



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

**“ESTUDIO DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA
 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.2$ ”**

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

I.Q. FERNANDA ADRIANA CAMACHO ALANÍS

Tutor: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al ***Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México*** por abrirme sus puertas y fortalecer mi formación académica.

Al CONACYT y a la DGEP por su apoyo económico que me brindaron.

A los proyectos DGAPA, PAPIT No. INI03603, CONACYT-SEP-2004-C01-47 y CYDETED PIVIII-13-PROALERTA que hicieron posible este proyecto.

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por su paciencia y su tiempo.

Por último agradezco a todos los investigadores y técnicos que colaboraron en la realización de esta tesis ya que su apoyo fue esencial.

Dr. José Sániger -CCADET

Dr. Gonzalo González-IIM

Dr. Lauro Bucio-Instituto de Física

Dr. José Guzmán-IIM

Dr. Federico González-IIM

Dr. Alejandro Ibarra-IIM

Dr. Roberto Sato-CCADET

Dra. María Antonia Cortés Jácome-IMP

M. en C. José Ocotlán-CCADET

M. en C. Jaime Santoyo-IIM

Q. Leticia Baños-IIM

Rosario Santibáñez

A todos ustedes "Muchas Gracias"

DEDICATORIAS

A la memoria de mi padre....

A mi mamá y a mis hermanas Paola, Susana y Karina

A las maestras Mercedes Llano y Graciela Muller

Al M. en C. Antonio Reyes Chumacero

y a mis amigos:

Homero, Terioska, Fernando, Yeri, Ana, Pili, Brenda, Luis Pablos, Luis Rosas, Alejandro, Federico, Javier, Wendy, Omar Hernández, Omar Delgadillo, Gabriel, Benjamín, Francisco, Jimmy, Rosarito, Beti, Isabel y Marisa.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	i
I.1.1 Materiales ferroeléctricos.....	2
I.1.2 Piezo- y piroelectricidad.....	3
I.2. TITANATO DE BISMUTO Bi₄Ti₃O₁₂.....	5
I.2.1. Estructura.....	5
I.2.2. Propiedades.....	6
I.3. DIFRACCIÓN POR RAYOS X11.....	7
I.3.1. Generalidades.....	7
I.3.2. Características.....	7
I.3.3. Fundamentos.....	7
I.3.4. Espectro Característico.....	8
I.3.5. Ley de Bragg.....	9
I.3.6. Difracción de Rayos X en Materiales Policristalinos.....	10
I.4. REFINAMIENTO RIETVELD12.....	11
I.4.1. Generalidades.....	11
I.5. PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA.....	13
I.5.1. Generalidades.....	13
I.5.2. Clasificación13.....	13
I.5.3. Radiación Electromagnética13.....	13
I.5.4. Espectroscopía Raman14.....	15
I.5.4.1. Técnicas Experimentales de la Espectroscopía Raman.....	15
I.5.5. Luminiscencia15.....	16
I.5.5.1. Luminiscencia extrínseca16.....	16
I.6. ANÁLISIS TÉRMICOS17.....	18
I.6.1. Introducción.....	18
I.6.2. Termogramas y Principales Métodos de Análisis Térmicos.....	18
I.6.3. Análisis Térmico Diferencial.....	19
I.6.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	20
I.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) 18.....	21
I.7.1. Generalidades.....	21
I.7.2. Interacción del Haz de Electrones con la Muestra.....	22
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA.....	25
2.1.1. Método de Coprecipitación.....	25
2.1.2. Síntesis del BiT.....	25
2.2 SOLUCIÓN SÓLIDA Y LÍMITE DE SOLUBILIDAD DEL Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....	26
2.3. REFINAMIENTO RIETVELD.....	26
2.4. DENSIDAD DE POLVOS.....	27
2.5. ANÁLISIS RAMAN, LUMINISCENTE Y CALORIMÉTRICO.....	27
2.5.1. Espectroscopía Raman.....	28
2.5.2. Caracterización por Luminiscencia.....	28
2.5.3 Análisis Calorimétrico.....	28
2.6. SINTERIZACIÓN DE PASTILLAS.....	28
3.1. ANÁLISIS CRISTALOQUÍMICO.....	31
III.1.1. Refinamiento Rietveld.....	36
III.1.2 Formación de una fase secundaria en la solución sólida.....	40
3.2. ANÁLISIS RAMAN.....	42
3.3. LUMINISCENCIA.....	45
3.4. CALORIMETRÍA.....	49

	Índice
3.5. SINTERIZACIÓN.....	53
CONCLUSIONES.....	57
CONCLUSIONES.....	58
REFERENCIAS.....	60
APÉNDICE.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Fig. 1.1. Grupos puntuales que pueden presentar propiedades ferroeléctricas.....</i>	<i>3</i>
<i>Fig. 1.2. Estructura del Bi₄Ti₃O₁₂.....</i>	<i>5</i>
<i>Fig. 1.3. Algunas aplicaciones del Bi₄Ti₃O₁₂.....</i>	<i>6</i>
<i>Fig. 1.4. Descripción general de un equipo de Rayos X.....</i>	<i>7</i>
<i>Fig. 1.5. Dispersión de Rayos X.....</i>	<i>9</i>
<i>Fig. 1.6. Diferentes ecuaciones de ajustes para el Método Rietveld.....</i>	<i>12</i>
<i>Fig. 1.7. Radiaciones electromagnéticas comunes.....</i>	<i>14</i>
<i>Fig. 1.8. Principio de medición en ATD.....</i>	<i>19</i>
<i>El termopar diferencial permite medir la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. En ambos casos la fuente de calentamiento es la misma.....</i>	<i>20</i>
<i>Fig. 1.9. Principio de medición del método CDB.....</i>	<i>20</i>
<i>a) Termómetro de resistencia b) Fuentes individuales de calentamiento.....</i>	<i>20</i>
<i>Fig. 1.10. Columna del MEB y sus componentes.....</i>	<i>21</i>
<i>Fig. 1.11. Generación de electrones en un MEB.....</i>	<i>22</i>
<i>Fig. 1.12. Señales generadas en el MEB, al entrar el haz de electrones en contacto con la muestra.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.1. Diagrama de Flujo para la preparación de BiT.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.1. Comparación entre la densidad teórica y la experimental.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.2 Difractograma del Bi₄Ti₃O₁₂ No. 35-0795.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.3 Comparación de Difractogramas para x=1.0, 1.2, 1.5 y 2.0 en Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.4. Difracción de Rayos X para la serie de la solución sólida Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.5. Sobreposición de las reflexiones de Bragg 200 y 020 en el Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.6. Variación de los parámetros de celda en la solución sólida Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.7. Resultado del refinamiento Rietveld para el Bi_{3.6}Eu_{0.4}Ti₃O₁₂.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.8. Reflexión de Bragg en la posición 29°.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.9. Difractogramas del Bi₄Ti₃O₁₂ Cerac-incorporated a diferentes temperaturas.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3.10. Espectro Raman del Bi₄Ti₃O₁₂.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.12. Variación de los modos vibracionales del Bismuto para la serie Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂ 0<x<1.2.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.14. Espectro de excitación del pico de transición de emisión 5D₀-7F₂ Eu³⁺ a 615 nm..</i>	<i>46</i>

<i>Figura 3.15. Espectro de emisión bajo excitación continua a 525 nm (7F0-5D1).....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.16. Radios de intensidades (a) y vidas medias (b) para la serie de Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.17. Análisis calorimétrico para el Bi₄Ti₃O₁₂.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.18. Efecto del Eu³⁺ en la temperatura de Curie-calentamiento.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.19. Efecto del Eu³⁺ en la temperatura de Curie-enfriamiento.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.20. Variación de la temperatura de Curie (T_c) con la cantidad de Eu³⁺.....</i>	<i>52</i>
<i>detectado por DSC.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.21. Decaimiento de energía con respecto a la concentración de Europio.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.22. Microestructura de la pastilla x=0.05 a 900° C y 5kx.....</i>	<i>55</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla I.1. Índices de confiabilidad.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla I.2. Diferentes regiones espectrales.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla I.3. Métodos de análisis térmicos.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla II.1. Constantes de solubilidad (pks)19.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla II.2. Proceso térmico para el DSC.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla III.1. Radios Iónicos21.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla III.2. Corrimiento de reflexiones para x=0 y 1.2.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla III.3. Reducción de reflexiones</i>	<i>36</i>
<i>Tabla III.4. Posiciones atómicas iniciales8</i>	<i>36</i>
<i>Tabla III.5. Variación de los parámetros de celda para la solución sólida Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla III.6. Resultados del Refinamientos Rietveld para Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂ x<1.0.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla III.7. Corrimientos de los modos vibracionales de las capas y sitios A.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla III.8. Cálculo de energías</i>	<i>52</i>
<i>Tabla III.9. Temperaturas de Sinterización.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla III.10. Porcentaje Densificación de las pastillas a la temperatura de sinterización.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla III.11 Densidad a diferentes temperaturas de la solución sólida Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla III.12. % Densificación de las pastillas a la misma condición de sinterizado.....</i>	<i>56</i>

INTRODUCCIÓN

El Titanato de Bismuto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) es un cerámico con estructura tipo Aurivillius¹ que ha sido muy estudiado en los últimos años por tener grandes posibilidades de sustituir al Titanato de Plomo dopado con Zirconio $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) $x=0.5$, un material ferroeléctrico muy utilizado en la industria de la electrónica. El BiT se caracteriza por ser un material tanto ferroeléctrico como piezoeléctrico y su elevada temperaturas de Curie le permite trabajar en un amplio intervalo de temperatura. Su principal uso es la fabricación de instrumentos como capacitores, transductores piezoeléctricos, sensores o memorias portátiles.

La estructura del BiT está conformada de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y de pseudo perovskitas $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ alternadas en la dirección del eje cristalográfico c . La simetría del BiT está aún en discusión, aunque el último estudio lo clasifica con una simetría monoclinica². Su temperatura de Curie³ está alrededor de los 675 °C y su transformación de ferro a paraeléctrico es reversible. La simetría que presenta por arriba de la temperatura de Curie es tetragonal con grupo espacial⁴ $I4/mmm$ y parámetros de celda $a=5.43$ y $c=32.8$ Å.

Por otra parte, cabe mencionar que se han estudiado soluciones sólidas de este compuesto usando diferentes cationes o dopantes con el fin de modificar sus propiedades y ver el efecto que tienen éstos en su estructura. Algunos de estos dopantes pertenecen a las tierras raras. Las principales tierras raras que se han utilizado son La y Nd^{5, 6}, las cuales han tenido un efecto importante en sus propiedades eléctricas y en la estructura del BiT. Es por ello que se sigue buscando otros elementos de la misma familia para encontrar cambios similares o mayores que le concedan nuevas propiedades.

Por lo tanto, esta tesis tiene como objetivo el estudio de la solución sólida de $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $0 \leq x \leq 1.2$ con el fin de observar cambios estructurales y su efecto en las propiedades ferroeléctricas. Este estudio incluye la cristalografía de la solución sólida, la espectroscopia Raman y la luminiscencia, el análisis térmico diferencial de barrido, y el estudio de la microestructura de la solución sólida.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. El primer capítulo abarca los fundamentos teóricos, el segundo describe el desarrollo experimental y posteriormente se muestran el análisis de los resultados así como las conclusiones.

La intención del primer capítulo es presentar los aspectos más importantes relacionados con el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, así como los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas para caracterizar a la solución sólida, empezando con la difracción de Rayos X y el refinamiento Rietveld, posteriormente se describen los aspectos importantes de la espectroscopia Raman, la luminiscencia, la calorimetría y la microscopía electrónica.

En el segundo capítulo se especifica el método de preparación de los polvos y las condiciones de cada una de las técnicas; además de describir las características de los equipos utilizados durante los experimentos.

El tercer capítulo muestra los resultados obtenidos de la caracterización de la solución sólida y el análisis de cada uno de estos. Finalmente el último capítulo se hace una conclusión de la aportación de este trabajo.

Es importante mencionar que el trabajo de esta tesis da pie a futuras investigaciones para conocer la respuesta eléctrica de la solución sólida, comprender mejor la cristalografía y proponer el estudio del efecto de otros dopantes, formando otras soluciones sólidas de BiT.

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I.1. FERROELECTRICIDAD⁷

I.1.1 Materiales ferroeléctricos.

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por su elevada permitividad y por su capacidad de sostener la polaridad eléctrica residual al aplicarle un campo eléctrico. Como ejemplos de materiales ferroeléctricos se pueden nombrar al BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, PZT. Todos estos compuestos tienen la característica de tener un catión en su estructura, como el Ti^{4+} en el BaTiO_3 , que pueda desplazarse significativamente de su posición original al aplicarle una diferencia de potencial. Este desplazamiento eleva tanto al valor de la constante dieléctrica como al número de dipolos.

Para entender mejor este efecto pondremos de ejemplo al BaTiO_3 con estructura perovskita. Al aplicar un campo eléctrico, los octaedros individuales del TiO_6 se polarizan y los dipolos individuales se alinean. Cuando todos los dipolos están alineados, se alcanza la condición de polarización saturada. Según sea la alineación de los dipolos se producen diferentes dominios de tamaño variable, los cuales tendrán una dirección determinada. Si existiera un solo dominio, la polarización de estos tendría una dirección cristalográfica común. Por lo tanto, la polarización neta de un material ferroeléctrico es el vector resultante de la suma de las polarizaciones de los dominios individuales.

Normalmente el estado ferroeléctrico se presenta a bajas temperaturas, debido a que el incremento del movimiento por efecto térmico es suficiente para romper los dominios. La temperatura a la cual se produce este rompimiento se le conoce como temperatura de Curie T_c . Alrededor de la temperatura T_c pasa de ser un material ferroeléctrico a un material paraeléctrico. La temperatura de Curie³ del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ está alrededor de los 675°C y la transformación de ferroeléctrico a paraeléctrico es reversible.

Por otra parte, para que un cristal presente una polarización espontánea y sea ferroeléctrico debe cumplir una restricción: el cristal no debe ser centrosimétrico. Como se muestra en la figura 1.1, de los 32 grupos puntuales observamos que sólo 21 grupos cumplen esta restricción. Por lo tanto, la simetría de la estructura del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no es centrosimétrica cuando está por debajo de la temperatura de Curie y cuando se encuentra por arriba de esta su estructura se transforma en una centrosimétrica.

Sistema cristalográfico	Grupos con centro de simetría	Grupos sin centro de simetría						Ejes ópticos	
		Polares			No polares				
Triclínico	1	1			ninguno			Biaxial	
Monoclínico	2/m	2			ninguno				
Ortorrómb.	m/m	mm2			222				
Tetragonal	4/m	4/mmm	4	4mm	4	42m	422	Uniaxial	
Trigonal	3	3m	3	3m	32				
Hexagonal	6/m	6/mmm	6	6mm	6	6m2	622		
Cúbico	m3	m3m	Ninguno			23	43m	432	isótropo
	11 grupos	10 grupos piroeléctricos			11 grupos piezoeléctricos (no piroeléctricos)				

Fig. 1.1. Grupos puntuales que pueden presentar propiedades ferroeléctricas

Otro aspecto importante es que existen dos propiedades que se derivan del efecto ferroeléctrico: la piezoelectricidad y la piroelectricidad. Antes de explicar cada una de ellas es importante remarcar que por definición un material piroeléctrico y piezoeléctrico es además ferroeléctrico. Sin embargo no todos los materiales piezoeléctricos son piroeléctricos, y viceversa. El $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es un material piezoeléctrico que presenta propiedades ferroeléctricas.

Para concluir esta sección hablaremos de las aplicaciones comerciales de los ferroeléctricos. La principal aplicación comercial de estos materiales es la fabricación de capacitores. Debido a que los ferroeléctricos tienen una alta permitividad o constante dieléctrica ϵ , se utilizan en la construcción de enormes capacitores. Los principales materiales comerciales son el BaTiO_3 y el PZT. Otro importante uso de ciertos ferroeléctricos, los cuales no dependen directamente de la ferroelectricidad, es en los termistores. Los termistores son fabricados de ciertos materiales como el BaTiO_3 que presentan un incremento a la resistividad cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de Curie T_c . La explicación de este fenómeno aun no está completamente esclarecida. Los termistores son usados como fusibles o protectores de equipos, trabajando de la siguiente forma: cuando una corriente pasa a través del material, éste se calienta y la resistividad se incrementa drásticamente; consecuentemente la corriente deja de pasar a través del material.

I.1.2 Piezo- y piroelectricidad.

Los piezoeléctricos son una subclase de dieléctricos, los cuales desarrollan una carga eléctrica cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos e , inversamente, generan un esfuerzo mecánico al aplicarles un campo eléctrico. La piezoelectricidad depende de la estructura cristalina del material y de la dirección del esfuerzo aplicado. Por ejemplo, el cuarzo se polariza cuando está sujeto a un esfuerzo de compresión en la dirección [100] pero no en la dirección [001]. La polarización, P , y el esfuerzo, σ , están relacionadas al coeficiente piezoeléctrico, d , por la ecuación:

$$P = d\sigma \dots\dots\dots \text{Ec. 1.1}$$

Muchos cristales que contienen sitios tetraédricos son piezoeléctricos, como el ZnO o el ZnS , debido a que la aplicación de un esfuerzo distorsiona a los tetraedros. Uno de los más importantes piezoeléctricos es el $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), el cual es una solución sólida entre el PbZrO_3 y el PbTiO_3 cuya composición a la cual presenta una mejor respuesta piezoeléctrica es en $x=0.5$. Es importante mencionar que debido a la toxicidad del plomo, actualmente se está buscando otros materiales que puedan sustituirlo. Al parecer el BiT es un buen candidato, de ahí el interés por conocer mejor su comportamiento. Los cristales piezoeléctricos han sido utilizados por mucho tiempo como transductores para convertir la energía mecánica en eléctrica y viceversa. Las aplicaciones son diversas. Por citar algunos ejemplos tenemos: micrófonos, audífonos, altavoces, y encendedores.

Por otra parte, los cristales piroeléctricos, al igual que los piezoeléctricos, no son centrosimétricos y muestran una polarización espontánea neta, P_s . Sin embargo, la dirección de la polarización P_s no puede regresar a su estado original por un campo eléctrico aplicado. Esta polarización P_s depende de la temperatura:

$$dP_s = \pi * dT \dots\dots\dots Ec. 1.2$$

donde π es el coeficiente piroeléctrico. El efecto que se observa es la expansión térmica. El efecto piroeléctrico en un cristal no se detecta a temperatura constante, se necesita calentarlo para que cambie de polaridad. La principal aplicación de los materiales piroeléctricos es como detector de radiación infrarroja.

I.2. TITANATO DE BISMUTO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

1.2.1. Estructura

La estructura del Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) está compuesta por capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ alternadas con tres unidades de pseudo-perovskitas $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ a lo largo del eje c . La fórmula química general es $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$. En las unidades $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, los iones Ti^{4+} están rodeados por oxígenos que forman octaedros y los iones Bi^{3+} ocupan sitios dodecaédricos. Este compuesto pertenece a la familia que reportó por primera vez Aurivillius en 1950¹. La figura 1.2 muestra la estructura del BiT, esta figura indica donde se localizan las capas y la pseudo-perovskita.

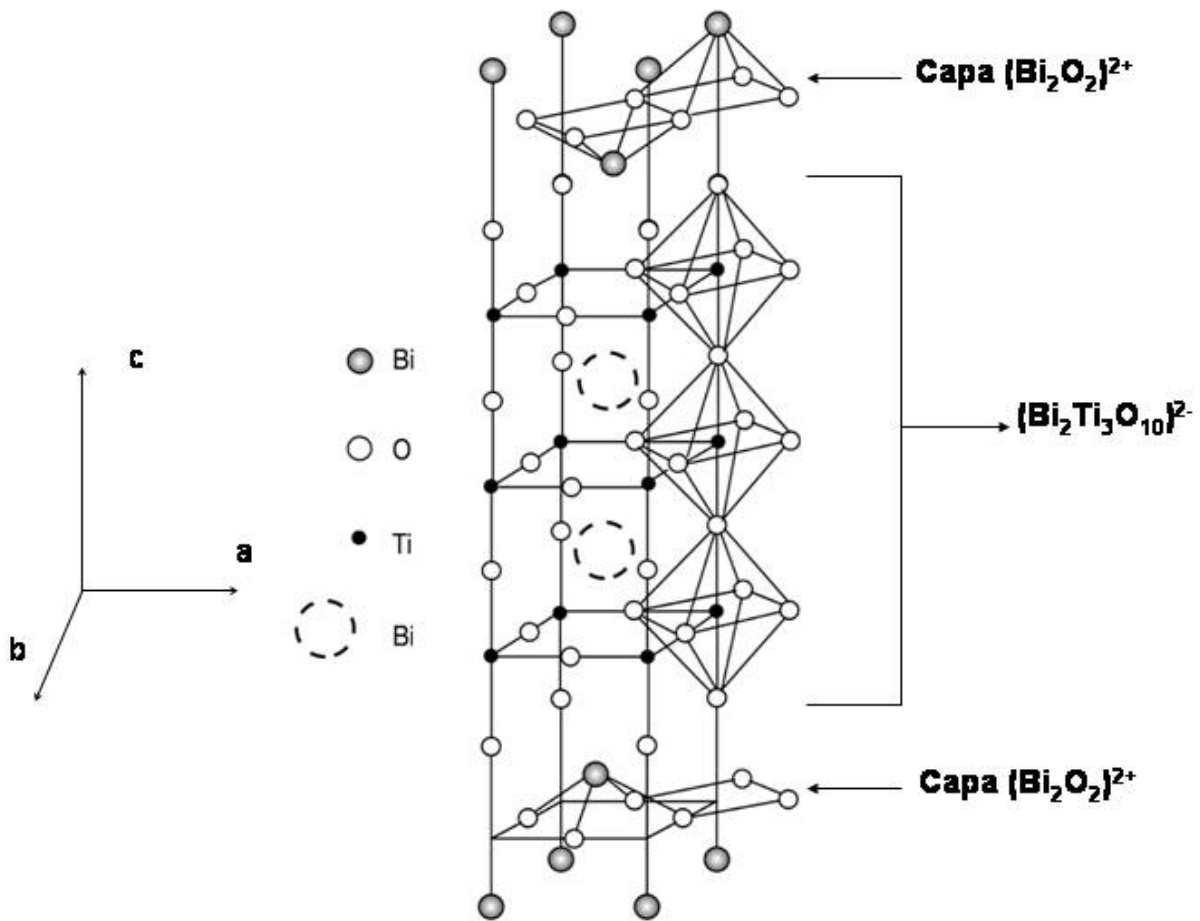


Fig. 1.2. Estructura del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Los detalles de la estructura cristalográfica fueron por primera vez reportados por Dorrian, et. al.⁸. En este artículo determinan la estructura del BiT utilizando la difracción de electrones y neutrones proponiendo una simetría ortorrómbica con grupo espacial B2cb y parámetros de celda $a=5.448 \text{ \AA}$, $b=5.411 \text{ \AA}$ y $c=32.83 \text{ \AA}$. Posteriormente, en un trabajo de Rae et. al.⁹ redefinen esta estructura a una simetría monoclinica con grupo espacial B1a1, en vez de B2cb; los parámetros de celda reportados en este artículo son: $a=5.450 \text{ \AA}$, $b=5.4059 \text{ \AA}$, $c=32.832 \text{ \AA}$ y $\beta=90^\circ$.

Nueve años después del trabajo de Rae et al., Hervoches et. al.¹⁰ realizan otro nuevo estudio donde concluyen y enfatizan que la simetría del BiT es ortorrómbica, con grupo espacial B2cb. El último trabajo sobre este tema es el trabajo de Yong-II Kim et. al.² quienes compararon los factores

de error R de los refinamientos Rietveld utilizando tanto el modelo ortorrómbico como el modelo monoclinico. Concluyen que la simetría del BiT es monoclinica haciendo hincapié en la dificultad de detectar diferencias evidentes entre el modelo monoclinico y el ortorrómbico. En este trabajo se utilizó la difracción de neutrones y los parámetros de celda que se obtuvieron fueron $a=5.4475 \text{ \AA}$, $b=5.4082 \text{ \AA}$, $c=32.8066 \text{ \AA}$ y $\beta=90$.

En nuestro estudio se utilizó el modelo ortorrómbico propuesto en el artículo de Dorrian⁸ et. al debido a que fue el modelo que mejor se ajustó en el Refinamiento Rietveld.

1.2.2. Propiedades

El $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es un material ferroeléctrico con una temperatura de Curie alrededor de los 675°C . A esta temperatura presenta un cambio estructural de monoclinico a tetragonal⁴. En polvo es de color amarillo pardo, con una densidad teórica de 8.04 g/cm^3 . Su peso molecular es de 1171.53 g/mol .

Este material es un buen candidato para la fabricación de memorias² RAM (random access memory), actuadores, sensores infrarrojos, moduladores integrales ópticos, acelerómetros y capacitores. Algunos de estas aplicaciones se pueden observar en la figura 1.3.

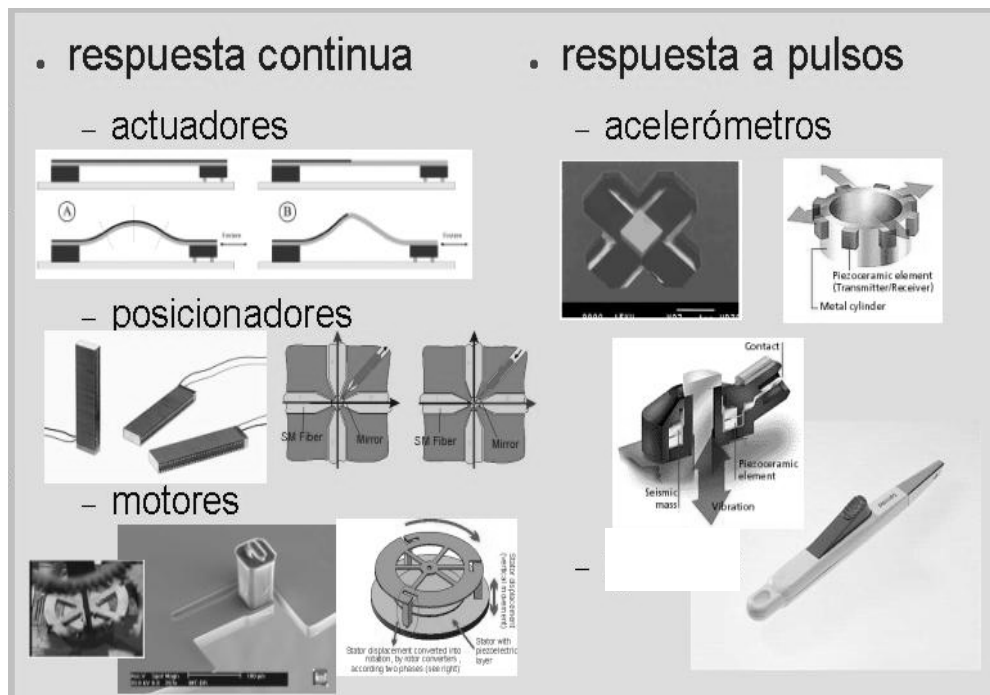


Fig. 1.3. Algunas aplicaciones del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

I.3. DIFRACCIÓN POR RAYOS X¹¹

I.3.1. Generalidades

En 1895 fueron descubiertos los Rayos X por el físico alemán Röntgen. Su nombre se debe a que en aquella época la naturaleza de los Rayos X era desconocida. Posteriormente se supo que los Rayos X se encuentran dentro del espectro electromagnético a una longitud de onda aproximadamente de 10^{-10} m.

La idea de difractar los Rayos X en sistemas cristalinos surgió en 1912 con el físico alemán von Laue. Él supuso que la difracción de los Rayos X podría ser observada debido a que la longitud de onda de los Rayos X era del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en los cristales. Este hecho se confirmó con la difracción del cristal de Sulfato de Cobre.

I.3.2. Características

Los Rayos X se producen cuando un haz de electrones, acelerados por un alto voltaje, se impacta con una placa metálica (ánodo) que provoca la desaceleración de estos. El resultado es la producción de un espectro continuo de Rayos X conocido como radiación blanca. La mayoría de los electrones pierden su energía a través de múltiples eventos y no en una sola colisión, desafortunadamente la mayor parte de esta energía se pierde como calor y sólo el 1% se transforma en Rayos X.

Los equipos de difracción de Rayos X están constituidos por un ánodo y un cátodo y pueden clasificarse en dos categorías: los tubos de filamento y los tubos de gas. Se llaman tubos de filamento cuando la fuente de electrones se produce con un filamento incandescente y se llaman tubos de gas cuando los electrones se producen por la ionización de un gas. Actualmente solo se utilizan los tubos de filamento. Las partes fundamentales de un equipo de Rayos X se muestran en la siguiente figura:

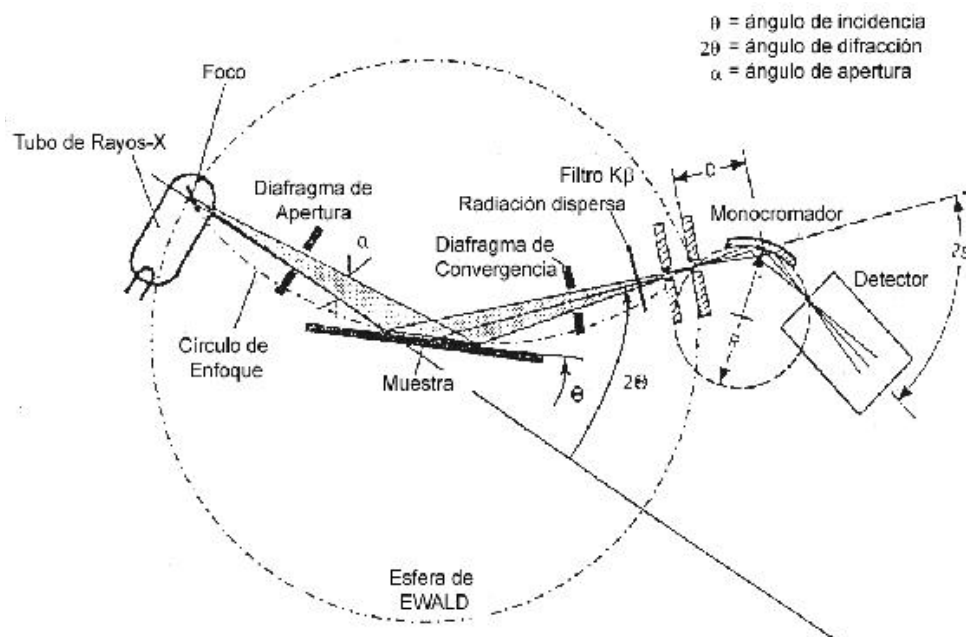


Fig. 1.4. Descripción general de un equipo de Rayos X

I.3.3. Fundamentos

Si suponemos que toda la energía de un electrón se transforma en radiación, la energía de Rayos X será:

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = eV \dots\dots\dots \text{Ec. 1.2}$$

h = constante de Planck

ν_{\max} = frecuencia del fotón

e = carga del electrón

V = potencial de aceleración, Volts

Sustituyendo la frecuencia en términos de longitud de onda se obtiene:

$$h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eV \dots\dots\dots \text{Ec. 1.3}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12398}{V} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.4}$$

λ_{\min} = longitud de onda (Å)

Esta última ecuación muestra que hay un valor mínimo para la longitud de onda de Rayos X que puede obtenerse por este proceso el cual es una función del voltaje de aceleración de los electrones.

La intensidad total de Rayos X generada por segundo a través de este método se puede calcular por la siguiente ecuación que es proporcional a las áreas bajo las curvas:

$$I_w = AiZV^n \dots\dots\dots \text{Ec. 1.5}$$

A = constante de proporcionalidad

i = corriente eléctrica

Z = número atómico de la placa metálica

V = potencial de aceleración

n = constante con valor aproximado de 2

1.3.4. Espectro Característico

Cuando los electrones se impactan con la placa metálica, aparece superpuesto sobre la curva de radiación blanca un segundo espectro discontinuo y con líneas bien formadas. Este segundo espectro se llama espectro característico debido a que sus picos se encuentran definidos precisamente por las longitudes de onda, los cuales dependen del material que constituye la placa. Los electrones, con una energía similar a la del potencial aplicado, son capaces de ionizar los átomos de la placa expulsando un electrón de las capas más internas. Cuando esto pasa, otro electrón de un nivel de más alta energía puede ocupar la vacancia generada, y como el nuevo nivel tiene una energía más baja, emite la diferencia de energía como un fotón característico de Rayos X, cuya longitud de onda depende de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados.

Las líneas características de este tipo de espectro se llaman K, L y M y corresponden a las transiciones de los orbitales de más alta energía correspondientes a los números cuánticos $n = 1, 2$

y 3. Cuando los dos orbitales involucrados en la transición son adyacentes la línea característica se llama α pero si están separadas por alguna capa la línea característica se llama β .

La frecuencia de la línea característica correspondiente a una transición dada está relacionada al número atómico del elemento, Z , por la ley de Moseley:

$$\nu = C(Z - \sigma)^2 \dots\dots\dots \text{Ec. 1.6}$$

C = constante que depende de la energía involucrada en la transición

σ =interacción entre los electrones.

Las frecuencias características son mayores mientras mayores sean los números atómicos del elemento. Puede encontrarse en las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X una lista completa de las líneas características de los elementos usados en los estudios de difracción de Rayos X.

Las líneas más usadas son las de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ y las de $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$.

I.3.5. Ley de Bragg

W. L. Bragg en 1912 descubrió un método simple para obtener las condiciones de difracción; en este método se supone un arreglo por capas de cierta distancia interplanar d , en el cual se incide los Rayos X a un ángulo θ . El haz difractado se muestra en la figura 1.5.:

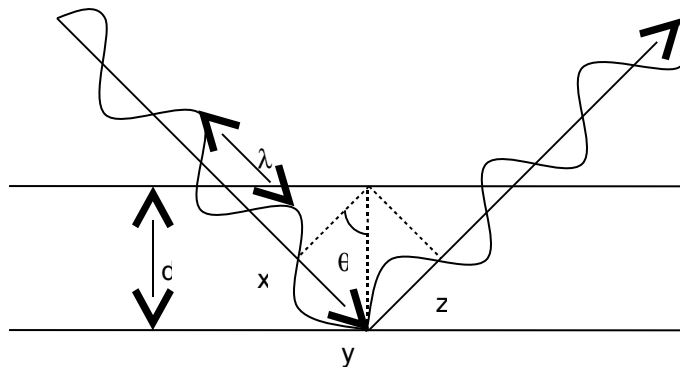


Fig. 1.5. Difracción de Rayos X

La distancia xy que es igual a la distancia yz puede escribirse como:

$$\overline{xy} = d \sin \theta = \overline{yz} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.7}$$

La longitud de onda λ es la longitud entre cresta y cresta, en términos de xyz debe ser igual a la suma de las distancias xy , yz :

$$n\lambda = \overline{xy} + \overline{yz} = \overline{xyz} \dots\dots \text{Ec. 1.8}$$

además;

$$\overline{xy} + \overline{yz} = 2d \sin \theta \dots\dots \text{Ec. 1.9}$$

por lo tanto;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots \text{Ec. 1.10}$$

Esta última ecuación se conoce como ley de Bragg.

I.3.6. Difracción de Rayos X en Materiales Policristalinos

La difracción de Rayos de X de la solución sólida del $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $0 < x < 1.2$ se realizó utilizando los polvos sintetizados es decir sobre un material policristalino, que idealmente es la unión de un gran número de cristales orientados aleatoriamente. Si la orientación de un cristal no es perfectamente aleatoria; el modelo ideal obtenido no será isotrópico. Para evitar esto, la muestra puede ser rotada para que cada cristalito adopte diferentes orientaciones durante la recolección de los datos, generando una difracción más homogénea. El resultado es equivalente a tener una muestra con cristales orientados aleatoriamente. En la difracción de estos polvos, se optó por rotar el portamuestras durante la difracción para evitar alguna orientación preferencial.

I.4. REFINAMIENTO RIETVELD¹²

I.4.1. Generalidades

Normalmente, la mayoría de las reflexiones contribuyen a la intensidad de la *i*-ésima etapa observada, en cualquier punto arbitrario *i* del patrón. Las intensidades calculadas se determinan a partir del factor de estructura del modelo con la suma de las contribuciones de la reflexión y sus vecinas, más la intensidad de fondo. En estas circunstancias el perfil calculado se define como:

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k)_k P_k A \quad \dots\dots\dots Ec. I.11$$

$b(2\theta_i)$ es la intensidad del fondo

s es el factor de escala

K representa los índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg

L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad

Φ es la función que describe la forma de los contribuyentes del perfil

P_K es una función de orientación preferida

A es un factor de absorción que depende de la geometría del instrumento

F_k es el factor de estructura para la reflexión de Bragg con índices hkl

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-B_j) \quad \dots\dots\dots Ec. I.12$$

N_j es el multiplicador del factor de ocupación del *j*-ésimo átomo

f_j es el factor de dispersión atómica

B_j es el factor de temperatura

El procedimiento de minimización conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran las derivadas de todas las intensidades calculadas con respecto a cada parámetro ajustable. Así el proceso constituye la creación e inversión de una matriz M , donde M es el número de parámetros que deben ser refinados.

El refinamiento Rietveld ajustará los parámetros de alguna forma hasta que el residuo sea mínimo. Esto significa que el mejor ajuste obtenido dependerá de la exactitud del modelo y de si se ha encontrado un mínimo global y no local. Por ello, es necesario tener varios criterios de ajuste para hacer esos juicios. Para este fin los usuarios del Método Rietveld han copiado y adaptado a sus necesidades los índices de confiabilidad usados por los cristalógrafos en la técnica de monocristal, desarrollando varios índices R que ahora son de uso común, ver tabla I.1.

Tabla I.1. Índices de confiabilidad

Expresión	Nombre
$R_F = \frac{\sum (I_k('obs'))^{1/2} - (I_k('calc'))^{1/2} }{\sum (I_k('obs'))^{1/2}}$	Factor R-del factor de estructura
$R_B = \frac{\sum I_k('obs') - I_k('calc') }{\sum I_k('obs')}$	Factor R-de Bragg
$R_p = \frac{\sum y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc} }{\sum y(2\theta_i)_{obs}}$	Factor R-del patrón
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc})^2}{\sum w_i (y(2\theta_i)_{obs})^2} \right\}^{1/2}$	Factor R-patrón pesado
$R_e = \left\{ \frac{(N - M)}{\sum w_i y(2\theta_i)_{obs}} \right\}^{1/2}$	Factor R-esperado
$S = \left\{ \frac{\Delta}{(N - M)} \right\}^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$	Factor de Bondad del Ajuste

Desde el punto de vista matemático, R_{wp} es el índice de confiabilidad más significativo ya que contiene en el numerador la cantidad minimizada durante el proceso de ajuste por mínimos cuadrados. Por esta razón también es el que refleja el progreso del refinamiento. En general se acepta valores por debajo de 10 en un buen refinamiento.

Para precisión en el ajuste del contorno de los máximos de difracción, se debe conocer la distribución angular de $Y(2\theta)$ en torno a $2\theta_0$. En general, esta distribución es de forma complicada y varía mucho con el ángulo de dispersión 2θ . No puede determinarse o calcularse directamente. Las siguientes funciones son las que se han utilizado para representar la forma de las reflexiones en la mayoría de los programas de análisis.

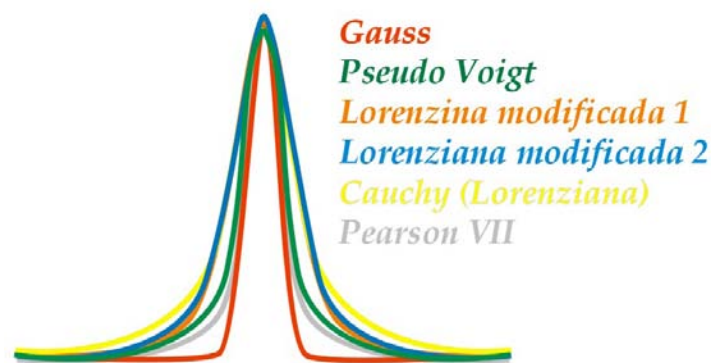


Fig. 1.6. Diferentes ecuaciones de ajustes para el Método Rietveld

I.5. PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA

I.5.1. Generalidades

La espectroscopia molecular es el estudio de la absorción y emisión de la radiación electromagnética producida por las moléculas de un determinado compuesto. Experimentalmente se observa la cantidad de radiación emitida o absorbida por una muestra en una determinada longitud de onda o frecuencia. Esto permite entender la naturaleza de los cambios moleculares que son responsables de la radiación emitida o absorbida; y con ello obtener el arreglo electrónico, el tamaño, la forma y flexibilidad de una molécula. Por lo tanto, la espectroscopia molecular es una herramienta muy poderosa para estudiar una gran variedad de estructuras moleculares.

Los métodos experimentales de la espectroscopia comenzaron en la región más accesible del espectro electromagnético: la región visible. En 1665 Newton comenzó sus famosos experimentos de la descomposición de la luz blanca usando un prisma triangular de vidrio. Sin embargo, no fue hasta 1860 en que Bunsen y Kirchhoff comenzaron el desarrollo del prisma espectroscópico como instrumento analítico. Años después se inició la relación entre la espectroscopia experimental con la teórica. De hecho, la mecánica cuántica es una materia teórica relacionada a muchos aspectos de la espectroscopia; por lo que el estudio de la espectroscopia no se debe tratar de forma separada de la mecánica cuántica.

I.5.2. Clasificación¹³

Los espectros moleculares pueden ser divididos de acuerdo al tipo de energía que es usada para alterar los procesos de emisión y absorción. En general se puede manejar tres tipos de espectros:

Espectros Rotacionales: Debido a cambios en la energía rotacional de una molécula.

Espectros Vibracionales: Debido a cambios en la energía vibracional de una molécula.

Espectros Electrónicos: Debido a los cambios de la energía de una molécula producida por diferentes arreglos electrónicos.

Por otra parte, la espectroscopia también se puede dividir por el tipo de instrumentación utilizada.

Espectroscopia de Microondas: Detecta espectros moleculares de rotación.

Espectroscopia de Infrarrojo: Detecta espectros moleculares de vibración.

Espectroscopia Visible y Ultravioleta (Luminiscencia): Detecta espectros electrónicos.

Espectroscopia Raman: Detecta espectros vibracionales. Usa un espectroscopio en el infrarrojo, en el visible o en el ultravioleta.

Además de estos tipos de espectroscopia mencionadas, existen dos técnicas más que juegan un papel similar en la química. Estas son la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la Espectroscopia de Resonancia Spin Electrón (RSE). A diferencia de las anteriores técnicas, RMN y RSE estudian los niveles de energía de la acción de un campo magnético en las moléculas de una muestra.

I.5.3. Radiación Electromagnética¹³

La radiación electromagnética es una forma de transmisión de energía en la que los campos eléctricos y magnéticos se propagan por ondas a través del espacio vacío. Una onda es una perturbación que transmite energía a través de un medio. La longitud de onda λ es una característica importante en una onda, así como la frecuencia ν que es el número de perturbaciones que se producen por unidad de tiempo. El producto de la frecuencia y de la longitud de onda indica la velocidad de la onda.

En una onda electromagnética la componente de la radiación asociada con el campo magnético se encuentra en un plano perpendicular al de la componente del campo eléctrico. Para una onda dada, las longitudes de onda, frecuencias y amplitudes de los campos eléctrico y magnético son idénticas.

Una característica de la radiación electromagnética es la velocidad constante en el vacío con valor de $2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ conocida como velocidad de la luz c .

$$c = \nu * \lambda \dots\dots\dots \text{Ec. 1.13}$$

En la figura 1.7 indica el intervalo de posibles longitudes de onda y frecuencias para algunos tipos de radiación electromagnética comunes:

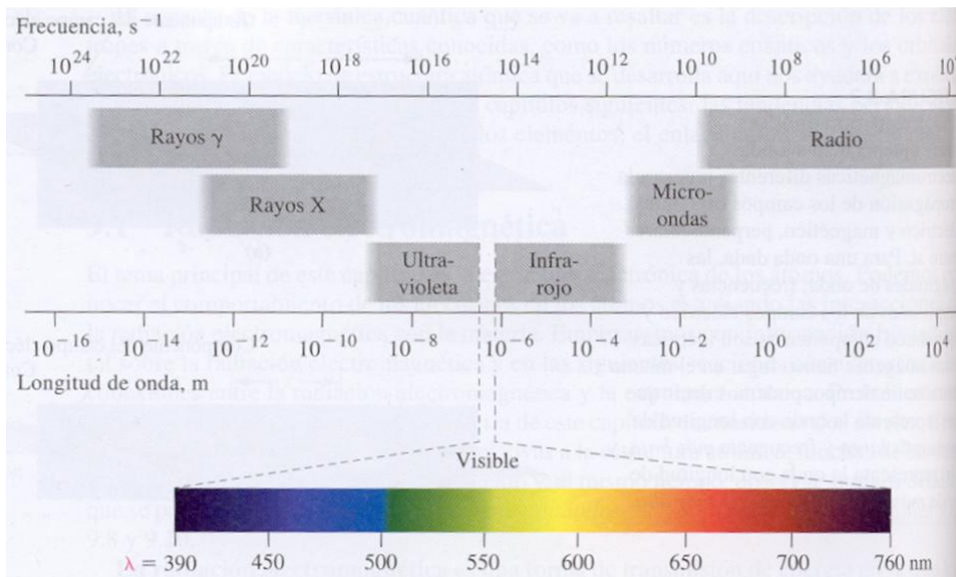


Fig. 1.7. Radiaciones electromagnéticas comunes

En especial las regiones espectrales de la radiación electromagnética mencionadas anteriormente tienen los siguientes intervalos:

Tabla I.2. Diferentes regiones espectrales

	Microondas	Infrarrojo	Visible	Ultravioleta
λ (cm)	30-0.1	0.003-0.00025	7×10^{-5} - 3×10^{-5}	3×10^{-5} - 1×10^{-5}

I.5.4. Espectroscopía Raman¹⁴

Cuando un haz de luz se incide sobre un grupo de moléculas, los fotones de energía $h\nu$ colisionan con estas moléculas. Si la colisión es elástica, los fotones dispersados tendrán la misma energía que la de los fotones incidentes (Efecto Rayley); pero si la colisión es inelástica, los fotones dispersados tendrán una mayor o menor energía que la de los fotones incidentes (Dispersión Raman). La dispersión Raman se presenta por los cambios que tienen lugar en la polarizabilidad (α) de una molécula durante la vibración. La polarizabilidad es una medida de la facilidad con la cual pueden distorsionarse las nubes de electrones que están alrededor de los átomos en la molécula. Los átomos más pesados tienen nubes electrónicas más grandes y en consecuencia tienen mayores polarizabilidades individuales. Cuando una molécula que vibra interactúa con el campo eléctrico de un rayo incidente de radiación electromagnética (el rayo láser), se induce un dipolo oscilante (μ_{ind}). La polarizabilidad puede describirse por la siguiente ecuación:

$$\mu_{ind} = \left[\alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_o A \cos 2\pi\nu_i t \right] E_o \cos 2\pi\nu \dots\dots Ec. I.14$$

donde

μ_{ind} = dipolo oscilante

α = polarizabilidad de la molécula

$\left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_o$ = es el cambio de polarizabilidad durante la vibración descrita por la coordenada

normal Q

A = constante

ν_i = frecuencia de la i-ésima vibración

E_o = campo eléctrico del rayo incidente

ν = frecuencia del rayo incidente

I.5.4.1. Técnicas Experimentales de la Espectroscopia Raman

El detector es una placa fotográfica ó un fotomultiplicador. Antes de 1966 la espectroscopia Raman no se utilizaba para rutinas de trabajo analítico; debido a que la intensidad de la radiación incidente era muy pequeña por lo que tomaba varias horas incluso días completar el espectro. Sin embargo, con el uso del láser como fuente de excitación este problema se resolvió.

Las ventajas del uso del láser son:

1. No se necesita filtro
2. La resolución es buena
3. Se dispone de una gran variedad de frecuencias de excitación y se pueden hacer estudios en soluciones coloreadas sin causar ninguna transición electrónica.

Para la interpretación del espectro Raman se necesita hacer un análisis de la simetría molecular para poder predecir la probabilidad de las transiciones espectroscópicas. Este análisis puede ser

posible gracias a la teoría de grupos, en la cual se involucra a los elementos y a las operaciones de simetría que se presentan en cierto grupo puntual, al que pertenece la muestra en estudio. Con este análisis, se puede relacionar los movimientos vibracionales con las partes que constituyen la estructura del sistema en estudio y a su vez relacionarlos con las señales que aparecen en el espectro Raman a frecuencias determinadas.

1.5.5. Luminiscencia¹⁵

Si la excitación de una molécula por luz no conduce a la reacción química o a la transferencia de energía por colisión, entonces la molécula eventualmente regresará al estado base con liberación de energía; este proceso se conoce como emisión luminiscente. La palabra luminiscencia significa el uso de fotones para excitar la emisión de luz y este incluye dispersión Raman y Rayleigh como también fluorescencia y fosforescencia; aunque solo se tratará las dos últimas dispersiones. La luminiscencia es, por tanto, un término que incluye tanto a la fluorescencia como a la fosforescencia.

Es posible que un átomo excitado no regrese a su estado inicial después de que se emite un fotón. George Stokes estudió esta clase de comportamientos antes de la llegada de la teoría atómica. Desde que el átomo decae a un estado intermedio, éste emite un fotón de más baja energía que la del fotón incidente, en lo que se refiere normalmente como una transición de Stokes. Si el proceso toma lugar rápidamente es llamado fluorescencia, pero si es apreciable la velocidad de decaimiento (en algunos casos segundos, minutos o incluso muchas horas) se conoce como fosforescencia. Utilizando luz ultravioleta para generar una emisión fluorescente se ha convertido la técnica más usada en nuestros días.

En una lámpara de gas, como las de gas de mercurio o sodio, se puede observar el fenómeno fluorescente. Los átomos son excitados por colisiones atómicas debido a una corriente eléctrica, aunque también pueden ser excitados por absorción de luz. El ejemplo más familiar de fluorescencia es la lámpara fluorescente, el cual se llena con vapores de mercurio. Dentro de la lámpara se recubre con un material fluorescente que absorbe la luz ultravioleta para radiar luz visible. Si el recubrimiento se elige adecuadamente, la luz fluorescente será esencialmente blanca aunque se puede elegir un recubrimiento que emita colores como azules, rojos, violetas, amarillos entre otros. Muchos materiales naturales como nuestros dientes son fuertemente fluorescentes bajo la luz ultravioleta.

Por otra parte, el efecto de los materiales cuyos átomos decaen muy lentamente para regresar a su estado normal se llama fosforescencia. La fosforescencia es en realidad la prolongación del efecto fluorescente. Los materiales fosforescentes con largos tiempos de decaimiento son usados en los relojes que se pueden ver los números en la oscuridad, entre otros usos.

1.5.5.1. Luminiscencia extrínseca¹⁶

La luminiscencia en sólidos es el fenómeno en el que los estados electrónicos son excitados mediante la energía de una fuente externa, y la energía de excitación es disipada en forma de luz. Por otra parte, la luminiscencia que se produce al incorporar intencionalmente impurezas o dopantes a un material en específico se le conoce como luminiscencia extrínseca. La mayor parte de los fenómenos luminiscentes con aplicación práctica pertenecen a esta categoría.

La luminiscencia extrínseca en cristales iónicos y semiconductores se clasifica a su vez como luminiscencia deslocalizada y luminiscencia localizada. En la luminiscencia deslocalizada, los electrones y los electrones libres de la banda de conducción participan en el proceso luminiscente; mientras que en la luminiscencia localizada los procesos luminiscentes de excitación y emisión están confinados a centros luminiscentes bien localizados.

Frecuentemente la luminiscencia extrínseca localizada se presenta al incorporar impurezas en cristales iónicos. Cuando esto ocurre los centros luminiscentes pueden ser del tipo de transición permitida o del tipo de transición prohibida. La mayor parte de los iones de tierras raras muestran transiciones del tipo prohibido.

Las transiciones eléctricas bipolares pueden ocurrir entre niveles de energía con diferente paridad. Para átomos, la regla de selección del número cuántico azimutal para este tipo de transiciones es $\Delta l = \pm 1$. Cuando los átomos y los iones son incorporados en cristales, el carácter prohibido de las transiciones bipolares se altera por la perturbación del campo eléctrico cristalino, de modo que las transiciones prohibidas se transforman de alguna manera en permitidas.

Las transiciones permitidas y prohibidas pueden señalarse de manera general:

a) Transiciones permitidas

1. transiciones $s \leftrightarrow p$,
2. transiciones $s^2 \leftrightarrow sp$,
3. transiciones $f \leftrightarrow d$,

b) Transiciones prohibidas

1. transiciones $d \leftrightarrow d$,
2. transiciones $f \leftrightarrow f$,

Los iones lantánidos trivalentes presentan transiciones f-f produciendo propiedades espectroscópicas únicas. Estos iones tienen la configuración electrónica $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n=1-13$). Puesto que la capa 4f queda eficientemente apantallada por las capas cerradas 5s y 5p, la influencia del ambiente ligante en los niveles de energía 4f es débil, comparada con los niveles 3d por ejemplo.

El Eu^{3+} es un elemento de las tierras raras el cual presenta transiciones tipo f-f y que emite en el rojo.

I.6. ANÁLISIS TÉRMICOS¹⁷

I.6.1. Introducción

El análisis térmico se define como un conjunto de técnicas que seleccionan algún parámetro físico para investigar lo que le ocurre a una muestra cuando se le suministra o se le retira calor. Sin embargo, esta definición no puede responder a la cuestión de para qué sirve esta técnica y en qué consisten sus cualidades distintivas para competir ventajosamente con otras técnicas. Es necesario saber en qué se caracteriza cada técnica para conocer su importancia. Cada técnica se caracteriza por un termograma único; un termograma es un registro del calentamiento de una muestra en un intervalo de temperaturas preconcebido por el investigador a una velocidad de calentamiento, por lo general constante, de modo que el incremento de la temperatura resulte lineal con el tiempo.

I.6.2. Termogramas y Principales Métodos de Análisis Térmicos

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los métodos de análisis térmicos más comunes:

Tabla I.3. Métodos de análisis térmicos

Método	Parámetro Útil
Termogravimetría, TG (balanza)	Masa
Termogravimetría Diferencial TGD (balanza)	dm/dT resp. dm/dt
Análisis Térmico Diferencial ATD (termopar diferencial)	Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia
Calorimetría Diferencial de Barrido (CBD)*	Diferencia de flujo calorimétrico entre la muestra y la referencia, dH/dt
Análisis de Gas Evolucionado AGE (por conductividad térmica, espectrometría de masas, cromatografía de gas)	Propiedad de un gas evolucionado

*DSC en inglés

La curva ATD registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia cuando se calientan simultáneamente en un horno. La referencia se caracteriza por no alterar sus propiedades en el intervalo de temperaturas en que se trabaja. Siempre que una muestra no esté experimentando transformaciones endotérmicas o exotérmicas, la curva ATD registra una línea horizontal que se conoce como línea base. Cuando la muestra se calienta o se enfría más rápidamente que el de la referencia, denunciando la presencia de transformaciones endo o exotérmicas, la curva ATD muestra picos que se conocen como efectos exotérmicos si el pico está hacia arriba o endotérmicos si el pico está hacia abajo.

En los termogramas se pueden registrar simultáneamente la variación de la masa de la muestra durante el calentamiento, curva TG, que se conoce como curva termogravimétrica y la velocidad con que la muestra varía su masa, curva TGD, se le conoce como curva termogravimétrica derivativa.

Los termogramas que contienen las curvas ATD, TG, TGD se les conocen también como derivatogramas. Es importante señalar que la curva ATD contiene información para determinar calores específicos, calores de reacción, cinética de las transformaciones y mecanismos de reacción; mientras que las curvas TG y TGD contienen información para determinar

cuantitativamente las proporciones estequiométricas de cada uno de los componentes, cinética de transformaciones y mecanismo de reacción.

En la calorimetría diferencial de barrido (CDB) se obtiene información de las entalpías de la muestra, al igual que en el ATD. En él se registra el flujo calorimétrico dH/dt en función de la temperatura con sensores adecuados. Esta técnica proporciona información principalmente de cambios o transiciones de fase.

El análisis de gas evolucionado (AGE) es un método donde se involucra la formación de una nueva fase gaseosa. Por último, el Análisis Dilatómetro (AD) involucra varias mediciones de propiedades mecánicas de la muestra en función de la temperatura como son: longitud, volumen, dureza, ruptura por estiramiento, entre otros.

El método de análisis térmico a utilizar depende del propósito que se persiga.

I.6.3. Análisis Térmico Diferencial

Si un sistema en particular se somete a calentamiento o enfriamiento lineal, la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia puede encontrarse en tres situaciones:

- La muestra no experimenta ni transformaciones exotérmicas o endotérmicas, la temperatura permanece inalterable $T_m = T_r$.
- La muestra experimenta transformaciones exotérmicas. La muestra se calienta más rápido que la referencia $T_m > T_r$.
- La muestra experimenta transformaciones endotérmicas. La muestra se calienta menos rápido que la referencia $T_m < T_r$.

Es importante señalar que la referencia no debe experimentar transformaciones en el intervalo de temperatura en que se piensa trabajar.

El calor generado o consumido por el efecto exo o endotérmico determina tanto la altura del pico como su área, mientras que la forma del pico brindará información sobre la cinética de la transformación.

Ver figura 1.8

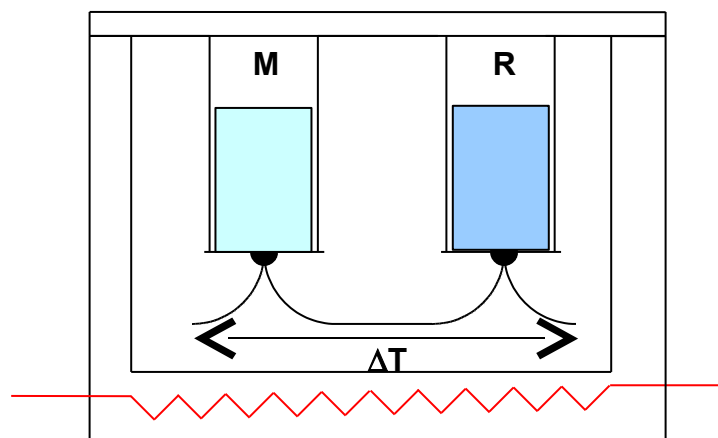


Fig. 1.8. Principio de medición en ATD

El termopar diferencial permite medir la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. En ambos casos la fuente de calentamiento es la misma.

I.6.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

El área delimitada por los picos de CDB es directamente proporcional a los cambios de entalpía pero con la ventaja de que el factor de proporcionalidad k o constante del equipo es independiente de la temperatura.

$$\Delta H = kA \quad \dots\dots\dots \text{Ec. I.15}$$

ΔH = entalpía

A= área de los picos

k = constante del equipo

Al igual que el ATD, el análisis calorimétrico diferencial de barrido tiene tres casos distintos:

- La temperatura de la muestra es igual a la temperatura de referencia $T_m = T_r$, línea horizontal.
- La muestra experimenta un proceso exotérmico. Si la muestra presenta un calor específico ligeramente superior a la de referencia, el sistema hace que la muestra absorba una cantidad de calor inferior a la que venía absorbiendo, según su calor específico, para decrecer la temperatura T_m e igualarla con la temperatura de la referencia T_r .
- La muestra experimenta un proceso endotérmico. Esta transformación, por su carácter, hace que la muestra absorba una cantidad de calor superior a la que venía absorbiendo según su calor específico para incrementar la temperatura de acuerdo con el incremento de la misma. En cierto modo la transformación se opone al incremento de la temperatura, creciendo lentamente y produciendo un pico.

Ver figura 1.9.

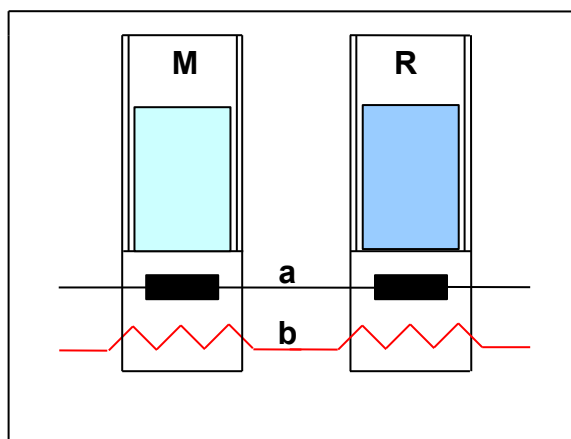


Fig. 1.9. Principio de medición del método CDB

a) Termómetro de resistencia b) Fuentes individuales de calentamiento

I.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) ¹⁸

I.7.1. Generalidades

El Microscopio Electrónico de Barrido es un instrumento fundamental para el estudio de la morfología superficial y microestructura de los materiales. El MEB está diseñado para el estudio directo de superficies de objetos sólidos, ya que permite obtener profundidad de campo y de enfoque. En la figura 1.10 muestra las partes más importantes del microscopio electrónico de barrido.

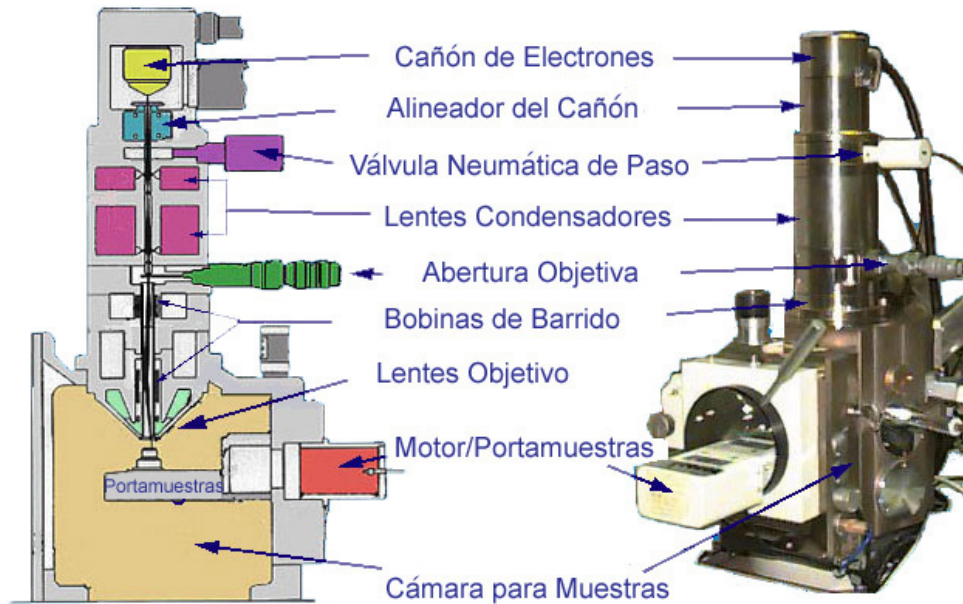


Fig. 1.10. Columna del MEB y sus componentes

En el microscopio electrónico se utiliza un filamento para producir electrones, fabricado generalmente de alambre tungsteno aunque también se utiliza el de hexaborano de lantano. Los electrones se producen cuando se aplica un cierto voltaje al filamento, que funciona como cátodo. Una vez producidos los electrones, éstos son atraídos por el ánodo con una energía entre 2 y 40 keV. Es así como los electrones son dirigidos hacia la muestra, ver figura 1.11.

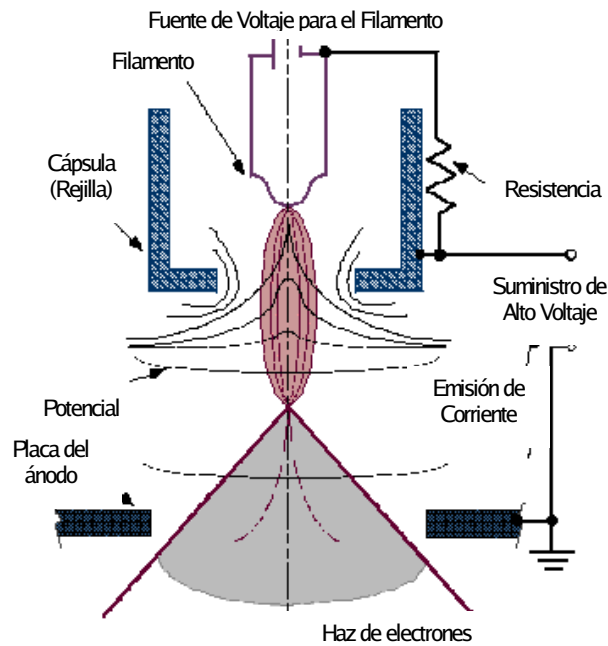


Fig. 1.11. Generación de electrones en un MEB

El haz de electrones golpea la muestra y se registran con un detector secundario o un detector de rayos retrodispersados, convirtiendo esta señal en un voltaje la cual se amplifica. El voltaje amplificado permite que la intensidad de los puntos luminosos, equivalente a la interacción de electrones con la superficie de la muestra, cambie formando una imagen. La señal eléctrica es enviada a una pantalla de TV, produciendo una imagen clara de la muestra. Así, la imagen que consiste de miles de puntos luminosos con intensidad variable, corresponde a la topografía de la muestra.

1.7.2. Interacción del Haz de Electrones con la Muestra

Cuando el haz de electrones golpea a la muestra se emiten diferentes señales, las cuales permiten analizar la morfología y composición de las muestras debido a la interacción. La Fig. 1.12 muestra las señales que se producen en el MEB y la información que proporcionan.

Aunque todas estas señales están presentes en el MEB, depende de si el equipo trae consigo el detector adecuado para captar las señales. Las señales que se utilizan usualmente son los electrones secundarios, electrones retrodispersados y los Rayos X.

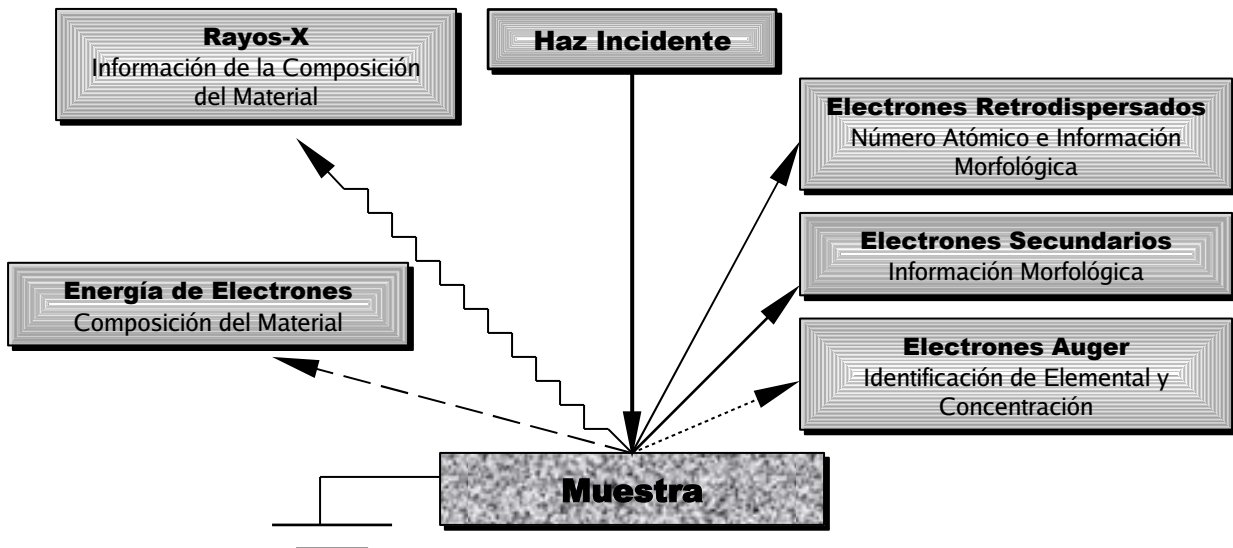


Fig. 1.12. Señales generadas en el MEB, al entrar el haz de electrones en contacto con la muestra

CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA

2.1.1. Método de Coprecipitación.

La solución sólida que forma el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con el Eu^{3+} se preparó por el método de coprecipitación. En este método los elementos que conforman al cerámico de interés se encuentran presentes en forma de iones dentro de una solución ácida; posteriormente con la adición de una solución alcalina se produce una precipitación formando hidróxidos. Una vez formado el precipitado, éste se filtra, se lava y se seca. Posteriormente se hace un tratamiento térmico hasta que se forma la fase deseada.

2.1.2. Síntesis del BiT

Los precursores utilizados en la elaboración de la solución sólida fueron: Nitrato de Bismuto Pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 98%), Óxido de Europio III Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.9%) y el Isopropóxido de Titanio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (Aldrich 97%). A temperatura ambiente, el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y el Eu_2O_3 se disuelven en una solución de Ácido Nítrico HNO_3 al 20% v/v por separado, mientras que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se disuelve en una solución de 5% v/v de HNO_3 y 95% de Alcohol Isopropílico $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Las tres disoluciones se mezclan. Para producir el precipitado se utilizó una solución de Hidróxido de Amonio NH_4OH al 50% v/v controlando el pH, ver diagrama de flujo.

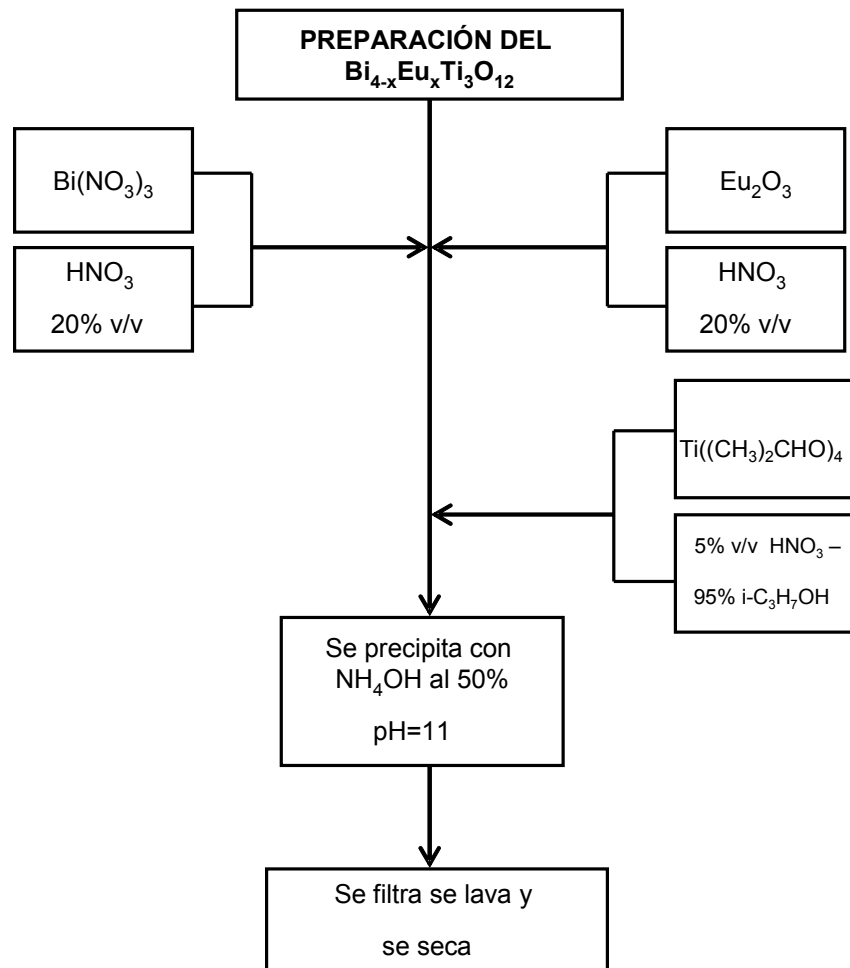


Figura 2.1. Diagrama de Flujo para la preparación de BiT

Los valores de las constantes de solubilidad de las especies formadas en la precipitación se muestran en la tabla II.1.

Tabla II.1. Constantes de solubilidad (pK_s)¹⁹

Especie	pK_s
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	30.4
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	23.05
$\text{Ti}(\text{OH})_4$	40

Estos valores de la constante de solubilidad aseguran que los productos formados son totalmente insolubles y por lo tanto la validez del método es aceptable.

Finalmente, una vez obtenido el precipitado de color blanco, se lava con alcohol isopropílico y agua destilada para posteriormente secarlo a 80 °C durante 3 h. Posteriormente se muele en un mortero y se lleva a cabo la descomposición de los residuos orgánicos a 600 °C durante 2h. La fase del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ comienza a formarse a partir de los 800° C.

2.2 SOLUCIÓN SÓLIDA Y LÍMITE DE SOLUBILIDAD DEL $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Una solución sólida es esencialmente una fase cristalina a la cual se le puede ir modificando la composición sin modificar su estructura²⁰. Las soluciones sólidas simples pueden ser sustitucionales o intersticiales. En este trabajo se hizo una solución sustitucional en donde el ión que se introduce reemplaza directamente a un ión de la misma carga de la estructura base conservando la electroneutralidad. Es por ello que se requiere conocer la composición máxima en la cual la introducción del ión no altere la estructura original, es decir el límite de solubilidad. En este caso el ión Eu^{3+} substituye los iones Bi^{3+} . Para encontrar el límite de solubilidad se siguió la siguiente estrategia:

- Se comenzó por preparar diferentes muestras del $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a valores extremos de x ($x=2.0, 1.5$ y 1.0). La temperatura a la que se formó la fase fue de 950° C.
- Cada uno de estos polvos se analizó por difracción de Rayos X.
- Se prepararon muestras de composiciones intermedias hasta que se determinó la composición en la que sólo estaba presente la fase del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.
- Una vez determinado el límite de solubilidad se procedió en preparar los polvos desde $x=0$ hasta el límite de solubilidad con incrementos de 0.2 en el valor de x.

El equipo de Rayos X utilizado fue un difractor D8 Advance, Bruker Instruments con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ a 35 kV y 30 mA. Para la identificación de la fase, el tamaño de paso fue 0.02° comenzando en 5 hasta 80° en la escala de 2 θ y con conteos de 1.2 s. Para el análisis detallado, el tamaño del paso fue de 0.02° comenzando en 5 hasta 100 en la escala de 2 θ y con conteos de 9 s.

2.3. REFINAMIENTO RIETVELD

Los parámetros de celda se calcularon utilizando el programa FullProf Suite. Con este mismo programa se realizó el refinamiento Rietveld. Por otra parte se creó un archivo con extensión .PCR, en donde se especifica el grupo espacial, los parámetros de celda iniciales, el número de átomos por celda así como sus posiciones, y por último el modelo que se quiere utilizar.

Se inició refinando la escala, el cero, los parámetros de celda, los parámetros W, U, H que corresponden al ancho de los picos y al parámetro Y que corresponde a la forma del grano. Posteriormente se refinaron las posiciones de cada uno de los átomos, verificando que las distancias entre los átomos fueran adecuadas. Por último se continuó con los parámetros de temperatura de cada uno de los átomos.

El grupo espacial utilizado fue el B2cb considerando una estructura ortorrómbica⁸, los parámetros de celda utilizados como valores iniciales fueron $a=5.4458 \text{ \AA}$, $b=5.4075 \text{ \AA}$ y $c=32.8000 \text{ \AA}$.

2.4. DENSIDAD DE POLVOS

La densidad de las muestras de la solución sólida se determinó con el método de picnometría de polvos. Se utilizó un picnómetro de 10 ml. La técnica consiste en pesar el picnómetro en seco y con Tetracloruro de Carbono CCl₄ J.T. Baker PHOTREX grado espectroscópico. Se seca y se introduce el polvo en el picnómetro pesándolo varias veces. Se le adiciona CCl₄, sin retirar el polvo del picnómetro, colocándolo en un desecador a vacío con el fin de eliminar el aire en la muestra. Se saca y se espera un cierto tiempo para que la temperatura del picnómetro se equilibre con la del medio ambiente. Se afora el picnómetro con CCl₄ y se pesa varias veces. Se calcula un promedio de todos los pesos. La densidad de la muestra se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho_{muestra} = \frac{(C - A)}{(B + (C - A) - D)} * \rho_{liquido} \dots\dots\dots Ec. II.1$$

En donde A es el peso del picnómetro vacío, B el del picnómetro con líquido, C el del picnómetro con muestra, D el del picnómetro con muestra y líquido y $\rho_{liquido}$ es la densidad del líquido de desplazamiento que en este caso es de 1.584 g/cm³.

Estos resultados se comparan con la densidad calculada, la cual depende de los parámetros de celda y se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho_{teórica} = \frac{P.M. * Z * 1.66}{V} \dots\dots\dots Ec. II.2$$

En donde P.M. es el peso molecular, Z es el número de unidades formulares por celda, que en este caso Z=4, y V es el volumen de la celda que para este caso se calcula como:

$$V = a * b * c \dots\dots\dots Ec. II.3$$

En donde a, b y c son los parámetros de celda que se calcularon por el Refinamiento Rietveld.

La balanza analítica utilizada fue de marca Sartorius modelo GP 210S ± 0.0001.

2.5. ANÁLISIS RAMAN, LUMINISCENTE Y CALORIMÉTRICO

Adicionalmente, la solución sólida se analizó por calorimetría diferencial, espectroscopia Raman y luminiscente para cada composición preparada.

2.5.1. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron con los polvos de la solución sólida. El equipo utilizado en el intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} fue un espectrómetro Almega XR de dispersión Raman equipado con un microscopio Olympus BX51. Se utilizó un objetivo de 10x tanto para enfocar el láser en la muestra como para coleccionar la luz dispersada en un ángulo con una configuración de 180°. El espectro Raman fue acumulado en 25s con una resolución de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. La fuente de excitación fue de 532nm proveniente de un láser de Nd-YVO₄ mientras que la potencia incidida en la muestra fue de aproximadamente de 2mW.

Para las mediciones a frecuencias menores de los 100 cm^{-1} el equipo utilizado fue un sistema de espectroscopia Raman dispersivo marca Jobin Horiba modelo T64000 a 514nm acoplado con un espectrómetro triple y monocromador frontal doble substractivo. Resolución espectral $< 0.15 \text{ cm}^{-1}$. Acoplado con microscopio focal, Raman grado investigación y cámara de video con objetivos 10x, 50x y 100x.

2.5.2. Caracterización por Luminiscencia

En la caracterización por luminiscencia se utilizaron pastillas sinterizadas a 1000° C. El espectrómetro fotoluminiscente fue un FLUOROLOG (SPEX) FL111 equipado con una lámpara de Xenón a 450W. El tiempo de resolución espectral y las mediciones de vidas medias fueron realizadas en el mismo aparato, pero adjuntando el fosforímetro 1934 D y una lámpara de Xenón de pulsos con 40 μs por pulso. Las longitudes de ondas de emisión y excitación fueron seleccionadas por 0.34 m espectrómetro Spex. La señal de detección fue realizada con un R928 Hamamatsu PMT.

2.5.3 Análisis Calorimétrico

El análisis calorimétrico se realizó en un analizador térmico simultáneo TGS-DSC Nestzch, Júpiter STE 449C. Las muestras se muestrearon en un flujo de aire de 60 mL/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Cada muestra se sometió al siguiente proceso térmico:

Tabla II.2. Proceso térmico para el DSC

Proceso	Temperatura (°C)
Calentamiento 1	50-950
Enfriamiento 1	950-50
Calentamiento 2	50-950
Enfriamiento 2	950-50

2.6. SINTERIZACIÓN DE PASTILLAS

Se prepararon las pastillas a partir de las muestras en polvo. Se utilizó una prensa hidráulica marca Nannetti modelo Mignon SS/EA. Las condiciones manejadas fueron de 160 bar de presión y 5 mm de espesor con un tiempo de 10 s.

Las pastillas se sometieron a diferentes tratamiento térmicos hasta obtener la sinterización adecuada. La mufla utilizada fue una Thermoline modelo 46100 ± 5° C.

La densidad de las pastillas se determinó con una balanza (Mettler Toledo modelo AX/AT/AG) que tiene un dispositivo basado en el Principio de Arquímedes. El método consiste en pesar la muestra en aire, posteriormente se introduce la pastilla en un vaso con agua destilada y se somete a vacío; esto con el fin de eliminar el aire dentro de los poros de la pastilla. Finalmente, se pesa la muestra en agua destilada, midiendo la temperatura del agua destilada. El cálculo de la densidad se realiza con la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{pastilla}} = \frac{A * (\rho_l - \rho_a)}{(A - B)} + \rho_a \dots\dots\dots \text{Ec. II.4}$$

ρ_l =densidad de agua destilada (g/cm³), proporcionada en tablas

ρ_a = densidad del aire (g/cm³)= 0.0012

A= Peso de la pastilla en aire (g)

B= Peso de la pastilla en agua (g)

Finalmente cada pastilla fue observada en el Microscopio Electrónico de Barrido Leica Cambridge Stereo Scan 440 con un acelerador de 20 KV y con una corriente de 500 pA a 5000 ampliificaciones (5kX).

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. ANÁLISIS CRISTALOQUÍMICO

La primera parte de este trabajo consistió en la síntesis de la solución sólida del BiT con Eu^{3+} . Se propuso un mecanismo sustitucional donde el ión Eu^{3+} substituye al ión Bi^{3+} .



Para este mecanismo de reacción se consideró los radios iónicos presentados en la tabla III.1.

Tabla III.1. Radios Iónicos²¹

Ión	Coordinación	Radio Iónico (Å)*
Eu^{3+}	XII	~1.16
Bi^{3+}	XII	~1.45
Ti^{4+}	VI	0.605

En esta tabla se observa que el radio iónico del Eu^{3+} es más pequeño que el radio iónico del Bi^{3+} pero más grande que el radio iónico del Ti^{4+} ; es decir:

$$r_{\text{Ti}^{4+}} < r_{\text{Eu}^{3+}} < r_{\text{Bi}^{3+}}$$

El radio iónico del Eu^{3+} es 38% mayor que el radio iónico del Ti^{4+} por lo tanto no es probable que lo sustituya. Sin embargo sí es posible que el Eu^{3+} ocupe los sitios del Bi^{3+} ya que su radio iónico es ligeramente menor que el radio iónico del Bi^{3+} .

De esta manera el mecanismo de formación de la solución sólida permite sugerir la siguiente fórmula:



Con el fin de obtener una evidencia experimental que pudiera apoyar el mecanismo de reacción propuesto, se midieron las densidades en muestras con composiciones dentro del intervalo del límite de solubilidad. Las densidades calculadas de la solución sólida se obtuvieron a partir de los parámetros de celda de cada composición obtenidos en el refinamiento Rietveld (ver ecuación II.2 y sección III.1.1), mientras que los valores experimentales se obtuvieron por el método de picnometría de polvos (ver ecuación II.1).

En la figura 3.1 muestra los valores de la densidad calculadas así como los valores de la densidad de las muestras medidas experimentalmente. Estos resultados tienen una desviación estándar de +/-3% ya que no se puede extraer completamente el aire en los polvos durante los experimentos. A pesar de esta diferencia, se observa una congruencia entre los datos experimentales y los calculados lo que indica la validez del mecanismo propuesto en el cual el Eu^{3+} substituye al Bi^{3+} .

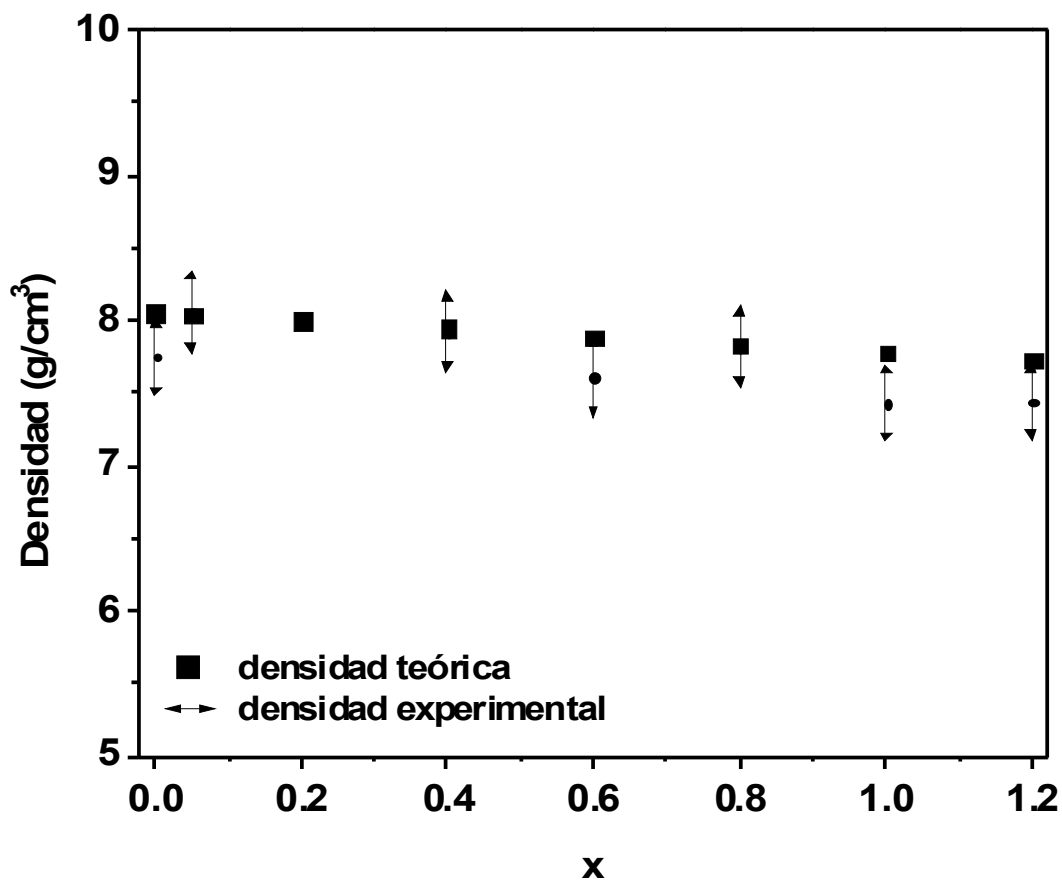


Figura 3.1. Comparación entre la densidad teórica y la experimental

Por otra parte, el límite de solubilidad obtenido experimentalmente considerando la fórmula $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es $x=1.2$. Para llegar a este resultado, se compararon todos los difractogramas de Rayos X de la serie de la solución sólida con el difractograma del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ No. 35-0795 de la base de datos JCPDS (Join Comité Powder Diffraction Standard) del ICDD (internacional Center for Diffraction Data). En la figura 3.2 se observa este patrón de difracción con sus correspondientes índices de Miller con parámetros de celda $a=5.4489 \text{ \AA}$, $b=5.4100 \text{ \AA}$ y $c=32.815 \text{ \AA}$.

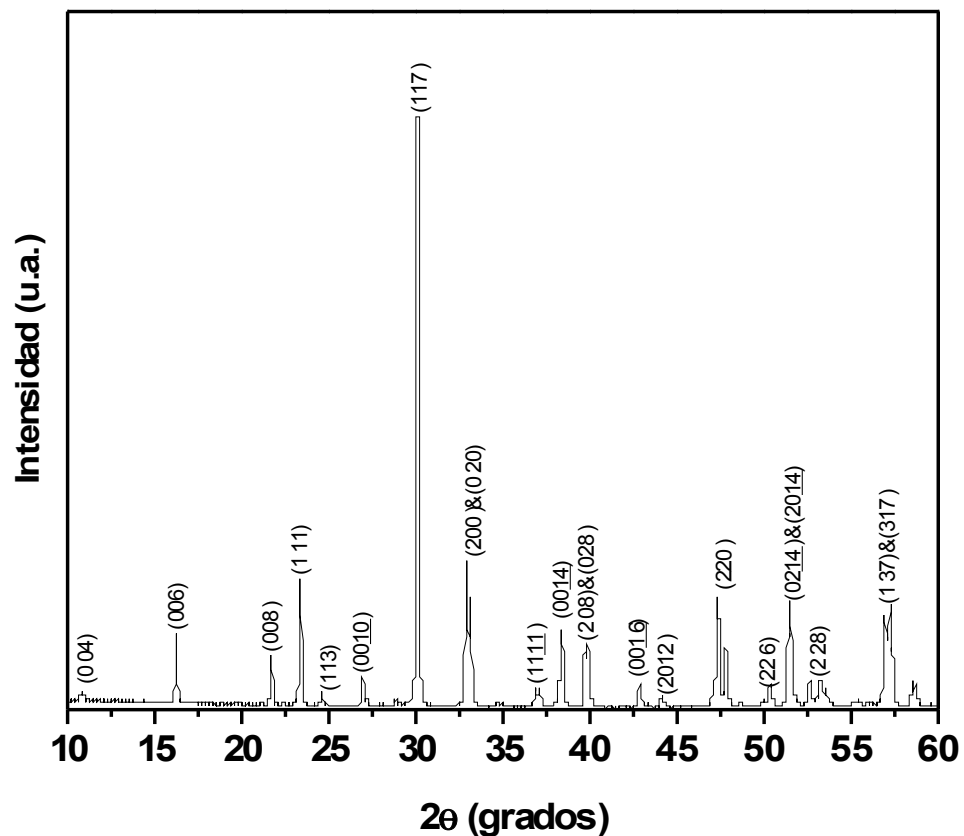


Figura 3.2 Difractograma del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ No. 35-0795

La figura 3.3 muestra que cuando el valor de x es mayor de 1.2, además de las líneas correspondientes de la estructura del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ aparece una línea extra en la posición 15° en la escala de 2θ que evidencia la coexistencia de una fase diferente con fórmula: $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ No. 23-1072. Este Titanato de Europio tiene una simetría cúbica²² con parámetro de celda $a=10.193 \text{ \AA}$ y su grupo espacial es el $\text{Fd}3\text{m}$. Su reflexión más intensa se localiza en 30.3° en la escala de 2θ . La gran mayoría de sus reflexiones coinciden con las del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pero la reflexión más evidente de su presencia es la que se localiza en 15° en la escala de 2θ .

Con este resultado se procedió a preparar las muestras de la solución sólida para su caracterización con las siguientes composiciones de x : 0, 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.2.

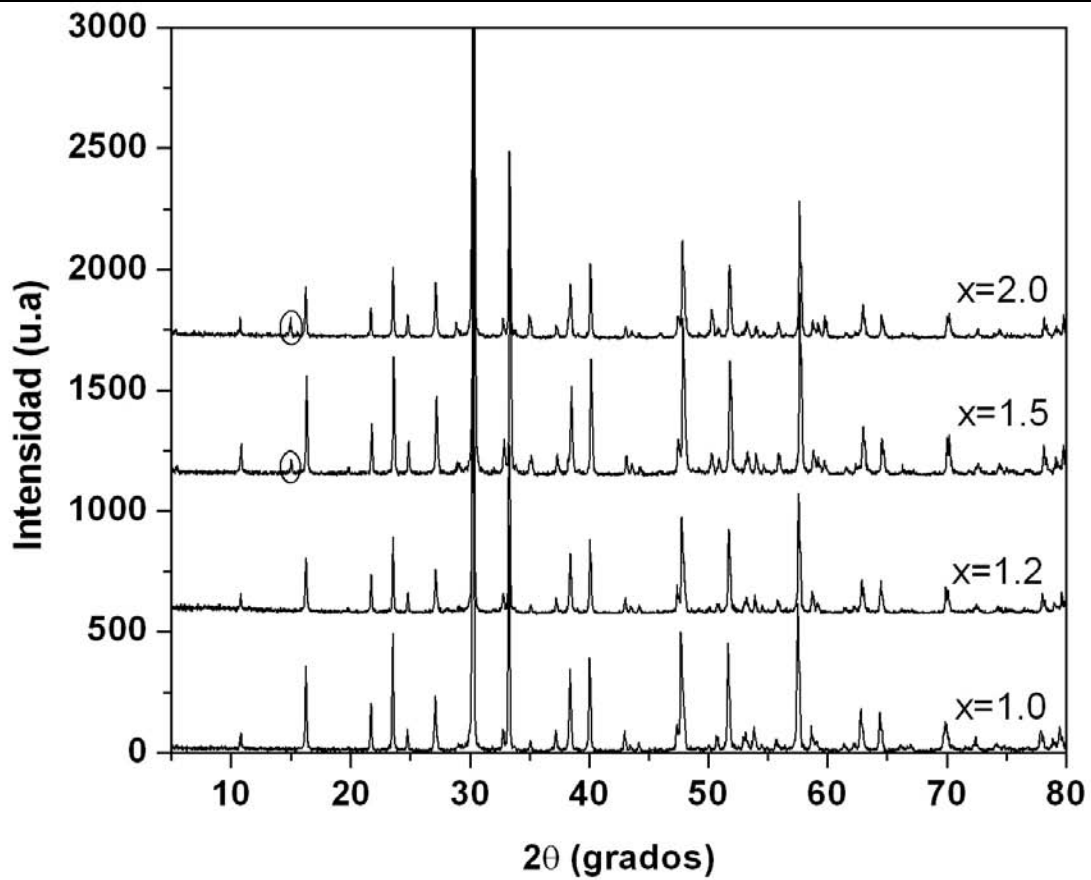


Figura 3.3 Comparación de Difractogramas para $x=1.0, 1.2, 1.5$ y 2.0 en $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

En la figura 3.4 se exhibe la serie de difractogramas de la solución sólida. En esta gráfica se detecta que las reflexiones para cada muestra se corren hacia la derecha conforme se incrementa la cantidad de Eu^{3+} . Lo que indica que los parámetros de la celda se reducen.

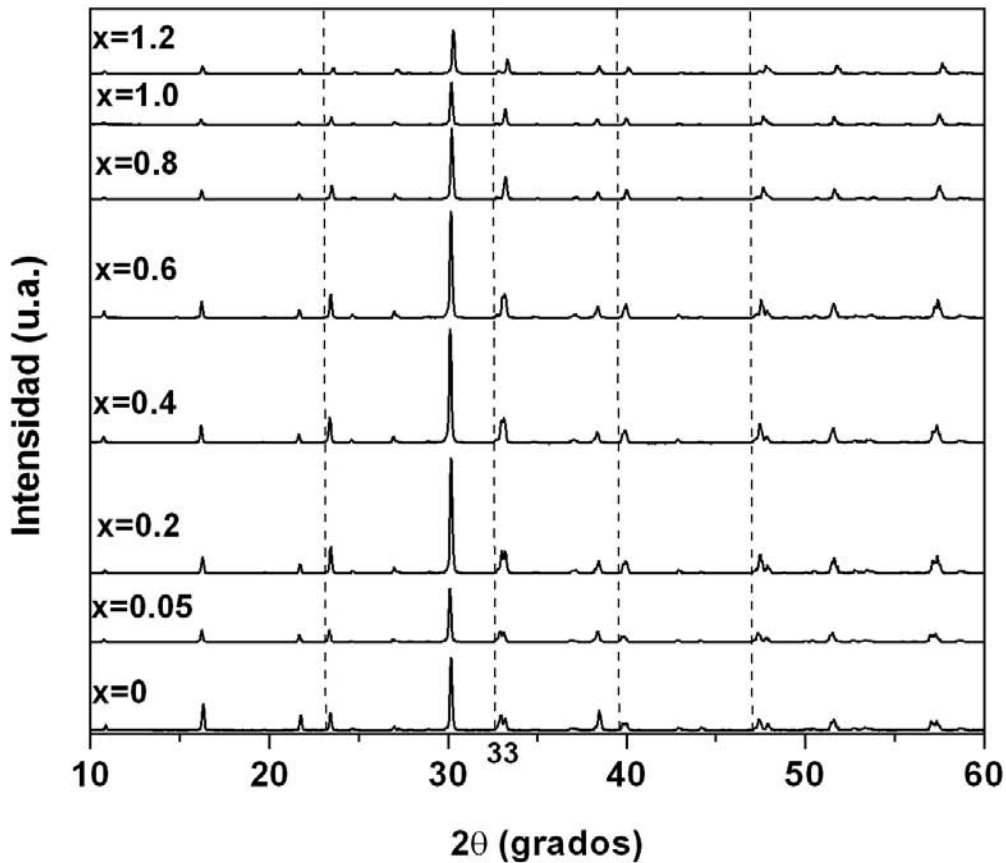


Figura 3.4. Difracción de Rayos X para la serie de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La tabla III.2 muestra el corrimiento de las reflexiones más intensas para $x=0$ y 1.2.

Tabla III.2. Corrimiento de reflexiones para $x=0$ y 1.2

Reflexión	2θ (grados)	
	x=0	x=1.2
(117)	30.17	30.28
(111)	23.37	23.54
(200)	32.99	33.27

Otro aspecto importante que se detecta de los difractogramas es el traslape de reflexiones al incrementar la cantidad de Eu^{3+} en el BiT. La figura 3.5 muestra como las reflexiones 200 y 020 (picos 32.9 y 33.1 en la escala de 2θ) se transforman en una sola reflexión. En general se observa que este comportamiento lo siguen todas las reflexiones de Bragg con (h00) y (0k0), aunque las más intensas, y por tanto las más notorias, son las mostradas en esta figura 3.5.

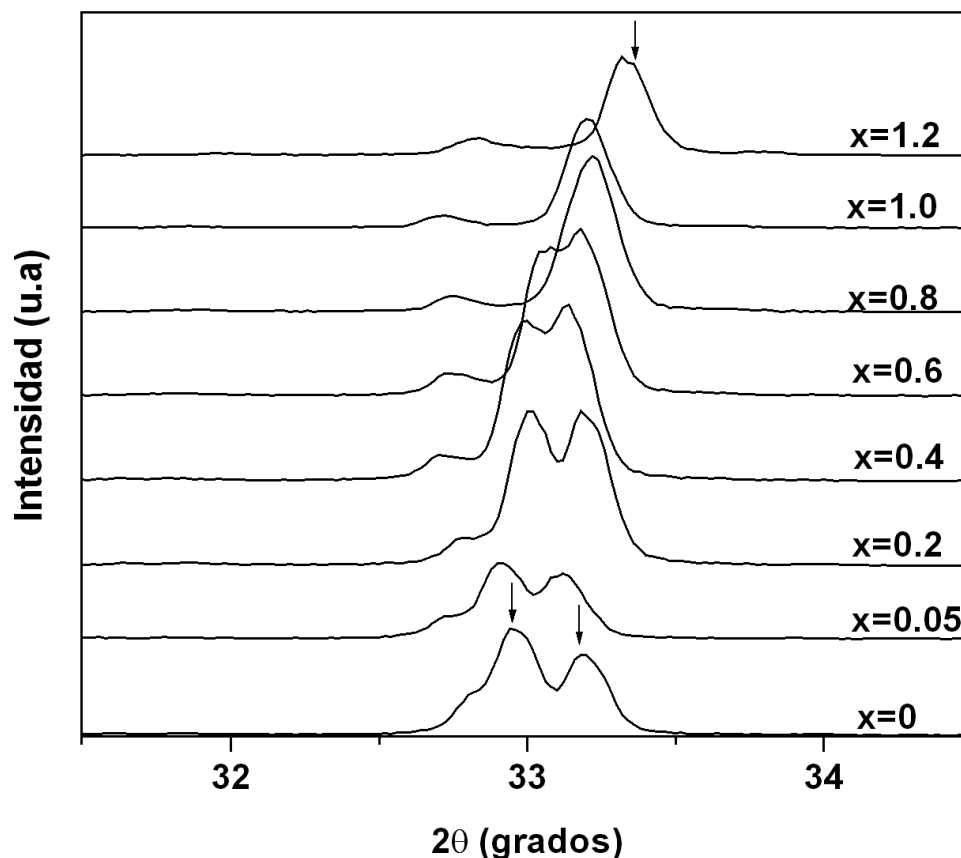


Figura 3.5. Sobreposición de las reflexiones de Bragg 200 y 020 en el $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

En tabla III.3 presenta todas las reflexiones que cambian de manera similar a la figura 3.5, señalando que la composición donde ocurre el cambio es para $x=0.8$.

Tabla III.3. Reducción de reflexiones

Reflexión	x^*
(200)&(020)	0.8
(208)&(028)	0.8
(0214)&(2014)	0.8
(137)&(317)	0.8

*Composición en donde se observa el que dos reflexiones se traslapan

Esto indica que las reflexiones (h00) y (0k0) se vuelven indistinguibles para el equipo por arriba de $x=0.8$ produciendo una sola señal, lo cual está relacionado con los parámetros de celda a y b . Un análisis más detallado se realizó con el refinamiento Rietveld para confirmar estas evidencias.

III.1.1. Refinamiento Rietveld

En el Refinamiento Rietveld se utilizó el modelo ortorrómbico propuesto por Dorrian⁸ con grupo espacial B2cb. La posición de cada uno de los átomos que se utilizaron como valores iniciales en el programa de Full-Prof se presenta a continuación en la tabla III.4.

Tabla III.4. Posiciones atómicas iniciales⁸

No. de átomos	Tipo de átomo	x	y	z
B1 (dodecaedros)	Bi^{+3}	0.00000	0.99368	0.06686

Resultados Experimentales				Capítulo III
Bi2 (capas)	Bi ⁺³	1.00248	0.01231	0.21102
Ti1 (octaedros)	Ti ⁺⁴	-0.00174	0.00000	0.50000
Ti2 (octaedros)	Ti ⁺⁴	-0.00509	0.98518	0.37194
O1	O ⁻²	0.15862	0.28660	1.00521
O2	O ⁻²	0.26608	0.24425	0.25597
O3	O ⁻²	0.06084	1.08380	0.43988
O4	O ⁻²	1.05589	0.93485	0.32751
O5	O ⁻²	0.29424	0.23028	0.11003
O6	O ⁻²	0.15931	0.25589	0.87712

Los parámetros de celda calculados con este programa se presentan en la tabla III.5 y figura 3.6.

Tabla III.5. Variación de los parámetros de celda para la solución sólida Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	5.4452	5.4066	32.7935
0.05	5.4429	5.4066	32.8133
0.2	5.4330	5.4011	32.8105
0.4	5.4226	5.3958	32.7970
0.6	5.4165	5.3927	32.8022
0.8	5.3989	5.3858	32.7966
1.0	5.3904	5.3839	32.7924
1.2	5.3774	5.3772	32.7598

De la figura 3.6, se observa claramente como el valor del parámetro **a** se va acercando al del parámetro **b** hasta que ambos valores prácticamente se igualan. Esto es un indicio de que las reflexiones de Bragg pueden indexarse usando una celda con simetría tetragonal para x=1.2, donde a=b. Este resultado explica la disminución del número de reflexiones de Bragg en los patrones de difracción de la solución sólida. Además, concuerda con el desplazamiento de las reflexiones de Bragg observados en la gráfica 3.4.

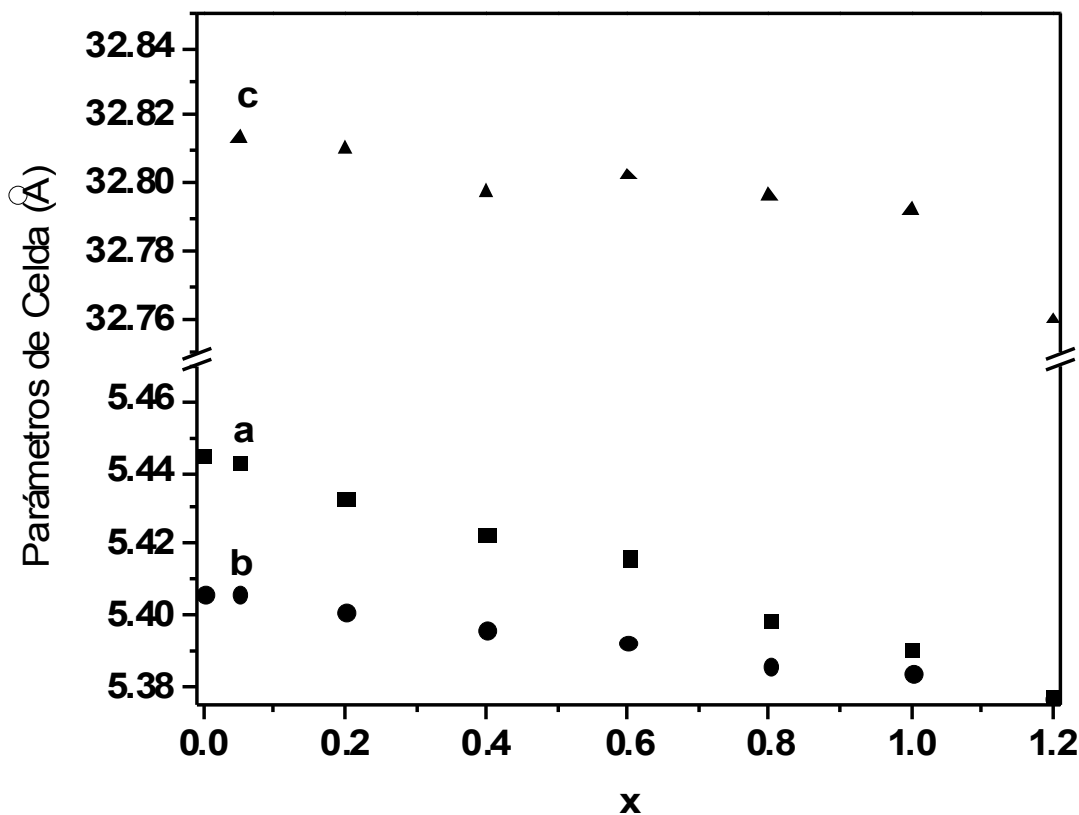


Figura 3.6. Variación de los parámetros de celda en la solución sólida $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$

La explicación de estos resultados se puede atribuir al radio iónico del Eu^{3+} . Como se recordará, el Eu^{3+} es ligeramente menor al radio iónico del Bi^{3+} . Al incorporarse un mayor número de iones de Eu^{3+} en la estructura del BiT, los parámetros de la celda unitaria tienden a disminuir. En cuanto a la simetría, es difícil entender el porque la celda unitaria cambia de una simetría ortorrómbica a una tetragonal. En este trabajo sólo presenta estas evidencias pero en futuras investigaciones podrían utilizarse otras técnicas tales como estudios de difracción de neutrones para explicar este cambio de simetría.

Por otra parte, en la tabla III.6 se presentan los resultados del Refinamiento Rietveld para los compuestos con $x < 1$. De la tabla se observa que las posiciones atómicas tanto las del Bi^{3+} como las del Ti^{4+} se modifican al aumentar x . Esta variación de las posiciones atómicas del Bi^{3+} era de esperarse, puesto que el Eu^{3+} está sustituyendo al Bi^{3+} . Sin embargo, la modificación de las posiciones atómicas para el Ti^{4+} sugiere que los octaedros del Ti^{4+} , a pesar de no ser sustituidos por el Eu^{3+} , sí se ven afectados por la introducción de éste en la estructura del BiT.

En la misma tabla se puede observar adicionalmente que las distancias interatómicas Ti-O prácticamente no se modifican a diferencia de las distancias interatómicas Bi-O. El que las distancias interatómicas Ti-O no se modifiquen se relaciona con el hecho de que el Eu^{3+} no se introduce en los sitios octaédricos del Ti^{4+} . Sin embargo, las distancias interatómicas Bi-O se ven afectadas porque el Eu^{3+} tiene un radio iónico menor. De hecho, el sitio dodecaédrico del Bi^{3+} es el

sitio que se ve afectado a diferencia del Bi^{3+} que se localiza en las capas. Este resultado sugiere que el Eu^{3+} se está introduciendo sólo en el sitio dodecaédrico en este intervalo de composiciones.

Tabla III.6. Resultados del Refinamientos Rietveld para $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $x < 1.0$

Posiciones atómicas para x=0.4				Distancias Interatómicas Promedio(Å)				
Atomo	x	y	z	x	Bi1-O	Bi2-O	Ti1-O	Ti2-O
Bi1	0	0.99731	0.06689	0*	2.80	2.96	1.97	2.03
Bi2	1.00382	0.01600	0.211210	0.4	2.71	3.07	2.02	2.00
Ti1	-8.80E-04	0	0.5	0.6	2.70	3.10	1.99	1.99
Ti2	0.01991	0.99904	0.37134	0.8	2.69	3.11	1.98	2.01
Factor de Temperatura y Factores de Error				*Nota: Estos valores son los reportados en el artículo de Newham (8)				
Bov	Chi2	Bragg-R	RF-Factor					
1.37076	4.97	5.638	8.417					
Posiciones atómicas para x=0.6								
Atomo	x	y	z					
Bi1	0	0.99737	0.06694					
Bi2	1.00445	0.01747	0.211100					
Ti1	-0.00903	0	0.5					
Ti2	0.0409	1.00776	0.3716					
Factor de Temperatura y Factores de Error								
Bov	Chi2	Bragg-R	RF-Factor					
0.9856	5.79	5.552	7.548					
Posiciones atómicas para x=0.8								
Atomo	x	y	z					
Bi1	0	0.98640	0.06708					
Bi2	1.00175	-0.00153	0.210730					
Ti1	-0.03795	0	0.5					
Ti2	0.02345	0.96664	0.3714					
Factor de Temperatura y Factores de Error								
Bov	Chi2	Bragg-R	RF-Factor					
0.5694	3.49	6.015	7.029					

Atomo	Sitio
Bi1	Dodecaédricos
Bi2	Capas
Ti1	Octaédricos
Ti2	Octaédricos

En la figura 3.7 muestra uno de los resultados del refinamiento Rietveld, para $x=0.4$. La línea horizontal que se observa en esta figura es el factor de ajuste S, que es la diferencia entre las reflexiones calculadas con el modelo de Dorrian⁸ y las reflexiones observadas a partir del difractograma de este compuesto. Se puede ver que el factor de ajuste S es prácticamente una línea horizontal; lo que significa que el modelo se ajustó satisfactoriamente. De la tabla III.6 presenta los factores de error y todos están por debajo de 10.

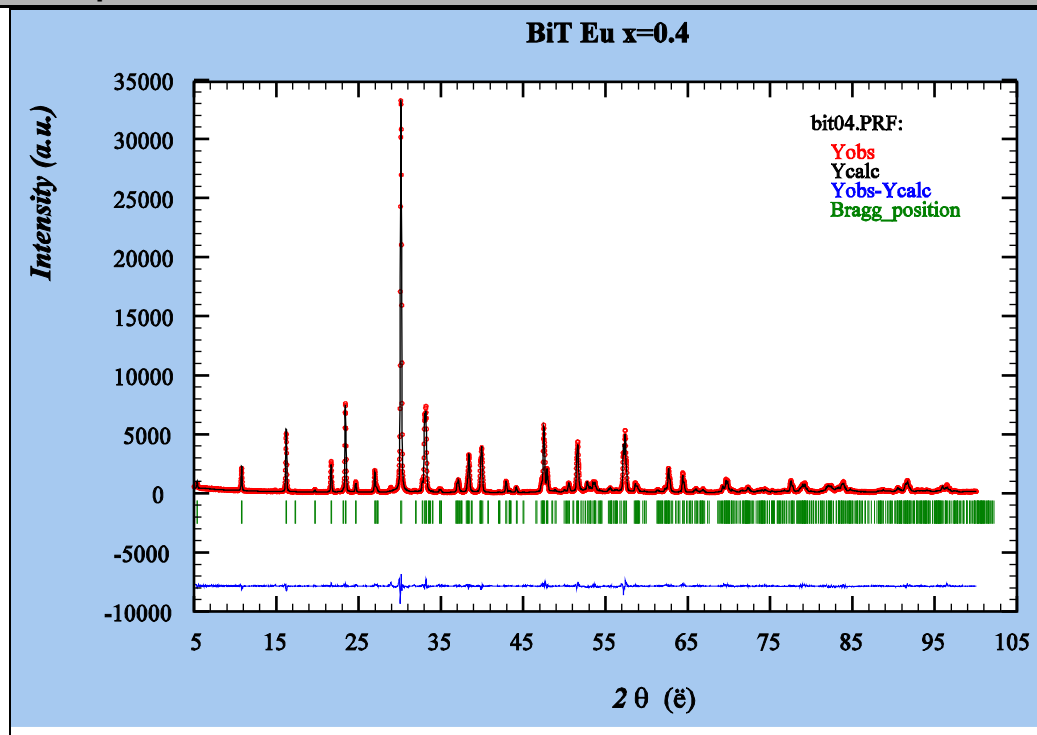


Figura 3.7. Resultado del refinamiento Rietveld para el $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Por otra parte, el que la celda unitaria cambie de un sistema ortorrómbico a uno tetragonal provoca que el modelo de Dorrian⁸ utilizado en el refinamiento Rietveld sea inválido para las composiciones por arriba de $x > 1$, donde prácticamente **a** es muy parecido al parámetro **b**; ya que la simetría es diferente y por tanto el grupo espacial no puede ser el mismo. De hecho se intentó refinarlos con este modelo pero sin éxito.

III.1.2 Formación de una fase secundaria en la solución sólida

Para concluir con el análisis cristalográfico es importante mencionar que en todas las muestras de la solución sólida apareció una reflexión que no corresponde a la fase del BiT, según los datos cristalográficos. Esta reflexión se encuentra ubicada en 28.9° en la escala de 2θ , figura 3.8.

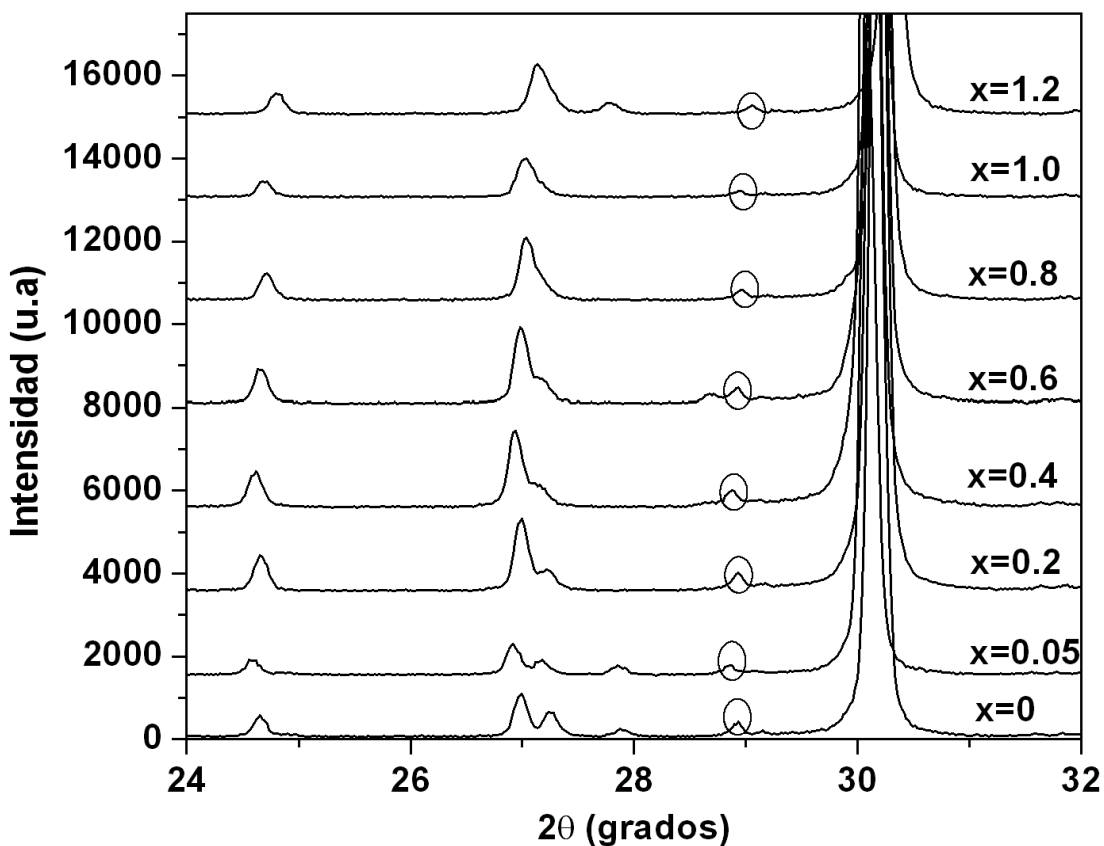


Figura 3.8. Reflexión de Bragg en la posición 29°

Utilizamos una muestra de BiT comercial marca CERAC-incorporated 325 mesh al 99.99% de pureza para realizar un estudio de Rayos X con el fin de verificar si esta reflexión es exclusiva de nuestros compuestos o si es una reflexión que siempre está presente en la fase del BiT.

La figura 3.9 muestra los difractogramas del compuesto comercial tratado a diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 900°C , 1000°C y 1100°C) en el que se observa la aparición de la misma reflexión que se encuentra presente en todos los compuestos de la solución sólida. Suponemos que esta reflexión pertenece al pirocloro del $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y aparece inevitablemente en la formación del BiT.

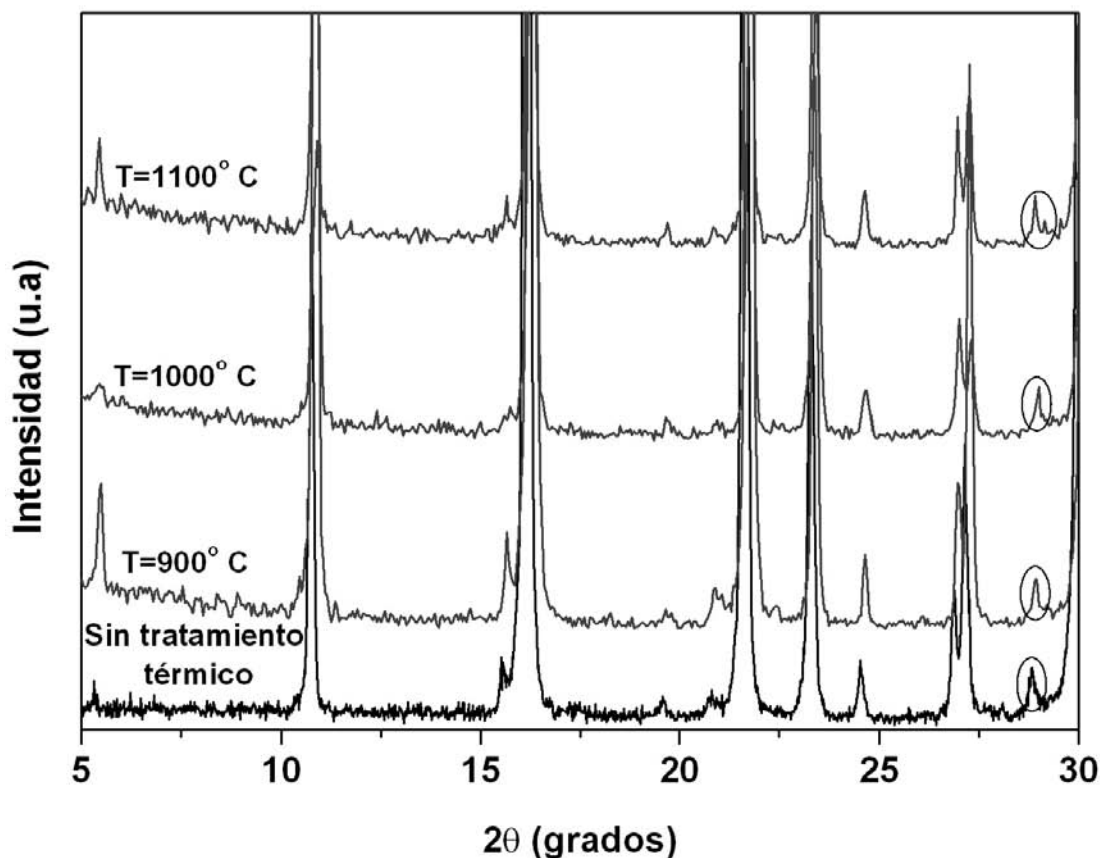


Figura 3.9. Difractogramas del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Cerac-incorporated a diferentes temperaturas

3.2. ANÁLISIS RAMAN

Como se mencionó en la sección 1.2., los iones de Bi^{3+} se encuentran localizados en dos sitios diferentes: en las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y en los sitios dodecaédricos de la perovskita. Por lo tanto, es importante saber si los iones de Eu^{3+} sustituyen al Bi^{3+} en las capas, al Bi^{3+} en los sitios dodecaédricos ó si se introducen en ambos sitios. La espectroscopia Raman es una técnica que permite conocer un poco más sobre la cristalografía del material. Esta técnica se utilizó en el estudio de la solución sólida con el fin de detectar el efecto del Eu^{3+} en la estructura del BiT de manera más específica; es decir el efecto que éste tiene sobre las capas, sobre los sitios dodecaédricos del Bi^{3+} y sobre los sitios octaédricos del Ti^{4+} .

En los trabajos publicados anteriormente sobre espectroscopia Raman realizados en el BiT reportan la frecuencia de los modos vibracionales de las capas, de los sitios dodecaédricos del Bi^{3+} (o sitios A) y de los sitios octaédricos del Ti^{4+} . Esta información se tomó como referencia en nuestro estudio.

De acuerdo a los trabajos de Yuehua Wang²³, Seiji Kojima²⁴ y H. Idink²⁵, los modos vibracionales de los octaedros TiO_6 aparecen a los 230, 268, 328, 533, 563, 615 y 850 cm^{-1} ; mientras que los modos vibracionales de los sitios Bi^{3+} (sitios A) se encuentran en 96 y 119 cm^{-1} . Finalmente, los modos vibracionales de las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ aparecen en 60 cm^{-1} . Los resultados obtenidos para el compuesto sin europio $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ concuerdan con estos valores, figura 3.10.

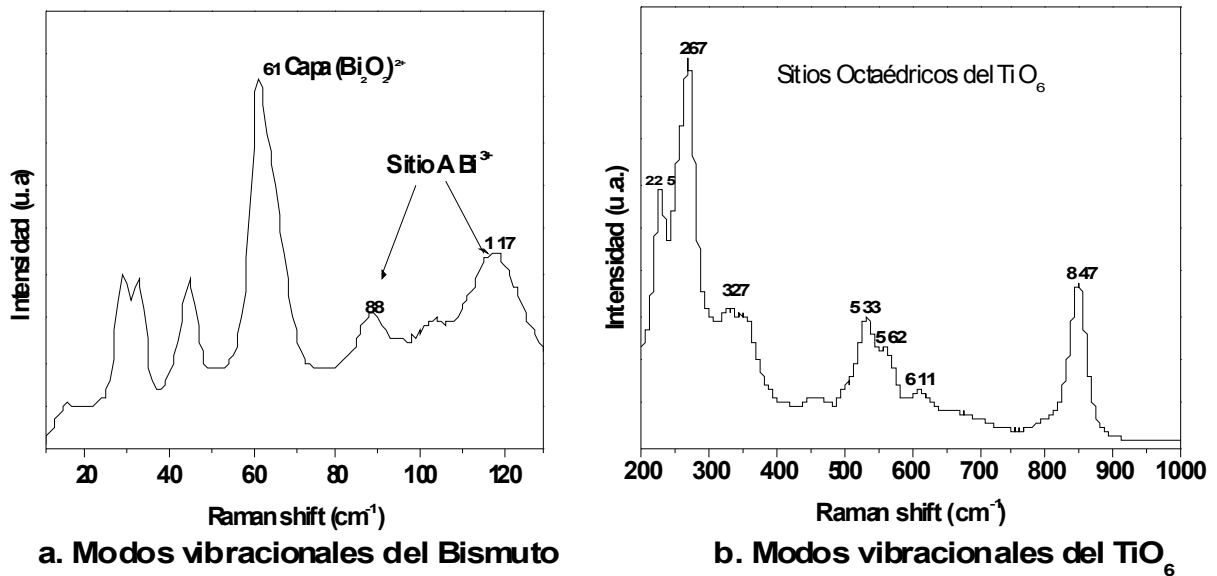


Figura 3.10. Espectro Raman del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La Figura 3.11 presenta el efecto del Eu^{3+} sobre los modos vibracionales del Bi^{3+} tanto en las capas (61cm^{-1}) como en los sitios A (88 y 117cm^{-1}) de la celda unitaria.

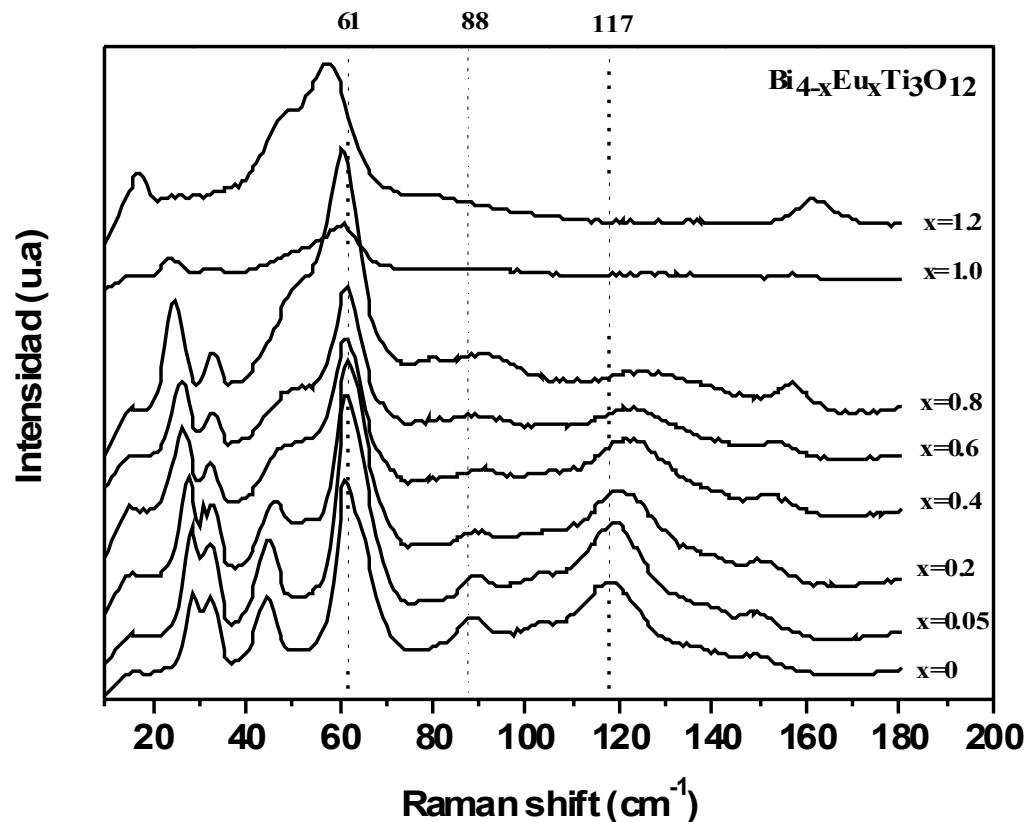


Figura 3.11. Espectros Raman para la serie $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, modos vibracionales del Bismuto

Se observa que el modo vibracional de las capas del Bi^{3+} (61cm^{-1}) no sufre algún cambio significativo antes de $x=1.0$, a partir de ahí la señal se mueve hacia la izquierda. En tanto que los

modos vibracionales de los sitios A (88 y 117 cm^{-1}) sufren corrimientos hacia la derecha desde un inicio hasta que la señal desaparece por completo a partir de $x=1$, ver tabla III.7.

Tabla III.7. Corrimientos de los modos vibracionales de las capas y sitios A

x	Capas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$	Sitios A Bi^{3+} (sitios dodecaédricos)	
0	61.5	88.4	117
0.05	61.7	89.5	117.7
0.2	62	90.7	119.1
0.4	61.5	91.6	120.4
0.6	61.6	91.6	121.1
0.8	60.75	92.3	123.1
1	61	-	-
1.2	57.5	-	-

En la figura 3.12 se ilustra una gráfica con los corrimientos de los modos vibracionales del bismuto, resumiendo lo descrito anteriormente.

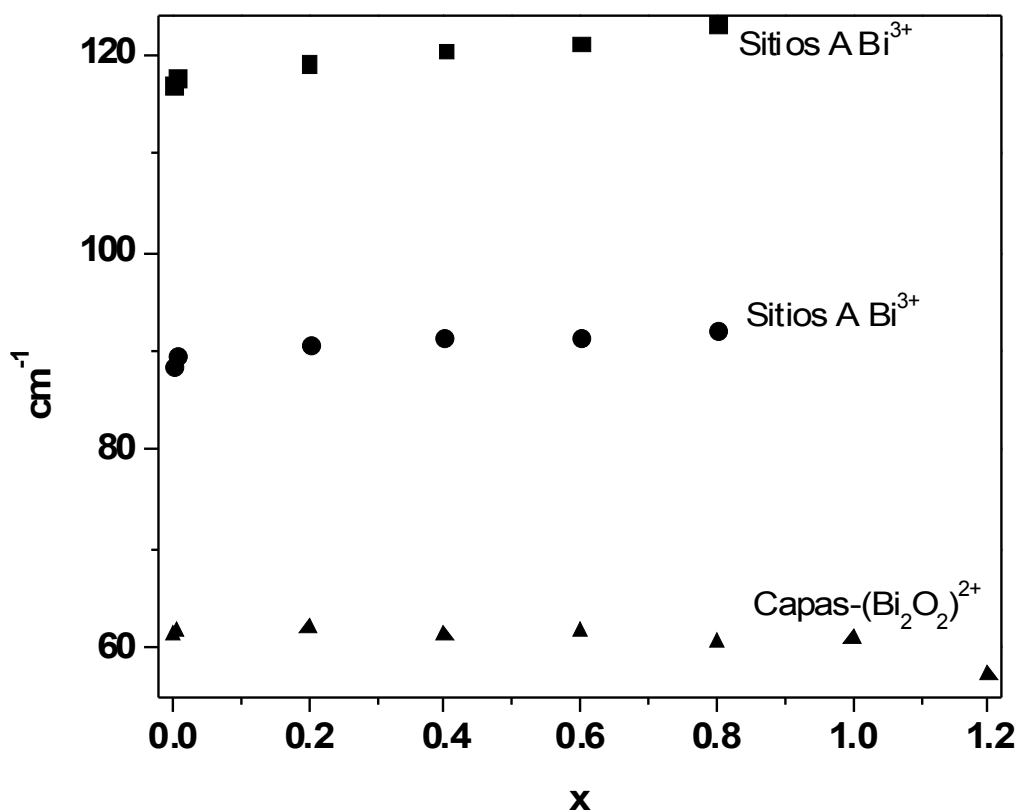


Figura 3.12. Variación de los modos vibracionales del Bismuto para la serie $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $0 < x < 1.2$

Al tener como evidencia que los modos vibracionales del Sitio A del Bi^{3+} se afectan desde un inicio con la presencia de Eu^{3+} a diferencia de las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, probablemente el Eu^{3+} tiene preferencia por sustituir a los iones del Bi^{3+} localizados en los sitios A (o dodecaédricos) del Bi^{3+} y sólo a concentraciones mayores se va introduciendo en las capas. Este resultado concuerda con el refinamiento Rietveld, en el que se observó que las distancias interatómicas del Bi-O de los sitios dodecaédricos sufrían cambios mientras que las distancias interatómicas del Bi-O de las capas permanecían inalterables. Desafortunadamente no se pudieron refinar los compuestos para $x > 0.8$ y

verificar el comportamiento de las capas a altas concentraciones observado en la espectroscopia Raman.

Por otra parte, a pesar de que el Eu^{3+} no puede sustituir a los iones Ti^{4+} por el impedimento del tamaño del radio iónico; los sitios octaédricos del TiO_6 sí se afectan por la presencia del Eu^{3+} . Como se observa en la figura 3.13, los modos vibracionales del TiO_6 sufren corrimientos en general hacia la derecha. Relacionándolo con los resultados del Refinamiento Rietveld, donde se observó que las posiciones de los iones Ti^{4+} se modificaron de su valor original, se puede concluir que los octaedros del TiO_6 se distorsionan.

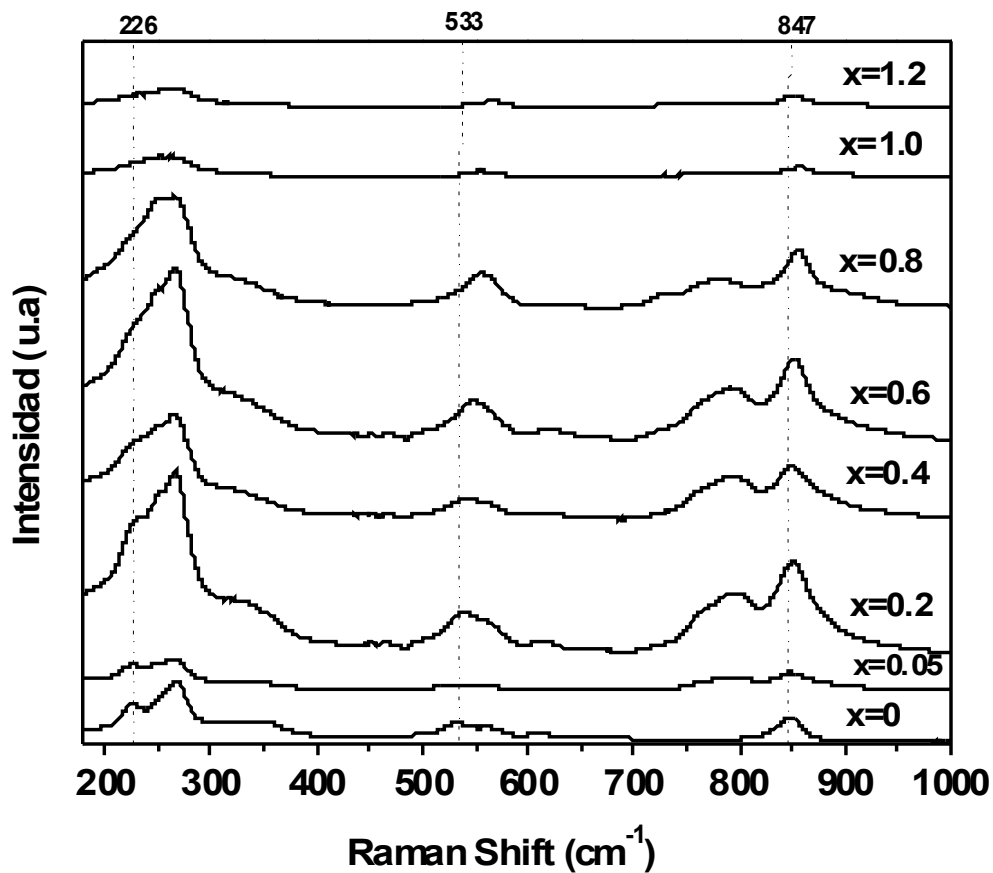


Figura 3.13. Espectros Raman para la serie $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, modos vibracionales del TiO_6 .

3.3. LUMINISCENCIA

Debido a la introducción del Eu^{3+} , el BiT adquiere propiedades luminiscentes. La solución sólida emite en el rojo, este efecto se detecta aún con pequeñas cantidades de Eu^{3+} . El objetivo de realizar los espectros de emisión y de excitación de la solución sólida fue para medir los tiempos de decaimiento y para observar si existían diferencias en las bandas producidas por la solución sólida y las producidas por los máximos correspondientes a las transiciones $f-f$ características de la tierra rara. Adicionalmente, esta técnica también proporcionó información acerca del efecto del Eu^{3+} en la estructura del BiT.

En la figura 3.14, se muestran los espectros de excitación a temperatura ambiente de las pastillas de la solución sólida del $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se tomó el máximo de 615 nm de la emisión del Europio $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ para obtener el espectro de excitación; el cual consiste de varias líneas asociadas con la transición del estado base $^7\text{F}_0$ de los componentes del estado excitado de configuración $4f^6$ para el Eu^{3+} . Una característica de este espectro es que se observa una nueva banda en la región entre 200 y 425 nm adicional a los máximos correspondientes a las transiciones $f-f$ características de la tierra rara. Esta nueva banda puede asociarse a una banda de transferencia de carga Eu-O o a la absorción del Bi^{3+} que transfiere su energía al Eu^{3+} .

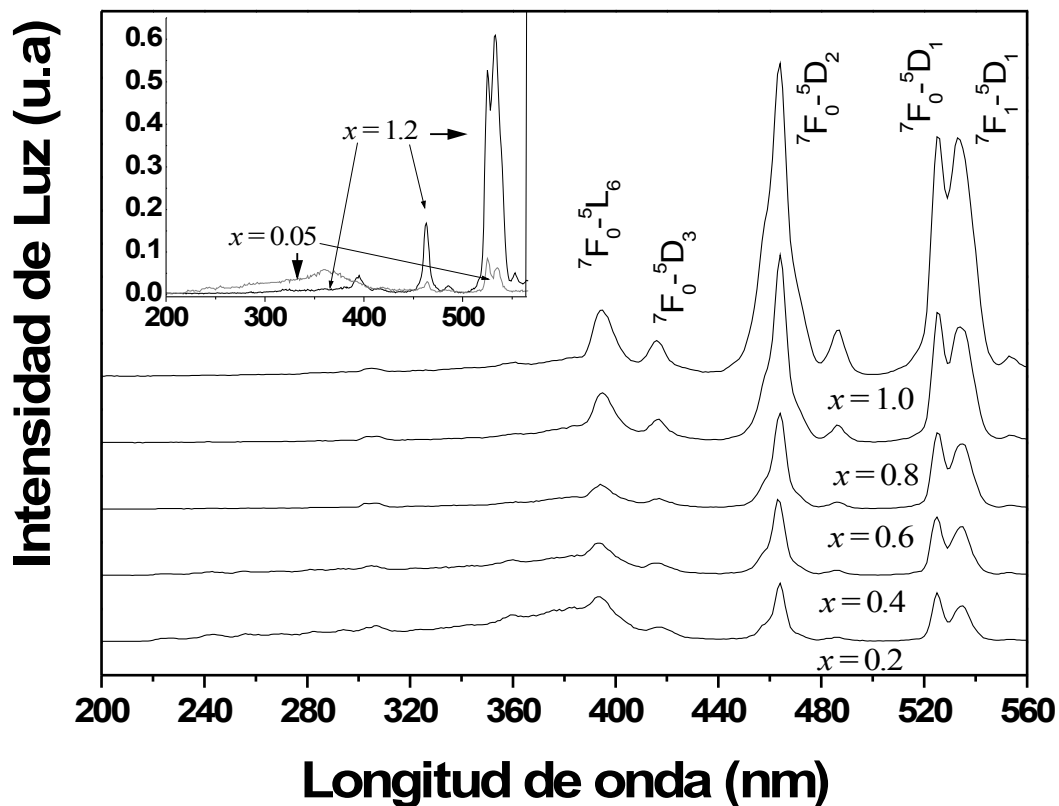


Figura 3.14. Espectro de excitación del pico de transición de emisión 5D_0 - 7F_2 Eu^{3+} a 615 nm.

En la figura 3.15 se presentan los espectros de emisión a temperatura ambiente de la serie de pastillas de $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, bajo condiciones de excitación en 525 nm (7F_0 - 5D_1). En el intervalo de 570-720 nm, los máximos de emisión corresponden a las transiciones del nivel 5D_0 a los niveles 7F_j ($j = 0,1,2,3,4$)²⁶ del Eu^{3+} . La forma del espectro se explica considerando, que donde quiera que los iones de Eu^{3+} ocupen los sitios de baja simetría, sus espectros de emisión pueden incluir transiciones dipolares-eléctricas como 5D_0 - ${}^7F_{0,2,4}$. La transición 5D_0 - 7F_2 es muy sensible a la variación del ambiente (simetría) de los iones Eu^{3+} , mientras que las intensidades relativas de las transiciones 5D_0 - 7F_2 y 5D_0 - 7F_1 indican la simetría del Eu^{3+} . La transición 5D_0 - 7F_1 , de carácter dipolar magnética, se observa en todo momento y su intensidad es casi independiente del sitio de simetría. Además, generalmente se admite, que el cociente de intensidades $R = I({}^5D_0$ - ${}^7F_2)/I({}^5D_0$ - ${}^7F_1)$ indica el grado de asimetría en los iones vecinos al europio. Los valores para R en la serie de pastillas $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se muestran en la figura 3.16-a. La intensidad del cociente R da información de la ocupación del Eu^{3+} en la estructura del BiT y su variación está relacionada con el cambio estructural en las vecindades de éste. Específicamente es posible usar al ión Eu^{3+} como sonda de la estructura cristalina promedio en función de x. Así, los datos espectroscópicos mostrados en esta figura,

parecen revelar que los iones Eu^{3+} ocupan diferentes sitios cristalográficos en la serie $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, estos sitios podrían relacionarse tanto con las capas como con los sitios dodecaédricos del compuesto.

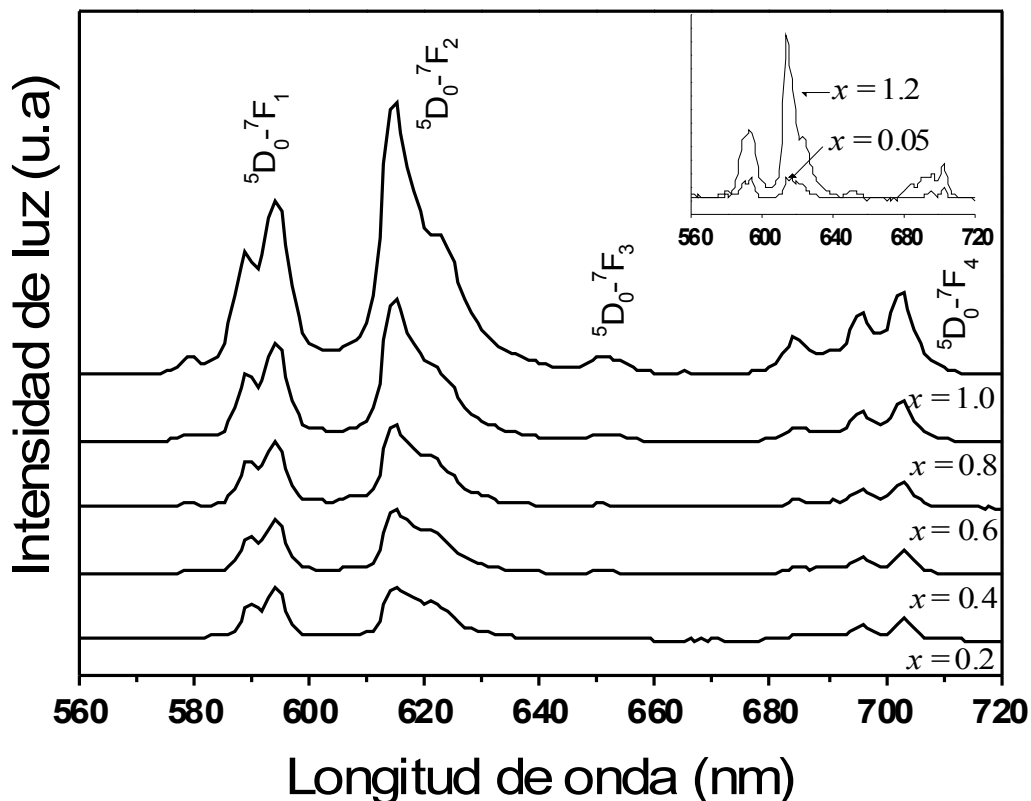


Figura 3.15. Espectro de emisión bajo excitación continua a 525 nm (${}^7F_0-{}^5D_1$).

Por otra parte, las mediciones de las vidas medias realizadas indican que el decaimiento de la luminiscencia del Eu^{3+} es exponencial. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.16-b, se observa que el valor para el tiempo de decaimiento característico τ , alcanza su máximo para $x=0.8$ cuando se excita a través de la transición ${}^7F_0-{}^5D_1$ en 525 nm. Además, los iones europio se localizan en sitios selectivamente excitados en 370 y 525 nm con diferentes tiempos de vida media Figura 3.16-b. Como se esperaba, cada sitio tiene un ambiente diferente como lo sugiere el cociente R. La diferencia de tiempos en las vidas para $x>0.05$ confirma la existencia de sitios cristalográficos diferentes para el Eu^{3+} , probablemente estos sitios diferentes corresponden a la sustitución del Eu^{3+} por el Bi^{3+} en ambos sitios: las capas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y la pseudo-perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$.

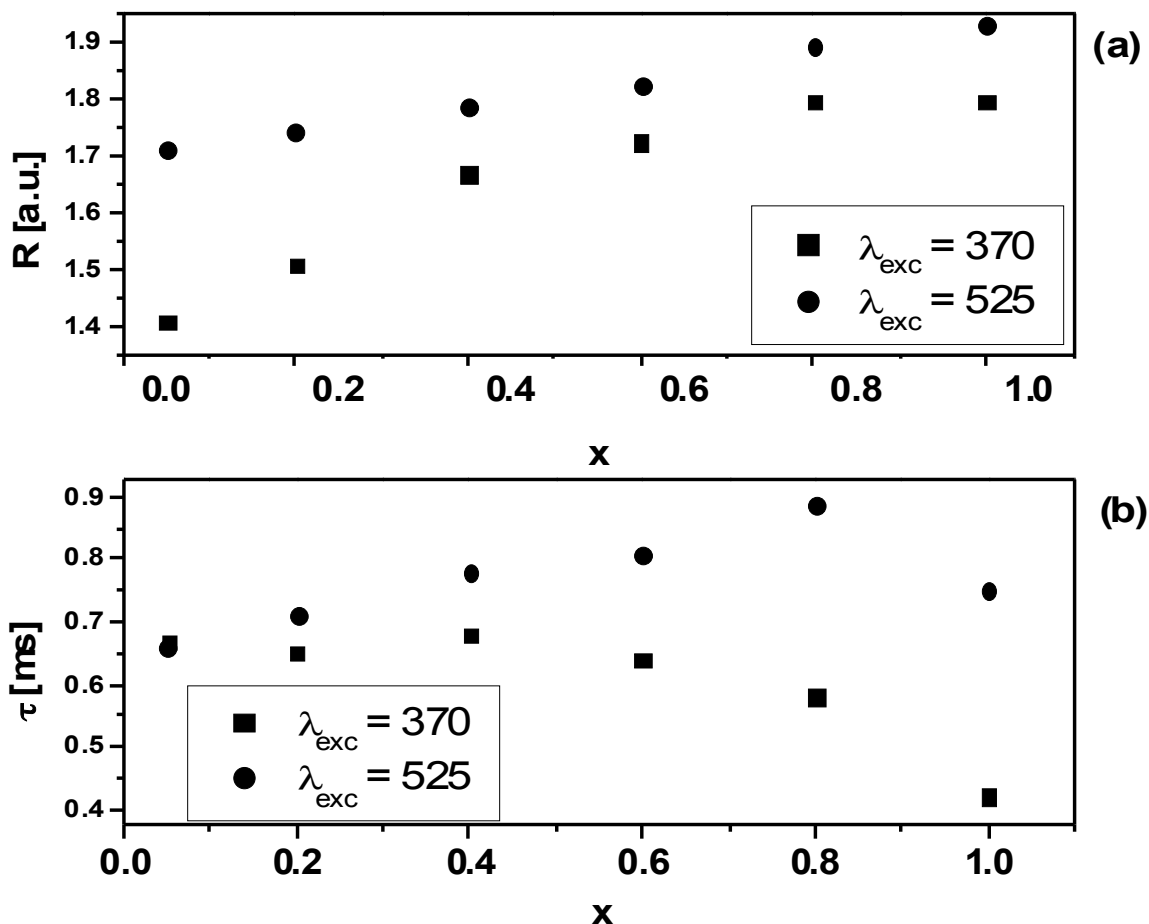


Figura 3.16. Radios de intensidades (a) y vidas medias (b) para la serie de $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

3.4. CALORIMETRÍA

El análisis calorimétrico es una técnica que proporciona información de cambios de fases que puede sufrir un compuesto por el efecto de la temperatura. Como se recordará el BiT es un material ferroeléctrico que tiene una temperatura de Curie alrededor de los 675°C . Es decir, a esa temperatura el BiT sufre una transformación en su estructura pasando de una simetría ortorrómbica a una simetría tetragonal⁴. Este cambio ocasiona que el BiT pierda sus propiedades ferroeléctricas por arriba de esta temperatura.

En un estudio de calorimetría diferencial de barrido (CDB o DSC en sus siglas en inglés), para el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se observan estos cambios a la temperatura de Curie, figura 3.17. Adicionalmente, se ve que esa transformación es reversible. Esto quiere decir que si se disminuye la temperatura, el BiT vuelve a adquirir sus propiedades ferroeléctricas.

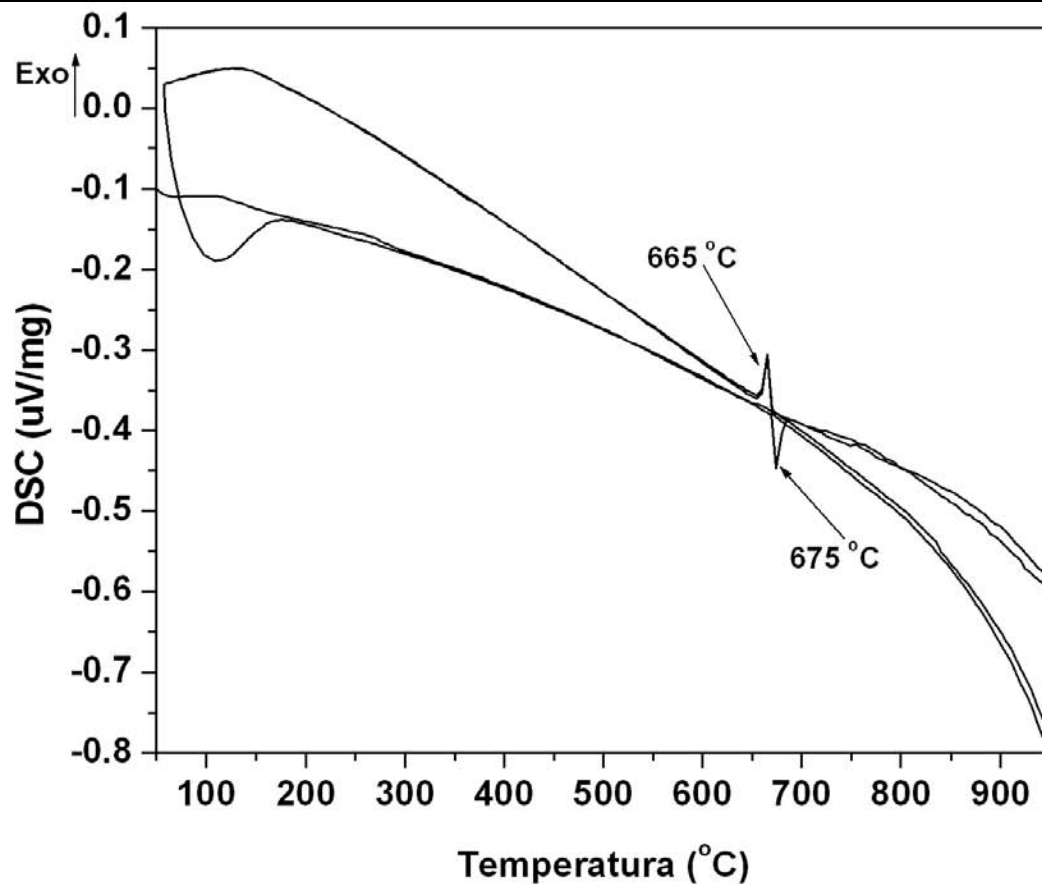


Figura 3.17. Análisis calorimétrico para el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El estudio calorimétrico realizado en la solución sólida fue para observar si la temperatura de Curie sufre algún cambio por la adición del Eu^{3+} . En principio este cambio es de esperarse, recordemos que la introducción del Eu^{3+} en la estructura del BiT ocasiona un cambio de celda de ortorrómbico a tetragonal; un cambio similar al que se produce en el BiT, pero por el efecto del Eu^{3+} no por la temperatura.

Se programó en el análisis térmico un proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento-enfriamiento comenzando desde temperatura ambiente hasta 950 $^\circ\text{C}$. En las gráficas 3.18 y 3.19 muestran como la temperatura de transición va disminuyendo gradualmente conforme aumenta la concentración de Eu^{3+} hasta que por arriba de $x=0.6$ ya no se observa ninguna señal. Probablemente en $x=0.8$ la transición de fase aparece, pero es posible que esta técnica no lo alcance a detectar.

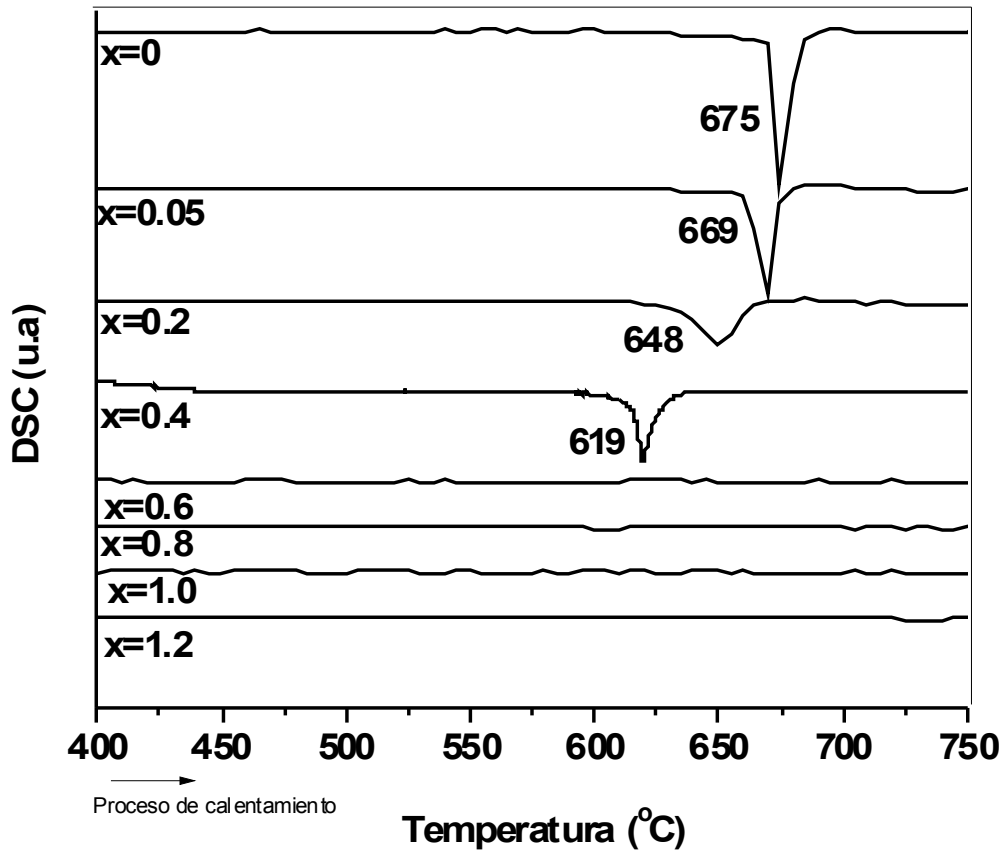


Figura 3.18. Efecto del Eu^{3+} en la temperatura de Curie-calentamiento

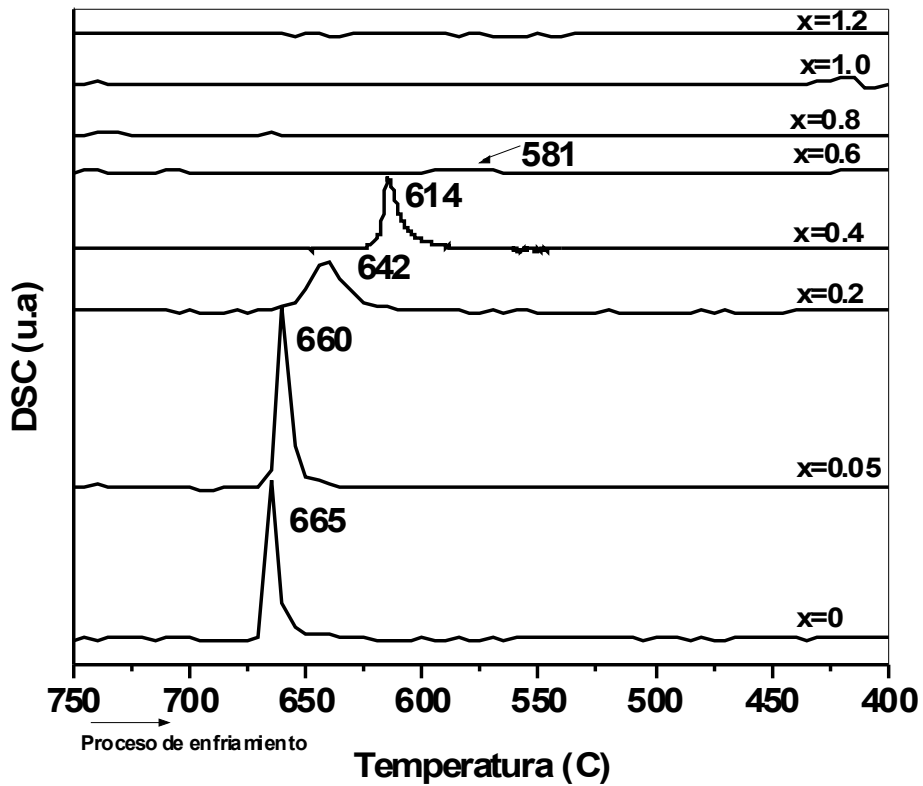


Figura 3.19. Efecto del Eu^{3+} en la temperatura de Curie-enfriamiento

Si graficamos la temperatura de transición contra la cantidad de Eu^{3+} (x), observamos que la temperatura de transición va disminuyendo linealmente, figura 3.20.

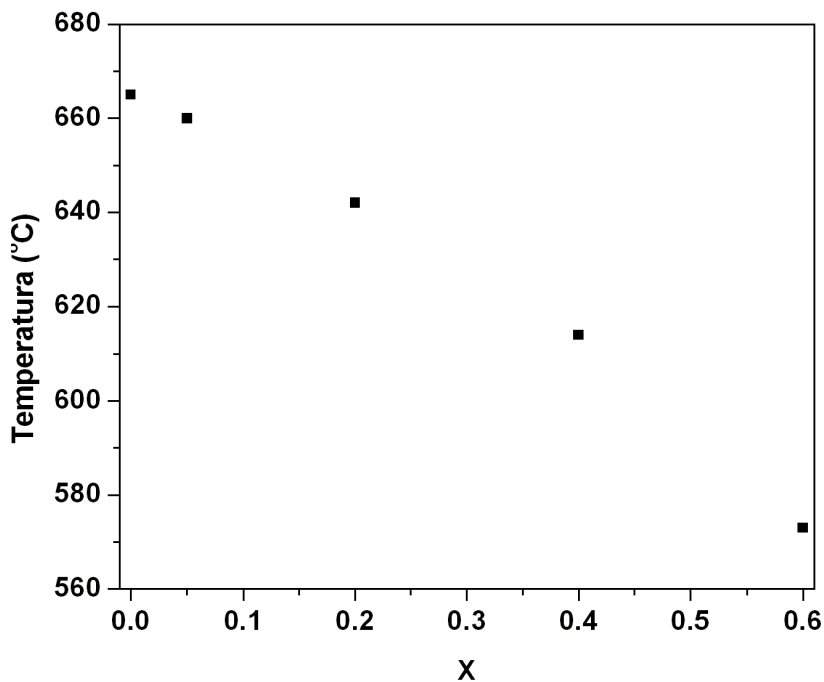


Figura 3.20. Variación de la temperatura de Curie (T_c) con la cantidad de Eu^{3+} detectado por DSC

En términos energéticos, se puede calcular la cantidad de energía que requiere el sistema para pasar de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica considerando, el área debajo del pico de transición y la masa de cada una de las muestras. Tabla III.8.

Tabla III.8. Cálculo de energías

x	Área	Masa (mg)	Energía (μJ)
0	2.7195	34.62	94.1491
0.05	2.4775	34.89	86.4340
0.2	1.2440	33.93	42.2089
0.4	1.0760	34.71	37.3497
0.6	0.5096	33.84	17.2449

La figura 3.21 muestra como a medida que se incrementa la cantidad de Eu^{3+} el sistema requiere menor energía para cambiar de fase. Se puede decir que la disminución de la temperatura de Curie se debe a la transformación de celda unitaria que sufre la solución sólida, aunque es necesario hacer un estudio de su respuesta eléctrica para conocer sus propiedades eléctricas.

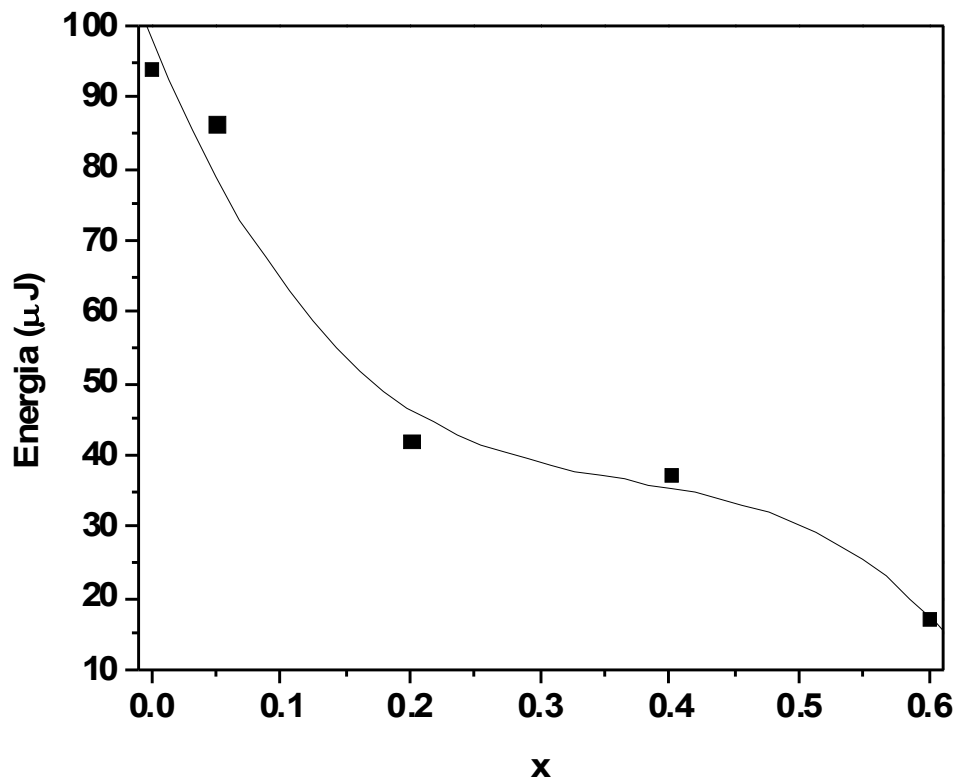


Figura 3.21. Decaimiento de energía con respecto a la concentración de Europio

3.5. SINTERIZACIÓN

Los granos característicos del BiT tienen forma de plaquetas. Al introducir el Eu^{3+} en la estructura del BiT provoca que la temperatura de sinterización cambie. De hecho la temperatura de sinterización varía en función de la concentración de Eu^{3+} (x). Las imágenes de la superficie de las pastillas de la solución sólida, obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido, se encuentran en el apéndice de esta tesis. Todas las imágenes fueron obtenidas por medio del detector de electrones retrodispersados a una amplificación de 5000x.

Un hecho que marcó el proceso a seguir fue el crecimiento del grano, ya que a cierta temperatura éste comenzaba a fundir. Por lo tanto, se buscó en primer lugar la temperatura de sinterización para cada composición, sin que los granos fundieran.

En el apéndice 1, aparecen las imágenes de la superficie para las concentraciones $x=0$, 0.05, 0.4, 0.6, 1, y 1.2 a su temperatura de sinterización. Se observa que el crecimiento del grano para $x=0$ y 0.05 fue mayor ($\sim 2 \mu\text{m}$ de ancho y $1 \mu\text{m}$ de espesor) que para el resto de las pastillas ($\sim 1 \mu\text{m}$ de ancho y $0.33 \mu\text{m}$ de espesor). Además, se observa que la temperatura de sinterización aumenta con la adición del Eu^{3+} pero vuelve a decrecer a partir de $x=1$. En la tabla III.9 se presentan las temperaturas de sinterización para las concentraciones $x=0$, 0.05, 0.4, 0.6, 1.0, 1.2.

Tabla III.9. Temperaturas de Sinterización

x	Tsin (°C)
0	850
0.05	850
0.4	1000
0.6	1000
1.0	950
1.2	900

La tabla III.10 presenta el porcentaje de densificación de estas pastillas. Si observamos las imágenes del apéndice 1 puede verse que hay huecos de mayor tamaño para $x=0$ y 0.05 . De hecho estas pastillas son las que presentan la menor densificación. En cambio con $x=0.4$ y 0.6 , las cuales presentan un tamaño de grano menor al resto de las pastillas, son las que presentan la mayor densificación.

Tabla III.10. Porcentaje Densificación de las pastillas a la temperatura de sinterización

x	Den. de Pastilla (g/cm ³)	Den. Teórica (g/cm ³)	% Densificación
0	7.6532	8.0521	95.05
0.05	7.6404	8.0361	95.08
0.4	7.6919	7.9484	96.77
0.6	7.7104	7.8818	97.83
1.0	7.4407	7.7763	95.68
1.2	7.4496	7.7328	96.34

Finalmente en la tabla III.11 se observa la variación de las densidades de las pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas. Cabe mencionar que las densidades de las pastillas se midieron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.5.3. Adicionalmente, las imágenes de las pastillas por arriba de la temperatura de sinterización presentaban granos fundidos similares a la figura 3.22.

Tabla III.11 Densidad a diferentes temperaturas de la solución sólida $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$

Composición	ρ a 850°C	ρ a 900°C	ρ a 950°C	ρ a 1000°C
	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)
0	7.6532	7.5684*	7.5531*	7.2950*
0.05	7.6404	7.5540*	7.4165*	7.3593*
0.4	No sinteriza	No sinteriza	No sinteriza	7.6619
0.6	No sinteriza	No sinteriza	No sinteriza	7.7104
1.0	No sinteriza	No sinteriza	7.2407	7.1513*
1.2	No sinteriza	7.4496	7.4002*	7.1704*

*Las imágenes de los granos se ven fundidos

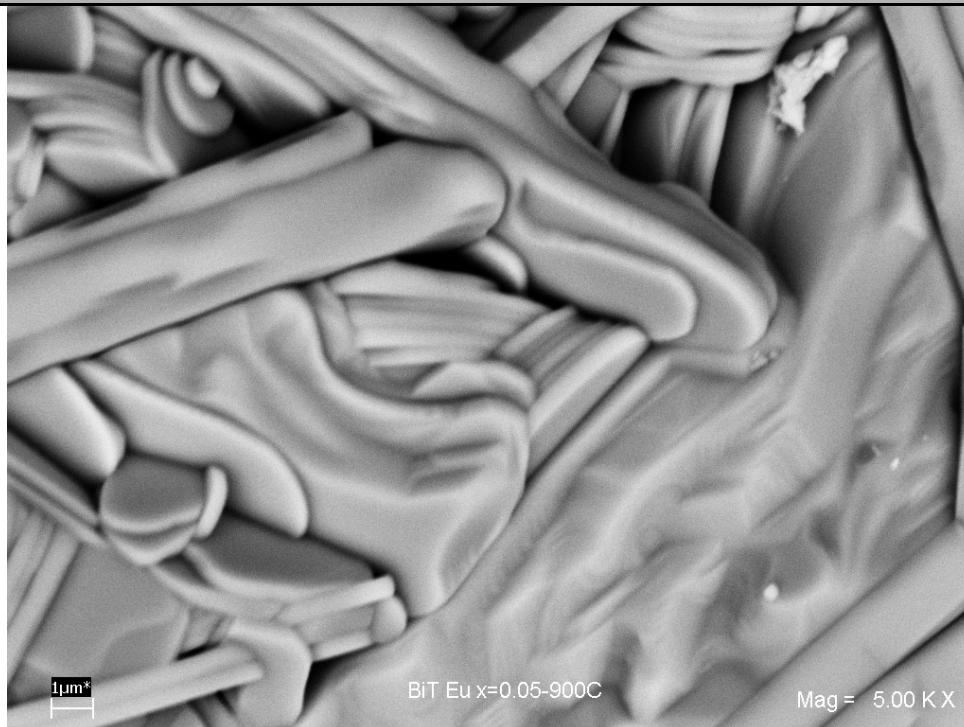


Figura 3.22. Microestructura de la pastilla $x=0.05$ a 900° C y $5kx$

Por otra parte, se sinterizaron las pastillas de cada concentración a las mismas condiciones de sinterizado para compararlas. Para ello se siguió el siguiente tratamiento térmico:

Se elevó la temperatura a 850° C, con una velocidad de calentamiento de 20° C/min, manteniéndose ahí durante 10 minutos. Posteriormente se elevó nuevamente la temperatura hasta 1000° C con la misma velocidad de calentamiento. Después de 10 minutos se enfrió hasta los 850° C a una velocidad de enfriamiento de 20° C/min. Finalmente las pastillas se sacaron de la mufla a 850° C para que se enfriaran a la temperatura ambiente.

Estas temperaturas se eligieron considerando la mínima y la máxima temperatura de sinterización. La idea era que se llevara a cabo el crecimiento del grano en todas las pastillas pero evitando que se fundieran. Las imágenes de la superficie de las pastillas se encuentran en el apéndice 2.

El resultado de este proceso no fue del todo exitoso porque para $x= 0.05$ y 1.2 los granos ya se ven fundidos. Sin embargo sí se aprecia la misma tendencia que en las fotos del apéndice 1. Es decir, el Eu^{3+} detiene el crecimiento del grano hasta $x= 0.8$ y por arriba de esta concentración vuelve a crecer el grano de forma similar que para $x= 0.05$. Esto nos vuelve a indicar que existe un cambio significativo, que en este caso se presenta en $x= 0.8$, el cual coincide con todos los análisis anteriores (XRD, DSC, Raman y Luminescencia).

Por último, se midieron las densidades de cada pastilla. La tabla III.12 muestra el porcentaje de densificación de la solución sólida. Si comparamos estos resultados con los de la tabla III.10, observamos que se obtuvo mayores densificaciones con este tratamiento que con el anterior y las

mayores densificaciones se presentan en $x= 0.2$ y 0.4 , las cuales tienen un menor tamaño de grano en comparación con el resto de las pastillas. Por el contrario, las muestras $x= 0.05$ y 1.2 son las que menos densifican y tienen el mayor tamaño de grano.

Tabla III.12. % Densificación de las pastillas a la misma condición de sinterizado

x	Den. de Pastilla (g/cm³)	Den. Teórica (g/cm³)	% Densificación
0	7.4966	8.0521	93.1012
0.05	7.6587	8.0361	95.3037
0.2	7.8364	8.0015	97.9366
0.4	7.7768	7.9484	97.8411
0.6	7.6800	7.8818	97.4397
0.8	7.6308	7.8390	97.3441
1.0	7.5300	7.7763	96.8327
1.2	7.4056	7.7328	95.7687

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La adición del Eu^{3+} en la red del BiT provoca un cambio de simetría de ortorrómbico a tetragonal que se refleja en cada uno de los análisis realizados.

Los difractogramas de Rayos X muestran un traslape en las reflexiones (200) y (020), (208) y (028), (0214) y (2014), (137) y (317) en función de la concentración de Eu^{3+} . Los parámetros de la celda obtenidos con el refinamiento Rietveld disminuyen con el contenido de Eu^{3+} , cuando $x=1.2$ los parámetros de la celda **a** y **b** (**a=b**) son prácticamente iguales y la celda de simetría ortorrómbica cambia a tetragonal.

La temperatura de transición de fase, o temperatura de Curie, que se observa en la gráfica del análisis calorimétrico del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ alrededor de los 675°C y que es reversible, disminuye con la adición del Eu^{3+} . Se observa que esta disminución de la temperatura de Curie T_c es lineal al incrementar la concentración de Eu^{3+} . Por arriba de $x=0.6$ ya no se detecta esta transición. Este estudio refleja que el Eu^{3+} provoca un cambio en sus propiedades ferroeléctricas. Como continuidad de este trabajo se propone hacer estudios de espectroscopia de impedancias y pruebas de polarización para obtener más información acerca de la Temperatura de Curie T_c . Por último, es evidente que este efecto en sus propiedades ferroeléctricas es una consecuencia del cambio de simetría que sufre la solución sólida.

El análisis Raman fue útil para conocer en que parte de la estructura se estaba introduciendo el europio. Aparentemente, el europio tiende a introducirse de manera preferente al sitio A o sitios dodecaédricos del Bi^{3+} ya que los modos vibracionales de este sitio se afectaron desde bajas concentraciones de Eu^{3+} hasta perder su señal; a diferencia de los modos vibracionales de las capas que se afectaron sólo a concentraciones mayores de Eu^{3+} ($x>1$). Esto concuerda con los resultados del refinamiento Rietveld, donde las distancias interatómicas de Bi-O de los sitios dodecaédricos se modificaron significativamente a diferencia de las distancias interatómicas de Bi-O en las capas para $x= 0.4, 0.6$ y 0.8 .

Por otra parte, los estudios de luminiscencia muestran que la introducción del europio en la estructura de BiT hace que éste emita en el rojo; y además aparece, aparte de las transiciones $f-f$ características de la tierra rara²⁴; una banda en la región de 200 a 425 nm. Esta banda podría estar asociada a una banda de transferencia de carga Eu-O, a la absorción del Bi^{3+} que transfiere su energía al Eu^{3+} o a ambas. Adicionalmente, la determinación de los tiempos de vidas a $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$ y $\lambda_{\text{ex}}=525\text{nm}$ muestran diferentes tendencias; lo cual confirma la existencia de sitios cristalográficos diferentes para el Eu^{3+} , que probablemente corresponden a la sustitución del Eu^{3+} por el Bi^{3+} en ambos sitios: las capas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y la pseudo-perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$. Es decir, el europio se introduce tanto al sitio A como a las capas de Bismuto.

En la microestructura, el BiT presenta granos en forma de plaquetas. La temperatura de sinterización de las pastillas cambia con la concentración de Eu^{3+} . En general, la temperatura de sinterización aumenta conforme se le adiciona europio hasta $x=0.8$. Por arriba de ésta

concentración la temperatura de sinterización disminuye. De manera similar el tamaño de grano disminuye hasta $x=0.8$ y por arriba de esta concentración vuelve a crecer.

Es evidente que el cambio de simetría ortorrómbica a tetragonal comienza entre $x=0.6$ y 0.8 ya que a éstas composiciones, en los análisis de Rayos X, Raman, Luminiscencia y Sinterización, siempre aparece una variación en su respuesta de cada uno de estos análisis.

Como se puede ver, estos análisis hacen comprender el efecto de la tierra rara en la estructura del BiT y da una idea de lo que se debe esperar con el estudio de sus propiedades eléctricas. Finalmente, sería importante hacer un estudio sobre el grupo espacial que le corresponde a la solución sólida del BiT con Eu^{3+} por arriba de $x=0.8$.

REFERENCIAS

1. B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 2, 1950, 519.
2. Young, Il Kim, Min Ku Jeon, Seong Ihl Woo, *J. Mater. Science L.* 22, 2003, 1655.
3. Subbarao E. C., *Phys. Rev.*, 122 (3), 1961, 804.
4. L. Néstor, G. Van Tendeloo and S. Amelink, *Phase Transitions*, 59, 1996, 135.
5. C.S. Riccardi, *Materials Letters*, 58, 2004, 2842.
6. G. Suyugal, *J. of Electroceramics*, 9, 2002, 187.
7. Burns Gerald, *Space groups for solid state scientist*, Academic Press Inc., 1990. 216
8. J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith, and M. I. Kay, *Ferroelectrics*, 3, 1971, 17.
9. A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, and A. C. Willis, *Acta Cry. B46*, 1990, 474.
10. C. H. Hervovhes and P. Lightfoot, *Chem. Mater.*, 11, 1999, 3359.
11. West A., *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, 1998.
12. Cordero B., *Apuntes del Curso de Difracción de Rayos X*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 1996.
13. Petrucci, Harwood. *Química General*, Prentice Hall, 2003.
14. C. Harris and M. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy*, Oxford University Press Inc., 1978.
15. Rossing Thomas, *Light science*, Spring-Verlag New York Inc., 1999.
16. González García Federico. Tesis de Doctorado. Posgrado de Ciencias Físicas-UNAM, 2004.
17. Llopiz Burell César, *Análisis térmico*, Edit. Pueblo y Educación, 1986.
18. Santoyo Jaime. Tesis de Maestría. Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales-UNAM, 1999.
19. Dean J., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, 1985, 5-7.
20. Ibarra Palos Alejandro. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química-UNAM, 1996.
21. Shannon, R.D, *Acta Crys.* A32, 1976, 751.
22. Brixner M., *Inorg. Chem.*, 3, 1971, 1065.
23. Wang Y., Xu G., Xuejin Z., Feng Y., Tang W., Cheng G. and Zhu Y., *Materials Letters*, 58, 2004, 813.
24. Kojima S., Imaizumi R., Hamazaki S. and Takashige M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1994, 5559.
25. Idink H., Srikanth V., William B. and Subbarao E. C., *J. Appl. Phys.*, 76 (3), 1994, 1819.
26. Liu G. and Jacquier Bernard, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, 2005.
27. Pathwardhan J., Rahaman M., *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 133.

APÉNDICE 1

MORFOLOGIA DE LAS PASTILLAS A LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN , 5KX



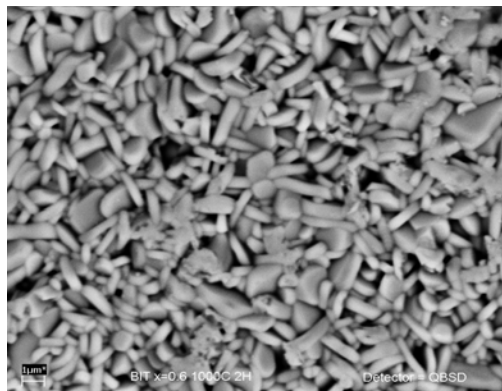
BiTEu x=0 a 850° C-2h



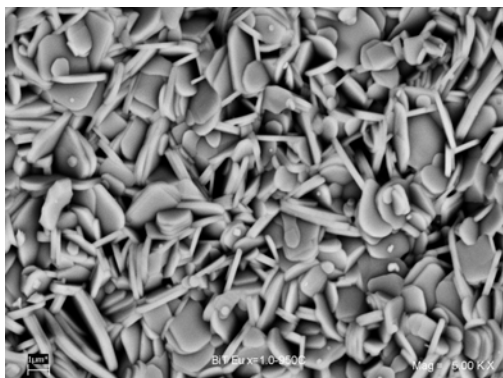
BiTEu x=0.05 a 850° C-2h



BiTEu x=0.4 a 1000° C-2h



BiTEu x=0.6 a 1000° C-2h



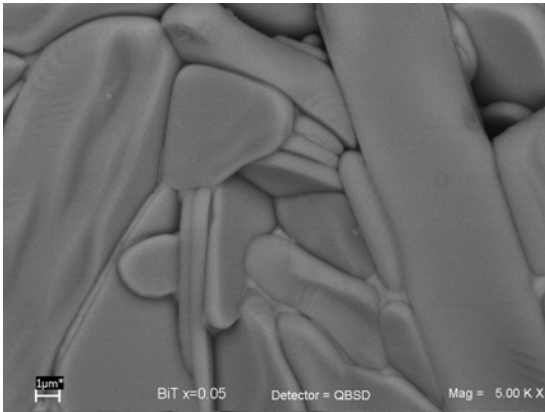
BiTEu x=1 a 950C-2h



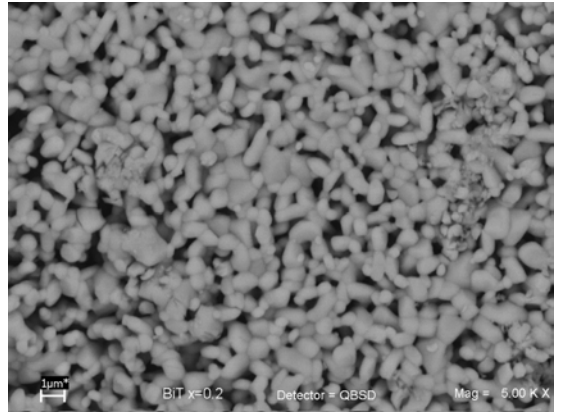
BiTEu x=1.2 a 900 C-2h

APÉNDICE 2

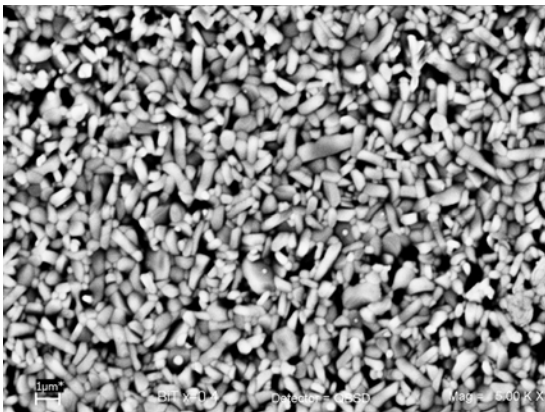
MORFOLOGÍA DE LAS PASTILLAS AUNA SOLA CONDICIÓN DE SINTERIZADO, 5KX



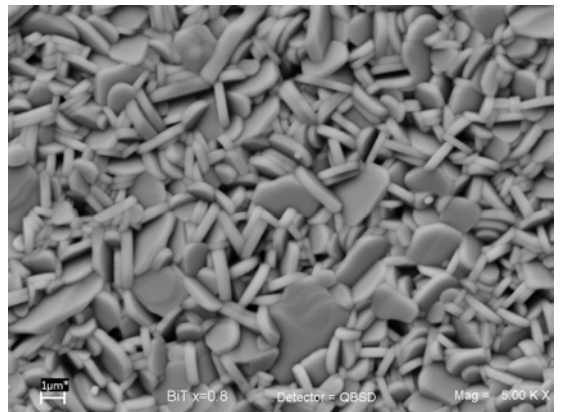
BiTEu x=0.05



BiTEu x=0.2



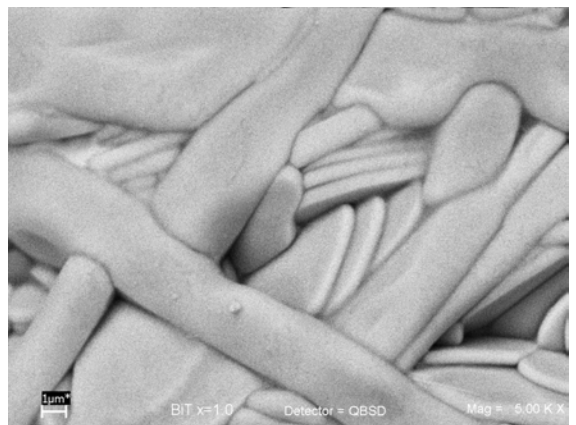
BiTEu x=0.4



BiTEu x=0.8



BiTEu x=1.0



BiTEu x=1.2

NOTA ADICIONAL

Se asistió a tres congresos internacionales presentando los resultados de este trabajo:

1. The IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society 2005-Portoroz
2. The 11th International Meeting on Ferroelectricity 2005-Iguazú
3. The Materials Research Society Fall Meeting 2005-Boston

Adicionalmente fueron aceptados los siguientes artículos

1. M. E. Villafuerte-Castrejón, F. Camacho-Alanís, F. González, A. Ibarra-Palos, G. González, L. Fuentes and L. Bucio. Luminescence and structural study of $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$ solid solution. The Journal of the European Ceramic Society. Aceptado.
2. F. Camacho-Alanís, M. E. Villafuerte-Castrejón, G. González, A. Ibarra-Palos, J. Ocotlán-Flores, R.Y. Sato-Berrú, J. M. Saniger, M. Villegas and J. F. Fernández. Solid Solution Characterization of $Bi_4Ti_3O_{12}$ with Eu^{3+} . The Ferroelectrics. Aceptado.