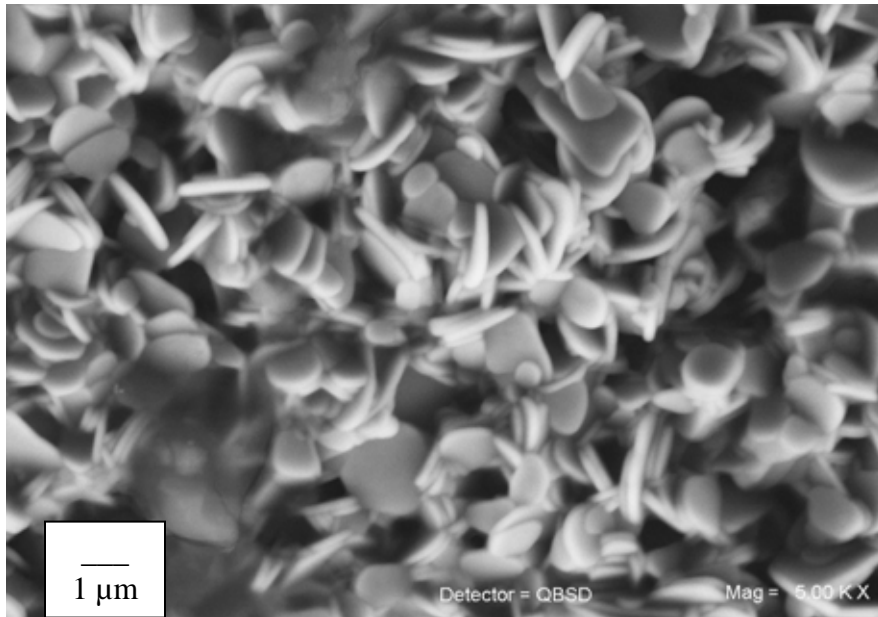
T=1000 °C

Figura 39. Imágenes de SEM para Eu=0 a 950 y 1000 °C.





T=1050 °C



T= 1100 °C

Figura 40. Imágenes de SEM para Eu=0 a 1050 y 1100 °C.

La muestra sin  $\text{Eu}^{3+}$  calcinada a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  presenta una morfología de tipo laminar con un diámetro promedio de  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  y un espesor de  $0.08\text{ }\mu\text{m}$ . Todas las partículas presentan una textura muy lisa. Además, al parecer se presenta cierta porosidad, lo que se comprueba al estudiar los datos obtenidos de las densidades de las pastillas, ya que sólo se obtuvo un  $97.15\%$  de la densidad teórica.

Cuando la muestra se calcinó a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  la morfología y la textura no cambian. Sin embargo, el tamaño de partícula crece considerablemente de  $0.3$  a  $0.6\text{ }\mu\text{m}$ . Este mismo efecto se observa en las muestras calcinadas a  $1050$  y  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obteniendo granos del orden de  $0.8$  y  $1.3\text{ }\mu\text{m}$  respectivamente. El espesor de los granos no varía significativamente, ya que de  $950$  a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sólo varía de  $0.08$  a  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ . Por lo tanto, el tamaño de partícula aumenta con la temperatura debido a la sinterización, como era de esperarse.

A la temperatura de  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observan regiones de material fundido lo que se debe a que es una temperatura cercana al punto de fusión del PBIT que es de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Las siguientes figuras ilustran la morfología de las soluciones sólidas a las temperaturas estudiadas.

**Eu=0.2**

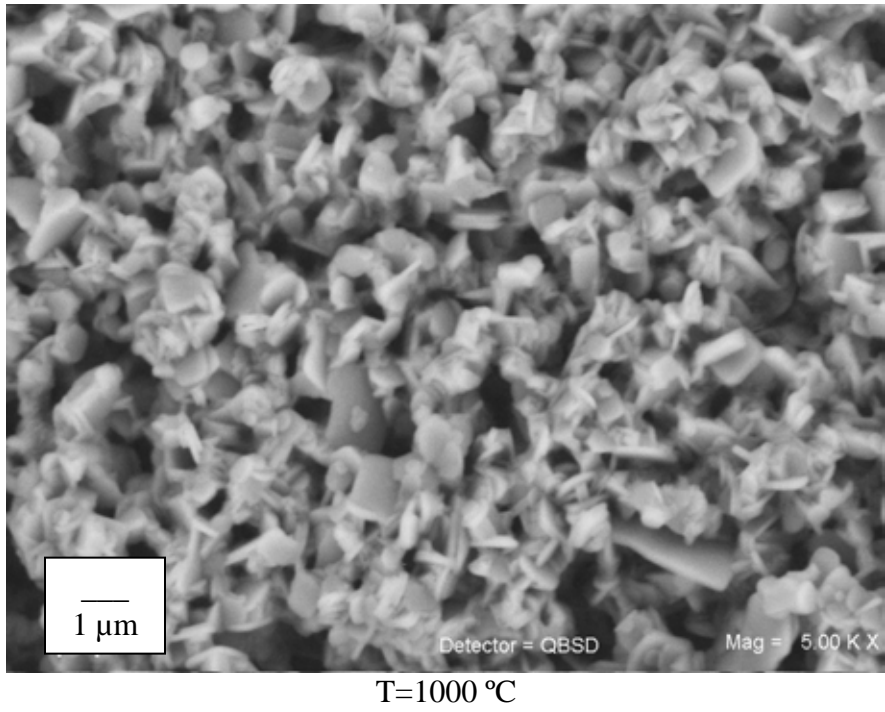
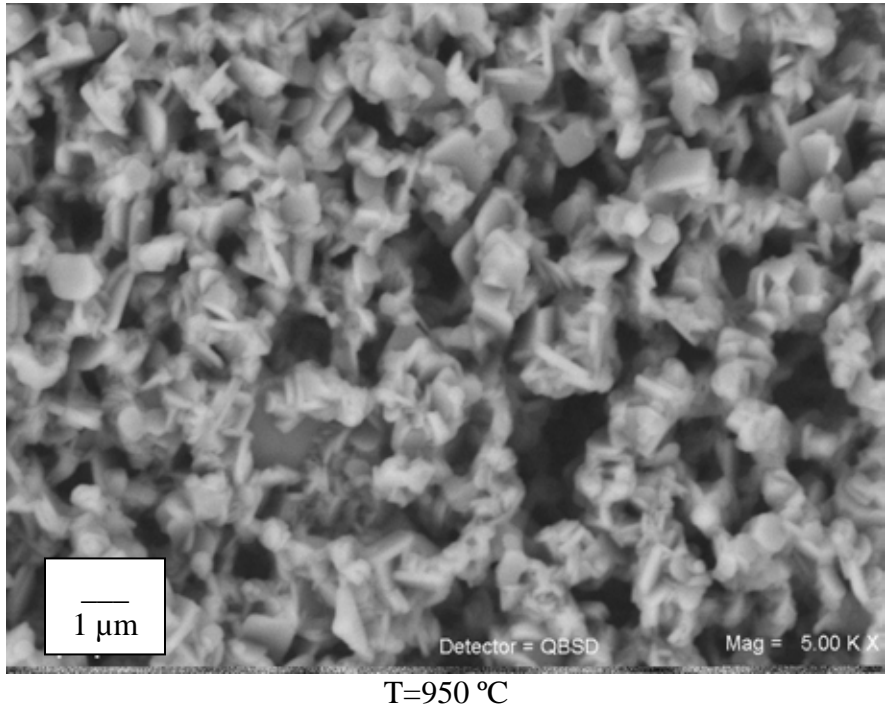
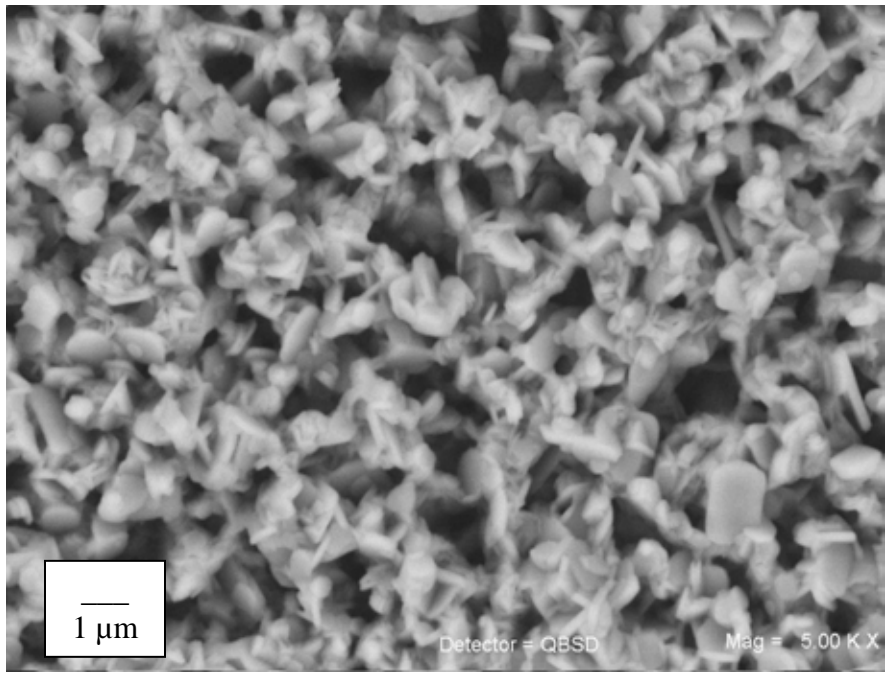
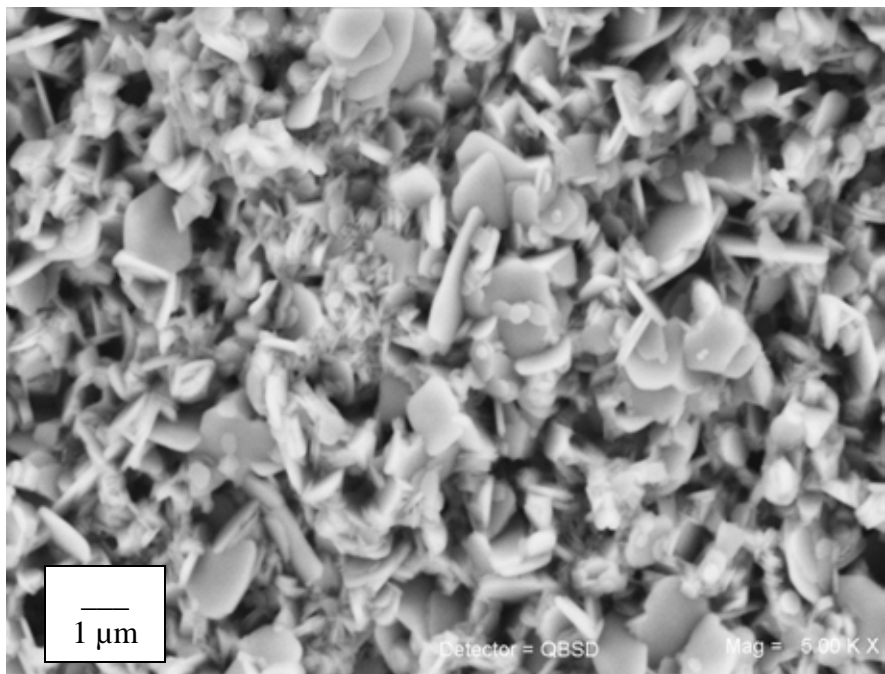


Figura 41. Imágenes de SEM para Eu=0.2 para 950 y 1000 °C.



T=1050 °C



T=1100 °C

Figura 42. Imágenes de SEM para Eu=0.2 para 1050 y 1100 °C.

**Eu=0.4**

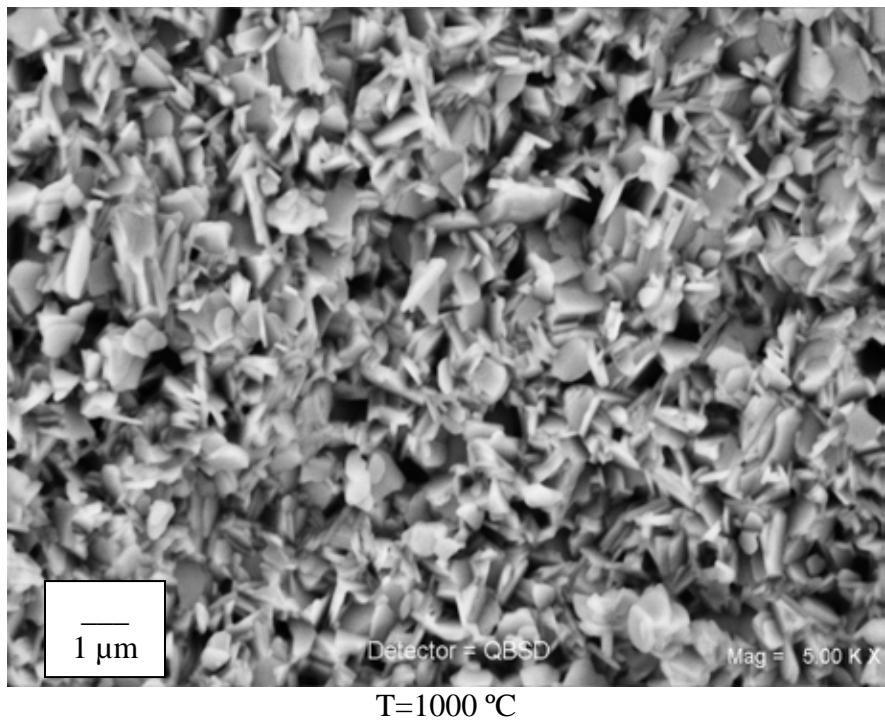
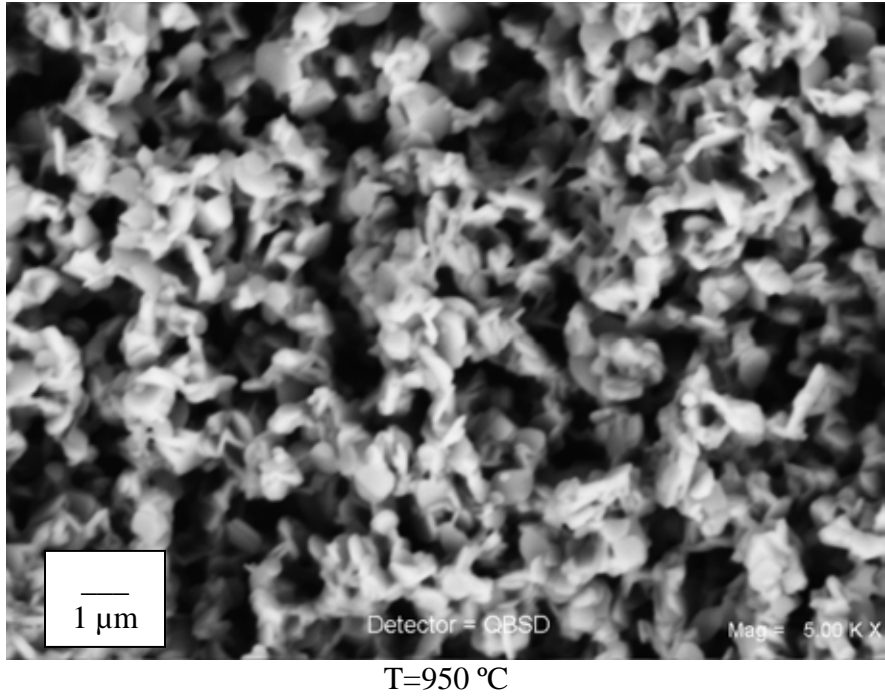
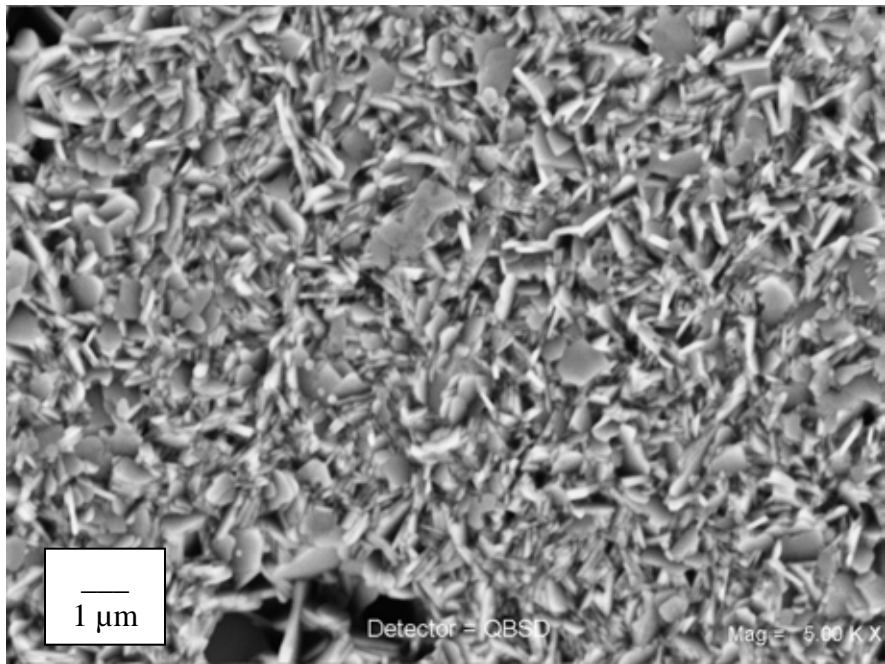
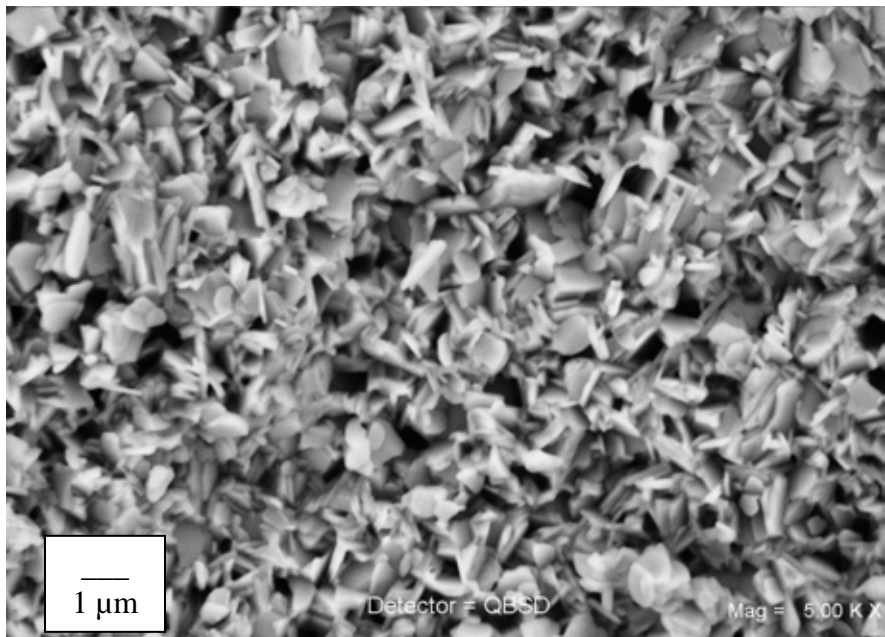


Figura 43. Imágenes de SEM para Eu=0.2 para 950 y 1000 °C.



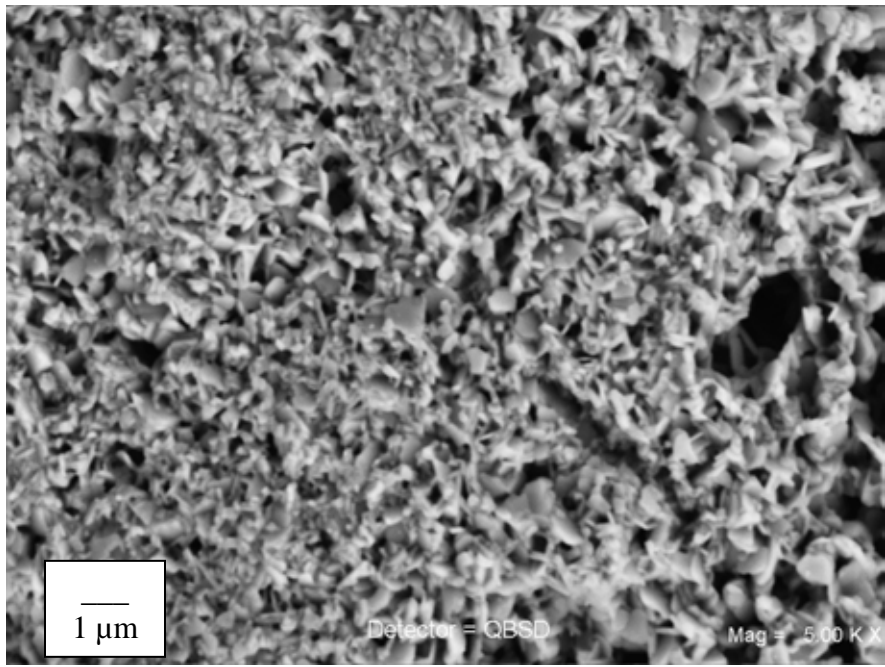
T=1050 °C



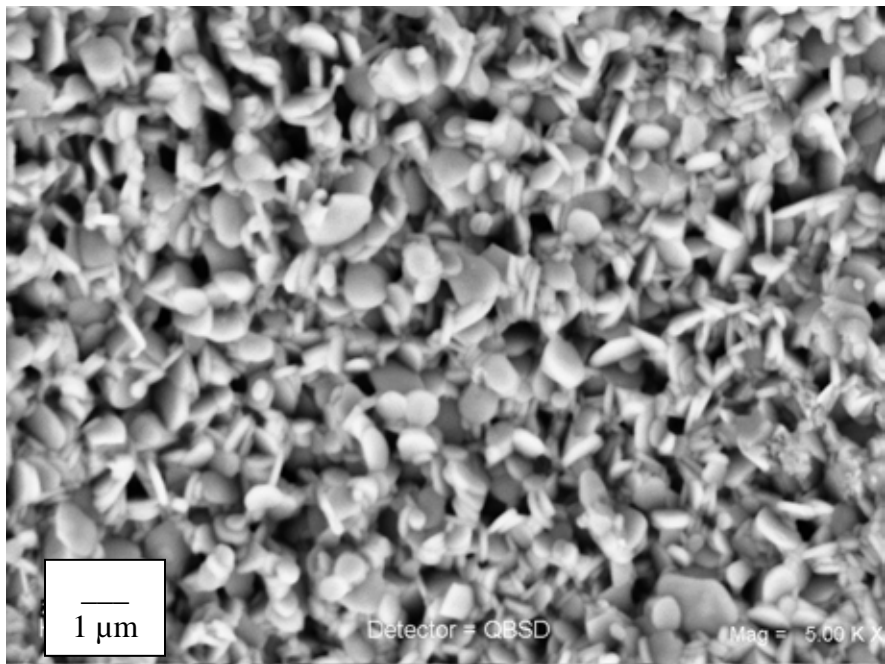
T=1100 °C

Figura 44. Imágenes de SEM para Eu=0.4 a 1050 y 1100 °C.

**Eu=0.6**

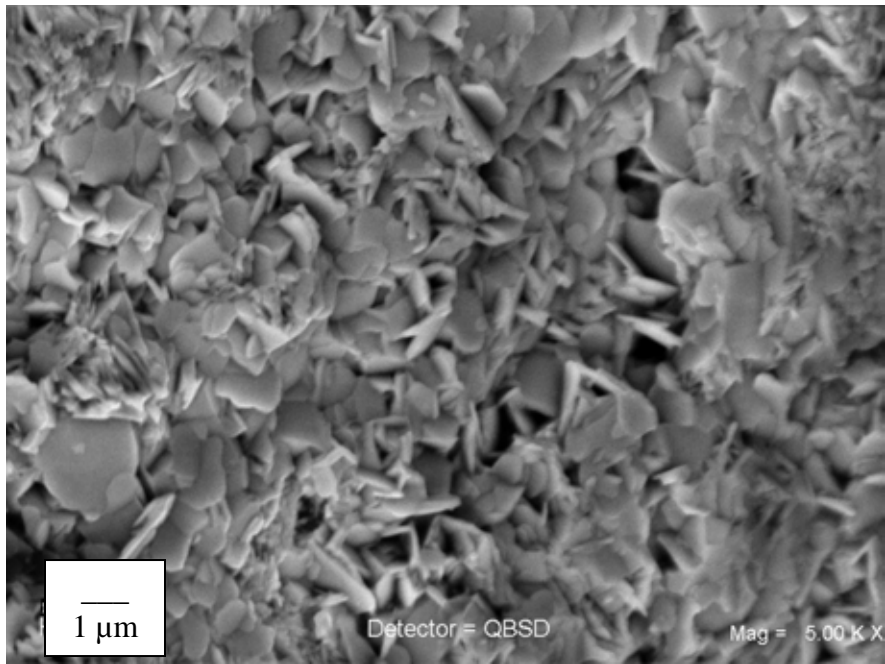


T=950 °C

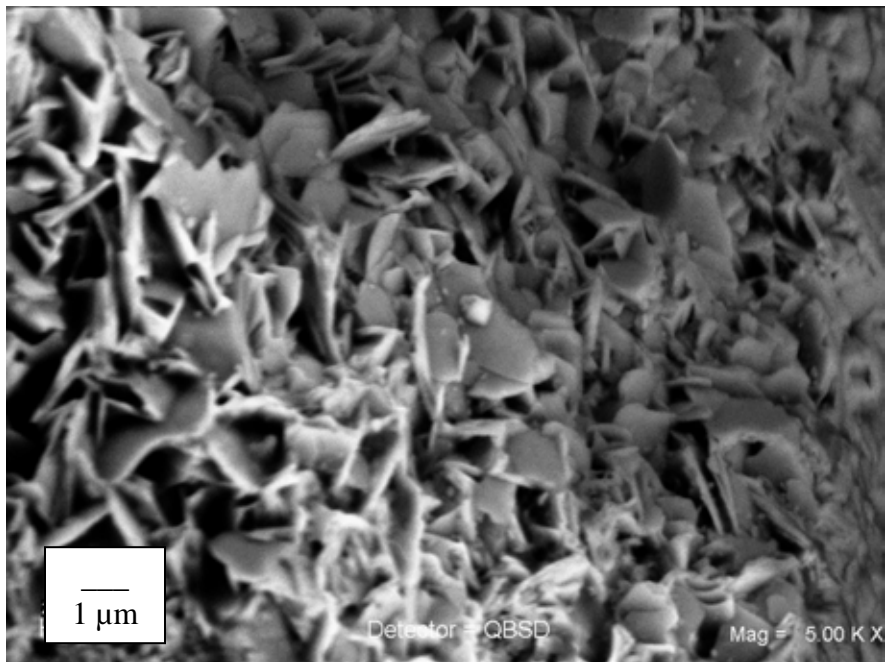


T=1000 °C

Figura 45. Imágenes de SEM para Eu=0.6 para 1050 y 1100 °C.



T=1050 °C

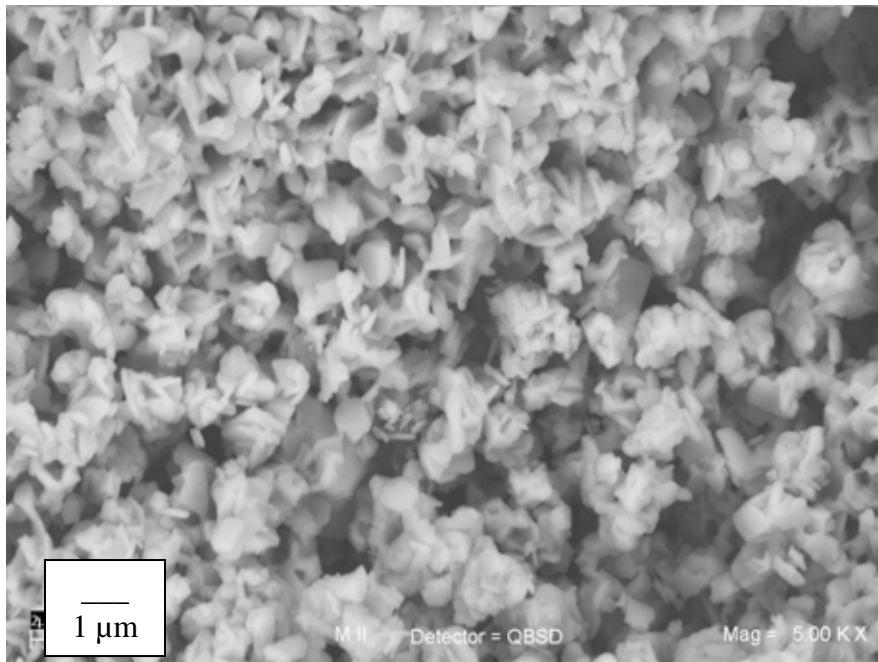


T=1100 °C

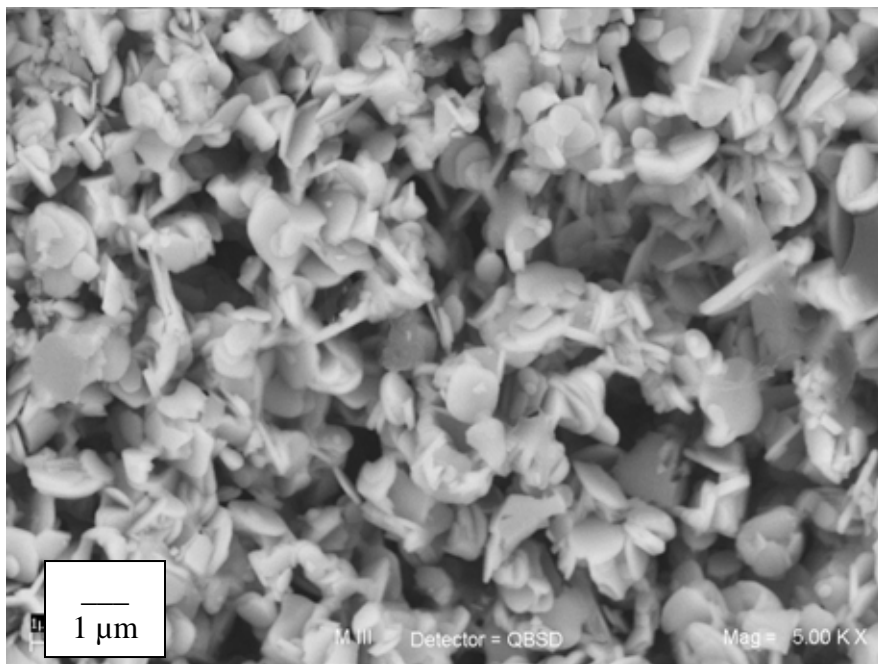
Figura 46. Imágenes de SEM para Eu=0.6 a 1050 y 1100 °C.

**Eu=0.8**



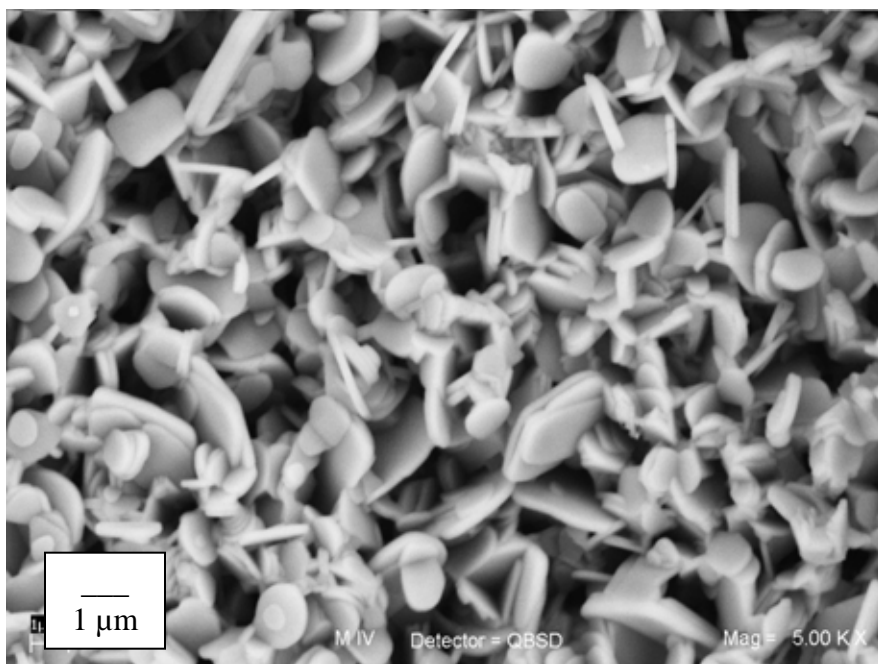


T=950 °C

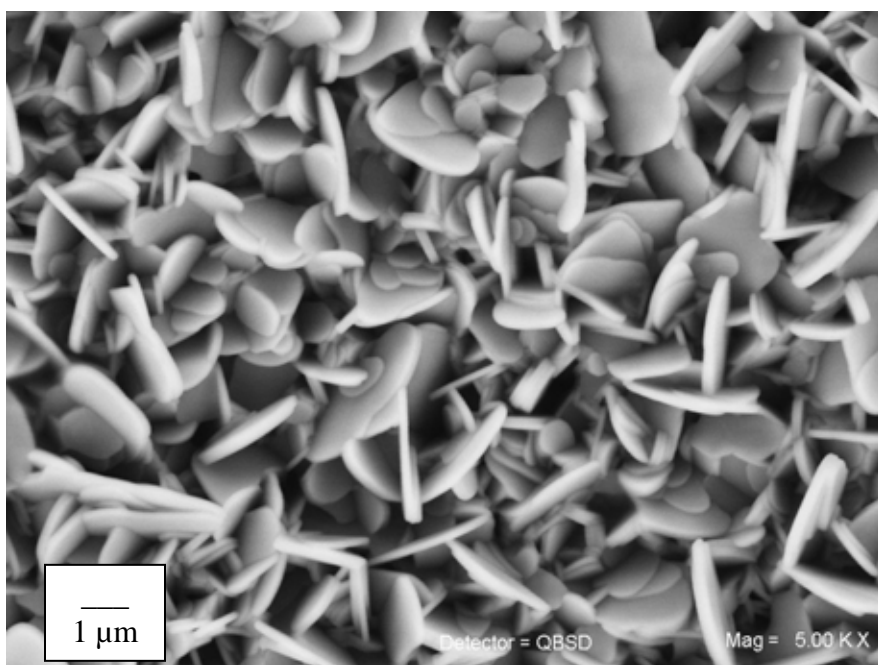


T=1000 °C

Figura 47. Imágenes de SEM para Eu=0.8 a 950 y 1000 °C.



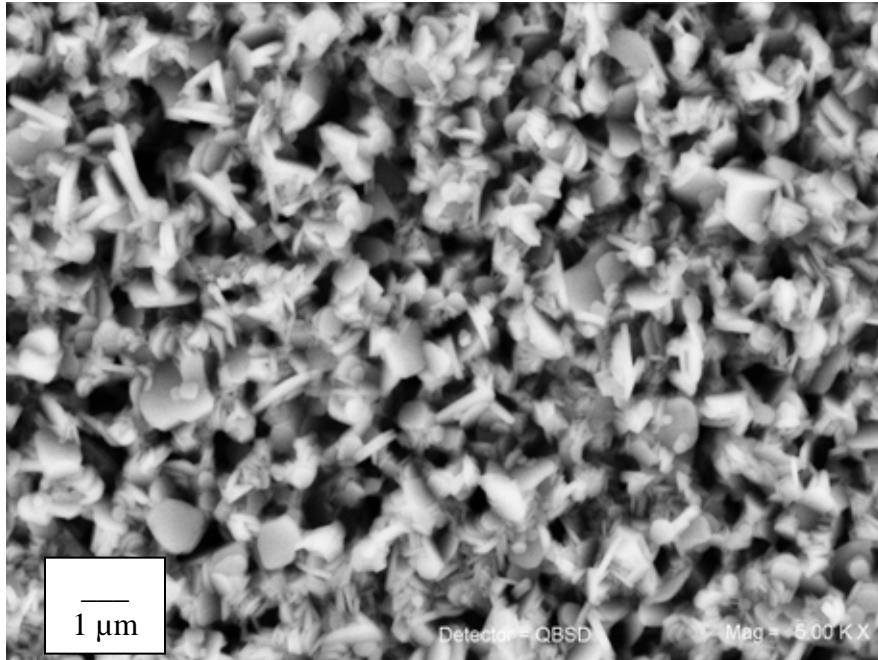
T=1050 °C



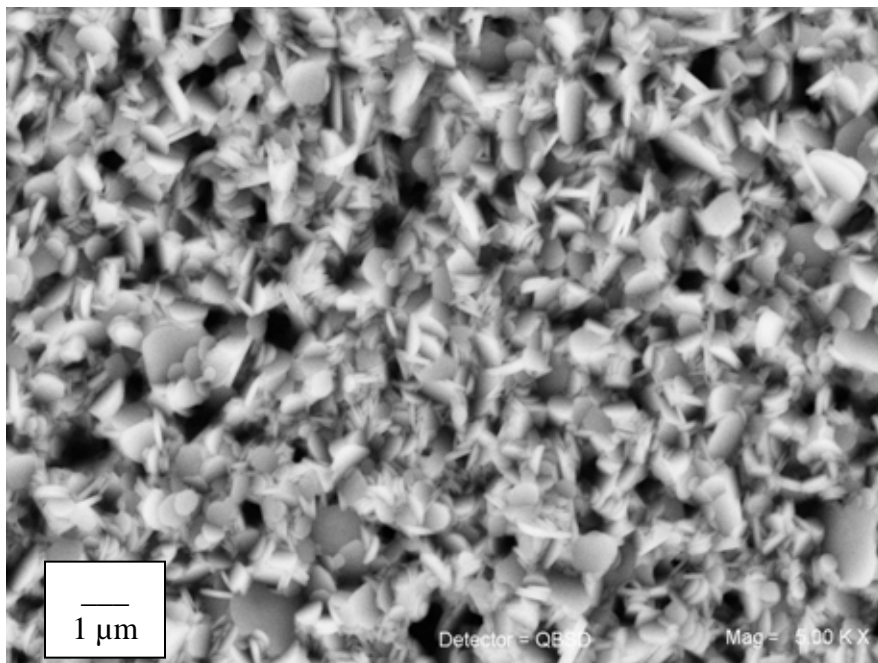
T=1100 °C

Figura 48. Imágenes de SEM para Eu=0.8 en a 1050 y 1100 °C.

**Eu=1.0**

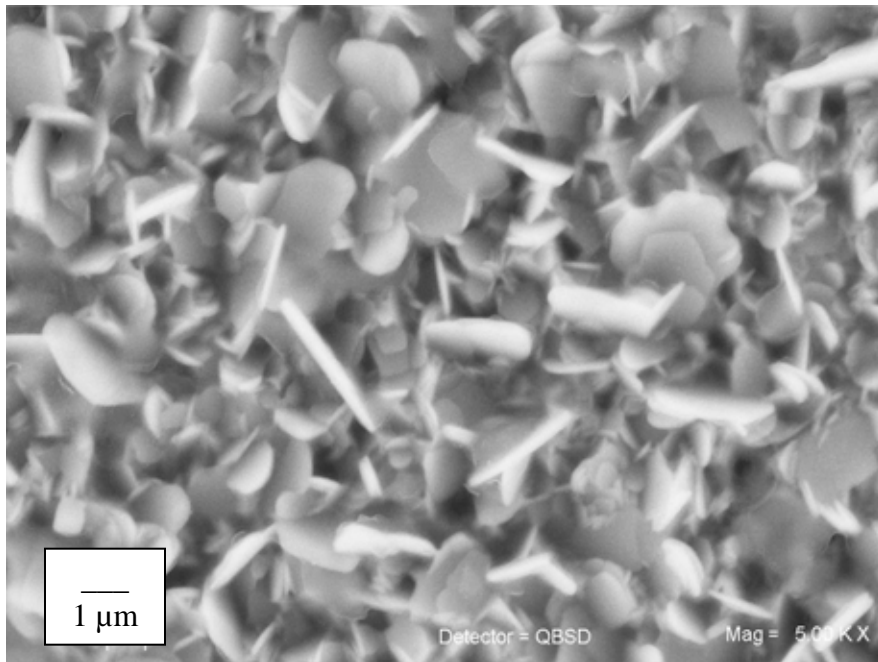


T=950 °C

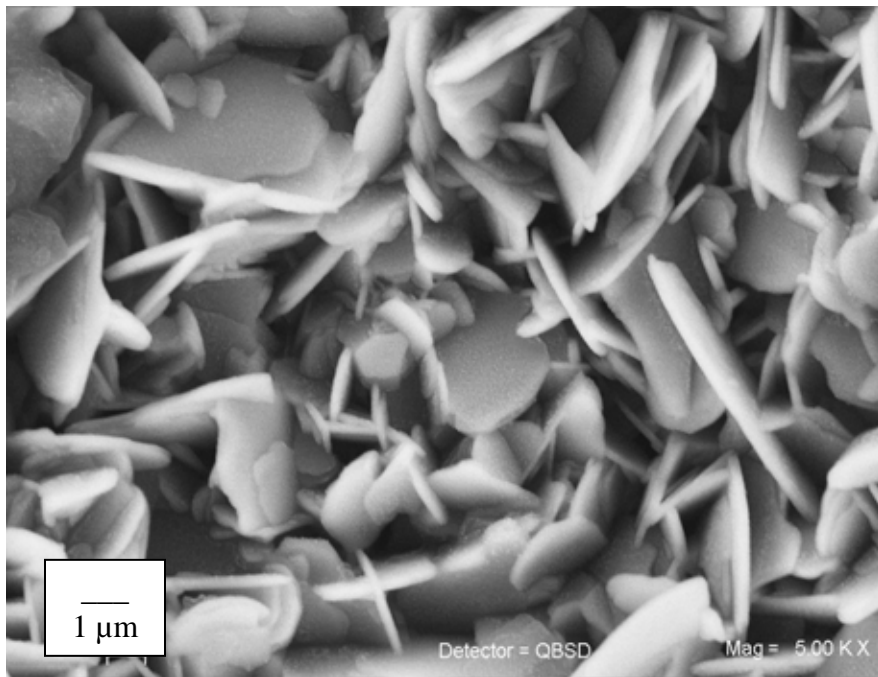


T=1000 °C

Figura 49. Imágenes de SEM para Eu=1.0 a 950 y 1000 °C.



T=1050 °C



T=1100 °C

Figura 50. Imágenes de SEM para Eu=1.0 a 1050 y 1100 °C.

Cuando se añadió  $\text{Eu}^{3+}$  la morfología y la textura no cambian, pero el tamaño de partícula varió como se muestra en las Figuras 38-51 y en la Tabla 7.

$\text{Eu}^{3+}$ (x)	Diámetro promedio de partícula ( $\mu\text{m}$ )			
	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
0	0.3	0.6	0.8	1.0
0.2	0.35	0.5	0.6	1.2
0.4	0.3	0.65	0.7	1.0
0.6	0.2	0.65	1.25	1.7
0.8	0.3	0.75	1.65	2.5
1.0	0.35	0.5	2.1	3.6

Tabla 8. Diámetros de partícula promedios para las soluciones sólidas obtenidas en función de la temperatura.

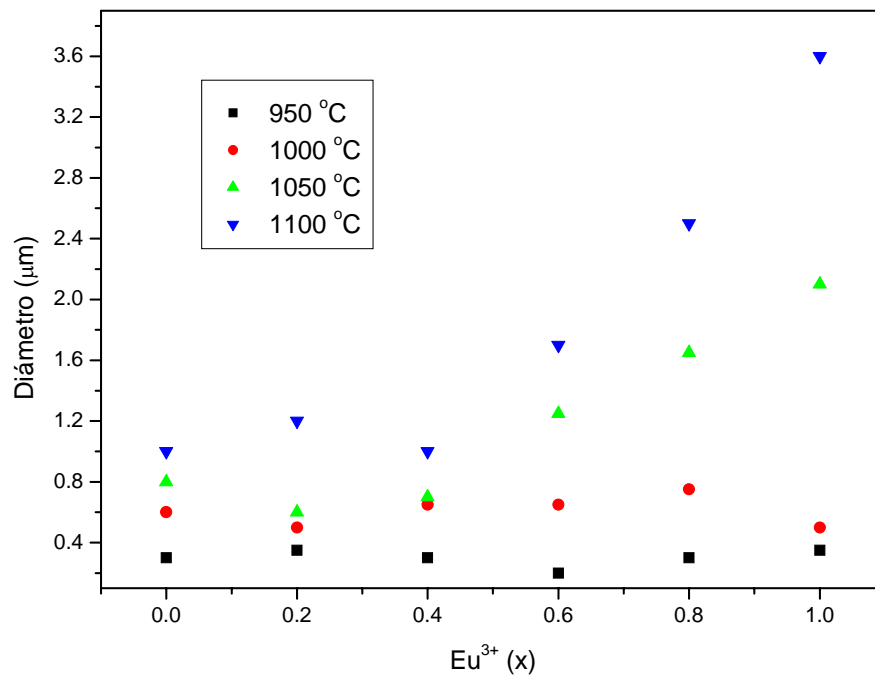


Figura 51. Variación de los tamaños de partícula en función de la temperatura.

El europio juega un papel importante en la temperatura de sinterización, en el compuesto puro ( $\text{Eu}=0$ ) al alcanzar los 1100 °C se observan en la superficie regiones de material

fundido, lo que no se vuelve a presentar en ninguna de las soluciones sólidas, esto también se corrobora al aumentar la temperatura a la cual se obtiene la máxima densidad en las pastillas.

## 6. Conclusiones

Las conclusiones que arroja la presente tesis son las siguientes:

- Se obtuvieron las soluciones sólidas de  $\text{PbBi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  y se determinó el límite de solubilidad ( $0 \leq x \leq 1.0$ ).
- La densidad de los materiales obtenidos fue más exacta con respecto a la reportada por estado sólido por otros autores.
- La concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  no modifica significativamente la temperatura de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica.
- El europio sustituye principalmente al bismuto en las perovskitas.
- El  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  es una buena matriz para el  $\text{Eu}^{3+}$ , debido a que no presenta emisiones en el intervalo de longitudes de onda .
- Las condiciones óptimas de prensado de las pastillas son a una presión de 60 Bar y 10 segundos, pues se obtuvo la máxima densidad del material.
- La temperatura óptima de sinterización varía en función de la concentración de x, debido a que el  $\text{Eu}^{3+}$  incrementa la temperatura de síntesis.
- Los granos de los compuestos estudiados presentan estructura de tipo laminar lisa; en la superficie de las pastillas el tamaño de grano aumenta en función de la temperatura y la concentración de europio.

## 7. Bibliografía

- 1.-Fernández, José F. *Introducción a la Electrocerámica*. Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de la Telecomunicaciones. Madrid, España. 2003.
- 2.- A. Lisin'ska-Czekaj, D. Czekaja, Z. Surowiak, J. Ilczuk, J. Plewa, A.V. Leyderman, E.S. Gagarina, A.T. Shuvaev, E.G. Fesenko *Synthesis and dielectric properties of  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$  ceramic ferroelectrics with  $m=1.5$* . Journal of the European Ceramic Society.....
- 3.-Osada, Minoru. *Cation Distribution and Structural Instability in  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$* . Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, 5572-5575. 2001.
- 4.-West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons. 1984
- 5.-R.E. Newnham, R.W. Wolfe & J.F. Dorian. *Structural Basis of Ferroelectricity in the Bismuth Titanate Family*. Mat. Res. Bull. Vol. 6, 1029-1040. 1971.
- 6.-M.S. Haluska & S.T. Mixture. *Crystal Structure refinements of the three-layer Aurivillius ceramics*. Journal of Solid State Chemistry, 177. 1965-1975. 2004.
- 7.-Thomas Rentschler. *Substitution of Lead into the Bismuth oxide layers of the  $n=2$  and  $n=3$  Aurivillius Phases*. Materials Research Bulletin, Vol. 32, No. 3, pp. 351-369. 1997.
- 8.-Subbarao, E. C. *Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure*. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 45, No. 4. 166-169, 1962.
- 9.- Ph. Boullay, G. Trolliard & D. Mercurio. *Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds. I The Structural Model*. Journal of Solid State Chemistry 164, 252-260. 2002.
- 10.- Ismunandar, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Q. Zhou, B.j. Kennedy, Y. Kubota & K. Kato. *Structural studies of five layer Aurivillius oxides:  $A_2Bi_4Ti_5O_{18}$  ( $A= Ca, Sr, Ba$  and  $Pb$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 177. 4188-4196, 2004.
- 11.- P. Durán-Martín, B. Jiménez, P. Millán & A. Castro. *Preparation, structural characterization and ferroelectric properties of compensated Te-doped  $n=2$  Aurivillius oxides ceramics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 61, 1423-1431. 2000.
- 12.- C.H. Hervoches & P. Lightfoot. *Cation Disorder in Three-Layer Aurivillius Phases: Structural Studies of  $Bi_{2-x}Sr_{2+x}Ti_{1-x}Nb_{2+x}O_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ ) and  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$  ( $x=1$  and  $2$ )*. Journal of Solid State Chemistry 153, 66-73, 2000.



- 13.-J. Tellier, Ph. Boullay, M. Manier & D. Mercurio. *A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* . Journal of Solid State Chemistry 177, 1829-1837. 2004.
- 14.-R.W. Wolfe, & R.E. Newnham. *Rare Earth Bismuth Titanates*. J. Electrochem. Society. Vol. 116, No. 6. 832-835. 1969.
- 15.-In-Sook, Yi. *Electrical Anisotropies in Layer-Structured Bismuth Titanate Single Crystals*. Materials Research Bulletin, Vol. 32, No. 10, pp. 1349-1357. 1997.
- 16.- Phillip Lightfoot, Alan Snedden, Susan M. Blake & Kevin S. Knight. *Contrasting structural behavior in the Aurivillius Phase Ferroelectrics  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$* . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 755, 2003.
- 17.- Seiji Kojima, Ryo Imaziumi, Shinichi Hamazaki & Masaaki Takashige. *Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 5559-5564. 1994.
- 18.- Brendan J. Kennedy, Yoshiki Kubota, Brett A. Hunter, Ismunandar & Kenichi Kato. *Structural phase transitions in the layered bismuth oxide  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* . Solid State Communications 126, 653-658. 2003.
- 19.- Charles, H. Hervoches, Alan Sneed, Richard Riggs, Susan H. Kilcoyne, Pascal Manuel & Philip Lightfoot. *Structural Behavior of the Four-Layer Aurivillius-Phase Ferroelectrics  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$* . Journal of Solid State Chemistry 164, 280-291. 2002.
- 20.- Holly S. Shullman, Martin Testorof, Dragan Damjanovic & Nava Setter. *Microstructure, Electrical Conductivity and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate*. J. Am. Ceram. Soc. 79 [12] 3124-3128. 1996.
- 21.-In-Sook Yi & Masaru Miyayama. *Effects of Niobium Substitution for Titanium on Electrical Properties in Single Crystals of Lead Bismuth Titanate*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, 1321-1324. 1997.
- 22.-Déverin, J.A. *The Dielectric Properties of  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Ceramics*. Ferroelectrics, Vol. 19, 5-7. 1978.
- 23.-Park, Il-Yong, Masayuki Nagai, Tetsuchi Kudo & Masaru Miyayama. *Effect of composition on ferroelectric properties of sol-gel derived lead bismuth titanate ( $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) thin films*. Journal of Materials Science 36, 1261-1269, 2001.
- 24.-M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán & C.Moure. *Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 36, Nums. 2-3, 1997.

- 25.-Giacovazzo, C. *Fundamentals of Crystallography*. IUCr, Oxford University Press, Great Britain, 1994.
- 26.-Young, R.A. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Oxford University Press. G.B. 1993.
- 27.-Llópiz, Julio Y. *Análisis Térmico*. Editorial Pueblo y Educación, 1986.
- 28.-Colthup, Norman B. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press Inc. USA. 1975.
- 29.-Blasse, G. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 1994.
- 30.-Yacobi, B.G. *Cathodeluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Plenum Press, New York, 1990.
- 31.-Brandon, D. *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons, England. 1999.
- 32.- R. D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst. A32, 751. 1976.
- 33.-Anwar Hushur, Jae-Hyeon Ko & Seiji Kojima. *Raman Scattering Study of A- and B-site Substitutions in Ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* . Journal of the Korean Physical Society, Vol. 41, No.5, pp. 763-768. 2002.