

Óxidos con estructura tipo perovskita laminar: síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas

A. CASTRO

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco, 28049 Madrid. España.

Los óxidos tipo Aurivillius presentan una estructura perovskita laminar, constituida por el apilamiento de capas tipo perovskita $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ y capas $[Bi_2O_2]$. Se estudia la estabilidad estructural de estos óxidos en función de los radios iónicos de los cationes que participan en ellos y de la influencia de pares electrónicos libres (ns^2) asociados a los cationes que constituyen la capa de bismuto. Se han puesto a punto métodos alternativos que permiten optimizar las condiciones de síntesis y abaratar los sistemas de producción, como el de activación mecanoquímica. Se muestran ejemplos de fases de Aurivillius, en los que se pone de manifiesto las propiedades ferro-piezoeléctricas y de conductividad iónica de estos materiales. La mesoestructura y propiedades ferro-piezoeléctricas se ven netamente mejoradas gracias a la utilización del método mecanoquímico. Se demuestra que la T_c es fuertemente dependiente de la estructura cristalina, la cual depende del tamaño y naturaleza de los cationes que constituyen cada fase. La conductividad iónica en estos materiales se produce por salto de iones oxígeno entre posiciones ocupadas y vacantes en la capa perovskita, mientras que es insensible a la presencia de vacantes aniónicas en la capa de bismuto. Tratamientos mecánicos permiten el reciclado de ciertos materiales deteriorados en ciclos térmicos.

Palabras clave: Perovskitas laminares; pares electrónicos no enlazados; activación mecanoquímica; ferro-piezoeléctricidad; conductividad iónica.

Layered Perovskite Oxides: Synthesis, Structural Characteristics and Electrical Properties

The Aurivillius type oxides show a layered perovskite structure, built up by the interleaved of perovskite $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ and $[Bi_2O_2]$ sheets. The structural stability of these oxides is presented as a function of the ionic radii and lone pair of electrons (ns^2) of cations. New mechanochemical activation synthesis methods have been used in order to facilitate the preparation of Aurivillius phases and to cheapen their production systems. Some Aurivillius ferro-piezoelectric and ionic conductors examples are shown. The mesostructure and ferro-piezoelectric properties are improved by processing materials from mechanochemically activated amorphous powdered precursors. Change in unit-cell volume of these materials, by means of cationic substitutions, are responsible for the changes of their T_c . Ionic conductivity in Aurivillius oxides occurs by hopping between neighboring oxygen positions within perovskite layer while ion migration within bismuth layer would have a negligible contribution. Mechanical processes can recycle some of these materials, damaged by consecutive thermal treatments.

Key words: Layered perovskites; lone pair of electrons; mechanochemical activation; ferro-piezoelectricity; ionic conductivity.

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos pertenecientes al tipo estructural de las perovskitas son conocidos por el gran número de propiedades físicas de interés que pueden presentar, las cuales pueden controlarse atendiendo a tres aspectos: la composición química, puesto que es posible realizar dopados y sustituciones catiónicas en ellos; la estructura cristalina, influida por las características estereoquímicas de los iones que los constituyen; y los métodos de síntesis utilizados, con fuerte repercusión en la mesoestructura final de los materiales.

Las perovskitas ideales presentan una estructura tridimensional, con simetría cúbica y responden a la fórmula general ABO_3 (1). Su estructura está constituida por octaedros BO_6 que se unen entre sí, compartiendo todos sus vértices, dando lugar a una distribución infinita de octaedros en las tres direcciones del espacio. Los cationes A, de mayor tamaño que los B, se sitúan en huecos cubo-octaédricos entre los citados octaedros.

Tomando como origen este tipo estructural, existe una serie de familias cuya estructura se describe como perovskitas en capas, entre ellas están: las fases de Aurivillius (AU) $[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, las Ruddlesden-Popper (RP) $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, las Dion-

Jacobson (DJ) $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ y los óxidos superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) de bismuto, talio y mercurio. Todos estos compuestos se caracterizan estructuralmente por estar constituidos por capas tipo perovskita, de fórmula general $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, alternadas con capas $[Bi_2O_2]$ en las fases Aurivillius, cuya estructura es idéntica al PbO rojo, cationes A' de alcalinos o alcalinotérreos en las RP y DJ (Figura 1), o incluso ambas cosas en los HTSC-Bi ($[Bi_2O_2]Sr_2[Ca_{n-1}Cu_nO_{3n+1-x}]$ $x=n-1$). Puesto que la única diferencia existente entre las fases RP y DJ radica en la densidad de carga positiva que se aloja entre las láminas tipo perovskita, +4 y +1 respectivamente, se han podido sintetizar fases con características intermedias entre ambas (2,3). Además, también se ha demostrado la relativa facilidad de transformación entre materiales AU y RP, manteniendo el esqueleto perovskita inalterado (4).

Todos estos óxidos en capas son muy estudiados por la variedad de propiedades que presentan, entre las que puede destacarse, además del fenómeno de la superconductividad (5), la conductividad catiónica en las fases RP y, sobre todo, en las DJ (6,7), y la ferroelectricidad (8,9) y conductividad aniónica (10,11) en las fases tipo Aurivillius.

En este trabajo se revisan los resultados obtenidos recientemente, referentes al estudio de óxidos con estructuras tipo Aurivillius, que permiten establecer correlaciones importantes en cuanto a composición química, métodos de síntesis empleados, estructura cristalina y propiedades de los materiales obtenidos. Para ello se darán ejemplos concretos de materiales $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, con valores de n comprendidos entre 1 y 3.

2. ESTABILIDAD ESTRUCTURAL DE LAS FASES $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$

Desde hace mucho tiempo se conoce la posibilidad de realizar sustituciones catiónicas en las posiciones A y B de la capa perovskita, en las fases tipo Aurivillius, con unas restricciones similares a las existentes para las perovskitas tridimensionales. Estas limitaciones se plasman según la ecuación de Goldschmidt (12), la cual permite predecir la estabilidad de las fases, en función de los valores de los radios iónicos de los cationes A y B que las constituyen, y se define como:

$$t = (R_A + R_O) / (R_B + R_O)^{1/2}$$

donde t es el factor de tolerancia y R_A , R_B y R_O los radios iónicos de los cationes A y B y del anión O, respectivamente.

Se ha comprobado que para las fases de Aurivillius los límites aceptables para el factor de tolerancia son tanto más estrechos cuanto mayor es n , es decir, el tamaño de la capa perovskita (13,14). Esto es lógico, puesto que ha de producirse una adaptación entre dicha capa y la bismuto-oxígeno.

Aunque esta posibilidad de sustitución da una cierta libertad de acción a la hora de diseñar nuevas fases pertenecientes al tipo estructural Aurivillius, hasta hace poco había dos cuestiones que se consideraban básicas e inamovibles para la estabilidad de estas fases: los cationes B debían poseer una configuración electrónica de capa completa; y la capa bismuto-oxígeno era inalterable, es decir, no se podía sustituir el Bi^{3+} por ningún otro catión sin destruir la estructura (15).

El trabajo realizado por el equipo investigador del autor ha desmentido estas dos afirmaciones, de forma que se han preparado varios óxidos pertenecientes a este tipo estructural con V^{4+} , con configuración electrónica d^1 , ocupando la posición B de la capa perovskita, como por ejemplo Bi_2VO_5 (16,17) o $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{VO}_5$ (18). Además se abordó la posibilidad de sustituir el Bi^{3+} , en su capa, por distintos cationes, con diferentes estados de oxidación y radios iónicos, pero aplicando el criterio de que poseyeran, al igual que el Bi^{3+} , un par electrónico no compartido ns^2 . De esta manera, se consiguió la sustitución por los cationes Ti^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} y Te^{4+} (19-27), dependiendo el mayor o menor grado de la misma de la similitud entre los radios iónicos de los cationes sustituyentes con el del bismuto ($r_{\text{Bi}^{3+}}=0.96 \text{ \AA}$) (28). Así, por ejemplo, el Pb^{2+} , con radio muy próximo al del Bi^{3+} ($r_{\text{Pb}^{2+}}=0.98 \text{ \AA}$), puede sustituirle hasta incluso el 100% (22), mientras que el Te^{4+} , mucho más pequeño ($r_{\text{Te}^{4+}}=0.66 \text{ \AA}$), solo puede sustituirle en un 25% como máximo (27).

La razón que explica la viabilidad de estas sustituciones es estereoquímica. Puesto que el bismuto presenta en su capa la típica coordinación hacia un lado de los cationes poseedores de pares electrónicos no compartidos (1,29), con dicho par

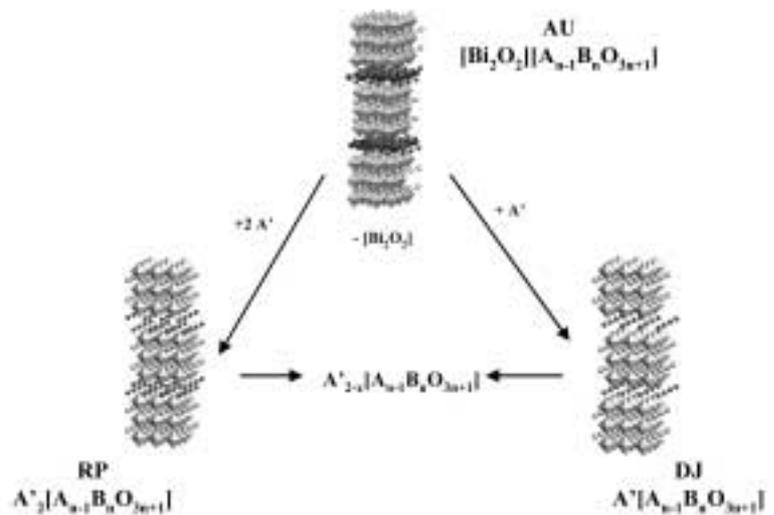


Figura 1. Comparación entre las estructuras de las fases tipo Aurivillius, Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson.

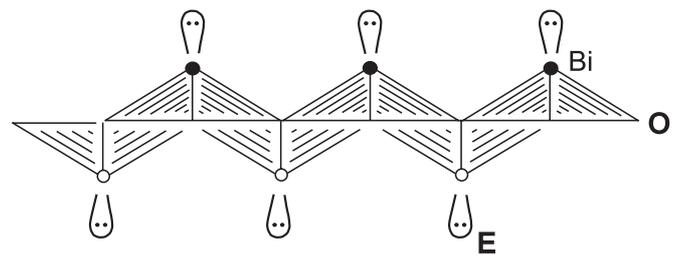


Figura 2. Entorno de coordinación del Bi^{3+} en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de las fases tipo Aurivillius. (E – par electrónico $6s^2$ no compartido de Bi^{3+}).

dirigido hacia las posiciones más alejadas de los oxígenos (Figura 2), solo otro catión que tenga las mismas características, es decir, posea también un par electrónico no enlazado, podrá admitir este tipo de coordinación y, por tanto, mantener la estabilidad de la estructura. Este hecho es particularmente importante en estos óxidos tipo Aurivillius, pues se produce una repulsión electrostática entre dicho par libre y los oxígenos terminales de la capa perovskita $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, hacia los que está dirigido, pudiendo ser la causa de las distorsiones observadas en esa capa, directamente relacionadas con las propiedades ferroeléctricas de estos materiales (15,30).

Gracias a la aplicación de estos criterios, se han introducido novedades importantes en los óxidos tipo Aurivillius, como la presencia de vacantes aniónicas en la red, por ejemplo en Bi_2VO_5 (16,17), $\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{9-9x/2-x/2}$ (22), $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_x\text{SrNb}_2\text{O}_{9-x}$ (19) o $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12-x/2-x/2}$ (31), o la alteración del balance de cargas entre capas, como es el caso de $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2]^{(1+x)/2}[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{(1-x)/2}$ (27,31) o $[\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_2]^{(1-x)/2}[\text{Sr}_{1-2x}\text{La}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_9]^{(1-x)/2}$ (19). En definitiva, se consigue dar mayor flexibilidad a estos materiales, de forma que se pueden diseñar compuestos con composiciones químicas y estructuras cristalinas determina-

das, con vistas a obtener propiedades particulares. En la Tabla I se recogen las nuevas fases tipo Aurivillius preparadas, entre las que cabe destacar las Sb_2BO_6 (B=W, Mo), una vez revisada la literatura, primeros óxidos pertenecientes a este tipo estructural sin bismuto (23,25).

3. IMPORTANCIA DE LOS METODOS DE SÍNTESIS UTILIZADOS

En general, todos los óxidos y disoluciones sólidas recogidas en la Tabla I han podido ser preparadas por el método clásico de síntesis en estado sólido, o método cerámico, es decir, por calentamientos prolongados a temperaturas altas, de mezclas de reactivos simples de cada uno de los cationes. Este método de síntesis es el más extendido para la preparación en forma de polvo de este tipo de materiales, no solo los óxidos tipo perovskita en capas, sino en general óxidos pertenecientes a cualquier tipo estructural, que se emplean posteriormente como precursores para la preparación de materiales cerámicos. Sin embargo, plantea problemas importantes en su aplicación, entre los que cabe destacar: las pérdidas de estequiometría, debido a la eliminación de alguno de los componentes a temperaturas elevadas, es importante recordar que los óxidos de cationes poseedores de pares electrónicos no compartidos presentan elevadas presiones de vapor, incluido el Bi_2O_3 , desde temperaturas inferiores a la de síntesis de la fase buscada; el crecimiento exagerado de cristales a altas temperaturas, con perjuicio para el procesado de los materiales; y los elevados costes energéticos, de tiempo y, por tanto, económicos que implica.

De esta manera, pareció adecuado poner a punto métodos alternativos de síntesis y procesado para los materiales tipo perovskita en capas, en particular para las fases de Aurivillius, que permitan soslayar los problemas anteriormente mencionados. Así se han desarrollado dos métodos diferentes: un método de química suave, por vía húmeda, diferente de la coprecipitación y, sobre todo, métodos de activación mecanoquímica.

El primero de estos métodos, llamado de la n-butilamina, ha comenzado a utilizarse muy recientemente para óxidos tipo Aurivillius (32), aunque ya había sido aplicado en la síntesis de óxidos con estructura tipo espinela, y otros tipos estructurales, para la obtención de catalizadores, termistores, materiales para cátodo en baterías de litio y, en general, para la obtención de ferritas de zinc con alto valor añadido (33,34). El método consiste en la precipitación de un precursor pulverulento, amorfo o muy poco cristalino, por adición de n-butilamina diluida, desde una suspensión de uno de los reactivos en una disolución acuosa de otro u otros. Mediante posteriores tratamientos térmicos a temperaturas moderadas del citado precursor, se obtienen las fases deseadas con estricto control de la estequiometría. Además, el pequeño tamaño de partícula del precursor facilita el procesado posterior de los materiales y la obtención de cerámicas con elevada densidad.

La otra alternativa propuesta consiste en utilizar una vía de reacción en estado sólido, diferente al clásico método cerámico. En general, uno de los hechos significativos que distinguen las reacciones en estado sólido, es la influencia de defectos cristalinos en el control de la cinética y termodinámica de las reacciones, de forma que aunque los mecanismos de reacción en estado sólido no son sensibles a todos los defectos, se puede intentar controlar las reacciones introduciéndolos o eliminándolos de los reactivos de partida. Existen diversos

TABLA I. FASES TIPO AURIVILLIUS SINTETIZADAS.

<i>n</i> =1 (Ref. 16-18, 23-26, 42, 54-57)			
Bi_2WO_6	Bi_2MoO_6 (*)	Sb_2WO_6 (*)	Sb_2MoO_6 (*) Bi_2VO_3 (*)
$Bi_2W_{1-x}Mo_xO_6$			$0 \leq x \leq 0.5$
$Bi_2W_{0.75}Mo_{0.25}O_6$ (**)			
$Bi_{2-x}Sb_xWO_6$ (**)			$0 \leq x \leq 1.25$
$Bi_{2-x}Sb_xVO_5$			$0 \leq x \leq 0.4$
$Bi_{1.6}Sb_{0.4}VO_5$ (*)			
$Bi_2V_{1-x}Sb_xO_{5.5}$			$0 \leq x \leq 0.4$
$Bi_2V_{0.6}Sb_{0.4}O_{5.5}$ (*)			
$Bi_2VO_{5+\delta}$			$0 \leq \delta \leq 0.5$
$Bi_2VO_{5.5}$ (*)			
$Sb_2W_{1-x}V_xO_6$			$x \leq 0.5$ $x/2 \leq \delta \leq x$
$Sb_2W_{0.75}V_{0.25}O_{5.75}$ (*)			
<i>n</i> =2 (Ref. 19-22, 27, 31, 41, 43, 44, 49-51)			
$Bi_2SrNb_2O_9$ (#)	$Bi_2SrTa_2O_9$	Bi_3NbTiO_9 (#)	
$(Bi_2NbTiO_9)_{1-x}(Bi_2SrNb_2O_9)_x$ (#)			
$Bi_{2-x}Pb_xSrNb_2O_{9-x/2}$			$0 \leq x \leq 2$
$Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}La_xNb_2O_{9-x/2}$			$0 \leq x \leq 1$
$Bi_{2-x}Ti_xSrNb_2O_{9-x}$	$Bi_{2-x}Sn_xSrNb_2O_{9-x/2}$	$Bi_{2-x}Sb_xSrNb_2O_9$	$0 \leq x \leq 1$
$Bi_{2-x}Ti_xSr_{1-x}La_xNb_2O_{9-x/2}$			$0 \leq x \leq 0.5$
$Bi_{2-x}Ti_xSr_{1-2x}La_{2x}Nb_2O_9$			$0 \leq x \leq 0.25$
$Bi_{2-2x}Pb_xTe_xSrNb_2O_9$			$0 \leq x \leq 0.5$
$Bi_{2-x}Te_xSr_{1-x}A_xNb_2O_9$		A=Na	$0 \leq x \leq 0.5$
$Bi_{2-x}Te_xSr_{1-x}A_xNb_2O_9$		A=K	$0 \leq x \leq 0.25$
$Bi_{2-x}Te_xSrNb_{2-x}B_xO_9$		B=Ti, Zr, Hf	$0 \leq x \leq 0.5$
<i>n</i> =3 (Ref. 31,32)			
$Bi_2Ti_2O_{12}$ (#)	$Bi_2Sr_2Nb_2TiO_{12}$		
$Bi_{2-x}Pb_xSr_2Nb_2TiO_{12-x/2}$			$0 \leq x \leq 1$
$Bi_{2-x}Pb_xSr_{2-x}La_xNb_2TiO_{12}$			$0 \leq x < 2$
$Bi_{2-x}Pb_xSr_2Nb_{2-x}Ti_{1-x}O_{12}$			$0 \leq x \leq 1$
(*) - Determinación de estructura cristalina por difracción de rayos X sobre monocristal			
(**) - Refinamiento de estructura por difracción de rayos X o neutrones sobre polvo			
# - Fases preparadas por métodos alternativos de síntesis			

métodos capaces de alterar los sólidos mediante cambios en la concentración de defectos, entre los que cabe destacar el de activación mecanoquímica (35).

Se ha observado que el método de activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute tanto en la mejoría de sus condiciones estáticas, como en la disminución de las energías de activación para que se den determinadas reacciones químicas. Así, durante el tratamiento mecánico pueden ocurrir todo tipo de desordenes, tanto estructurales, como composicionales, como morfológicos, particularmente al cambiar la intensidad y tipo de acción mecánica. Lo que parece claro, es que los cambios que ocurren durante la activación mecanoquímica de sólidos pueden ser usados para intensificar la reactividad de estos, pero siempre teniendo en cuenta que tal proceso de activación no comienza hasta que las partículas alcanzan un tamaño mínimo a partir del cual ya no se produce más fragmentación.

En general, la activación mecanoquímica de sólidos se utiliza para eliminar las dificultades típicas en las reacciones de estado sólido, consiguiéndose alguno de los siguientes fines: creación de mecanocomposites que se obtienen cuando los componentes no interaccionan químicamente, pero sus propiedades físicas y químicas se ven alteradas en la interfase; formación de soluciones sólidas, incluso con proporciones no esperadas de los distintos componentes; verdaderas reacciones químicas en estado sólido, en cuyo caso se denomina mecanosíntesis (36). En resumen, las diferencias fundamentales entre los métodos de estado sólido convencionales y los de activación mecanoquímica se deben a que en estos últimos se producen: cambios locales de temperatura y presión en la región de contacto y constante renovación de dicho contacto entre reactivos, debido al movimiento de los mismos.

El método de activación mecanoquímica y mecano-síntesis fue, en principio, aplicado para la síntesis de aleaciones, aunque poco a poco, desde no hace mucho tiempo, se va desarrollando para la preparación de óxidos metaestable o con propiedades optimizadas para diversos fines (37,38). En los últimos tiempos, la técnica de activación mecanoquímica ha sido también aplicada para la obtención de cerámicas ferro-piezoeléctricas relacionadas con los PZT (39,40), comprobándose una gran mejoría, en cuanto a la pureza de los materiales preparados y sus respuestas eléctricas.

En esta misma línea, en el grupo de trabajo del autor se ha comenzado a aplicar esta nueva técnica para la preparación de cerámicas ferro-piezoeléctricas con estructura tipo perovskita en capas, consiguiéndose simplificar las condiciones de síntesis, con fuertes reducciones de tiempos y temperaturas de tratamientos (41,42) y ostensible mejoría de sus propiedades eléctricas (43,44). Para ello se han empleado dos sistemas de activación diferentes, un molino vibratorio y uno planetario, utilizando en ambos casos morteros y bolas de distintos materiales, fundamentalmente acero, ágata y circón, obteniéndose resultados muy similares independientemente del material del que esté constituido el sistema de activación.

Sin embargo, el tipo de acción mecánica que se ejerce en el molino vibratorio y en el planetario es diferente, de forma que mientras que en el primer caso una única bola de gran diámetro y peso martillea permanentemente la muestra, en el segundo varias bolas, mucho más pequeñas y en una relación masa de las bolas / masa de producto fijada, realizan un movimiento giratorio a lo largo de las paredes del mortero. Así, la muestra recibe un efecto fundamentalmente de presión, en el molino vibratorio, y de cizalladura en el planetario. Estas diferencias tienen una gran influencia en los resultados finales obtenidos.

4. RELACIONES MÉTODO DE SÍNTESIS – COMPOSICIÓN QUÍMICA – ESTRUCTURA – PROPIEDADES EN FASES TIPO AURIVILLIUS

Sobre la base de lo anterior, puede verse como la composición química y método de síntesis seguido para la obtención de las fases tipo perovskita laminar, debe de tener una fuerte influencia en la estructura cristalina y, lógicamente, en las propiedades de los distintos materiales. El control de cada uno de estos factores, y la relación que existe entre ellos, es de gran importancia para el diseño de materiales con características idóneas para usos particulares.

A continuación se muestran unos ejemplos de óxidos pertenecientes al tipo estructural Aurivillius, en los que se estudia la influencia de cada una de las variables comentadas.

4.1. Fases con $n=3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Quizá uno de los óxidos pertenecientes a la familia Aurivillius más conocido es el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, el cual es un ferroeléctrico con una temperatura de Curie de 675 °C. De acuerdo con la revisión de la literatura llevada a cabo por el autor, el método de estado sólido tradicional ha sido el más utilizado para la preparación de este compuesto en forma de polvo microcristalino, precursor del material cerámico. Este método clásico requiere tratamientos de varios días a temperatu-

ras de, al menos, 850 °C (45) y suelen dar lugar a crecimientos de cristales muy grandes que dificultan su posterior procesado. Otras pocas alternativas han sido contempladas, como la utilización de métodos de coprecipitación (46,47) o sol-gel (48), que tienen la ventaja de requerir temperaturas más bajas de síntesis, como mínimo de 550 °C (47) y, además permitir el control del tamaño de partícula de los precursores, pero tienen la desventaja de necesitar reactivos caros y de difícil manipulación que, en ocasiones, conducen a reacciones químicamente no limpias.

Con el fin de optimizar las condiciones de obtención del óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se han ensayado los métodos de la n-butilamina y de activación mecanoquímica, tanto con molino vibratorio como planetario (32). Para el método por vía húmeda, se parte de la cantidad estequiométrica requerida de anatasa (TiO_2), la cual se añade en estado sólido a una disolución acuosa de nitrato de bismuto, con agitación permanente, hasta la obtención de una suspensión. Posteriormente, por adición de n-butilamina 1M, manteniendo el pH a 10.5, precipita una fase pulverulenta, consistente en la mezcla física de TiO_2 cristalino y Bi_2O_3 amorfo. Mediante SEM es posible apreciar el carácter íntimo de esta mezcla (Figura 3a), donde no se ve nada más que un tipo de partículas, con la superficie muy homogénea.

Para la activación mecanoquímica se parte de la mezcla estequiométrica de TiO_2 y Bi_2O_3 , ambos en estado sólido, la cual se somete a tratamientos mecánicos de hasta 168 horas, en el molino vibratorio, y hasta 72 horas en el planetario. Todos estos tratamientos conducen a fases amorfas a la difracción de rayos X, que al ser estudiadas por SEM, se ven que están constituidas por partículas homogéneas, de pequeño tamaño en el primer caso (Figura 3b), mientras que las muestras provenientes del molino planetario muestran una tendencia a la coalescencia tras solo 19 horas de tratamiento (Figura 3c), que se hace aún más manifiesta en el tratamiento de 72 horas (Figura 3d).

Tratamientos térmicos a temperaturas crecientes de los distintos precursores, muestran comportamientos bastante diferentes, en función del método de síntesis seguido. A título de ejemplo, en la Figura 4 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a temperaturas crecientes y la curva de ATD del precursor amorfo del vibratorio. En este caso se aprecian dos efectos exotérmicos, al calentar, que corresponden: el primero a la cristalización de una nueva fase fluorita, nunca obtenida por otros métodos, y el segundo a la transición de la fluorita en la fase Aurivillius. El único efecto exotérmico observado en el proceso de enfriamiento no se corresponde con ninguna transición estructural observada, y se atribuye a la transición para-ferroeléctrica del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. El precursor del molino planetario de 19 horas presenta un comportamiento muy similar al que se acaba de exponer, pero el de 72 horas también del planetario, solo muestra un efecto exotérmico al calentar, a 474 °C, que corresponde a la cristalización de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, el cual se puede obtener ya puro a esa temperatura.

Por lo que respecta al precursor de la n-butilamina, es el único que muestra pérdidas de masa en un primer ciclo térmico, debidas a la eliminación de humedad, nitratos y restos orgánicos adsorbidos. Este método permite la obtención de la fase Aurivillius desde 550 °C, vía diversas fases intermedias.

Tratamientos térmicos de muestras masivas de cada uno de los precursores, han permitido establecer las condiciones de síntesis para el óxido ferroeléctrico $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, en función del

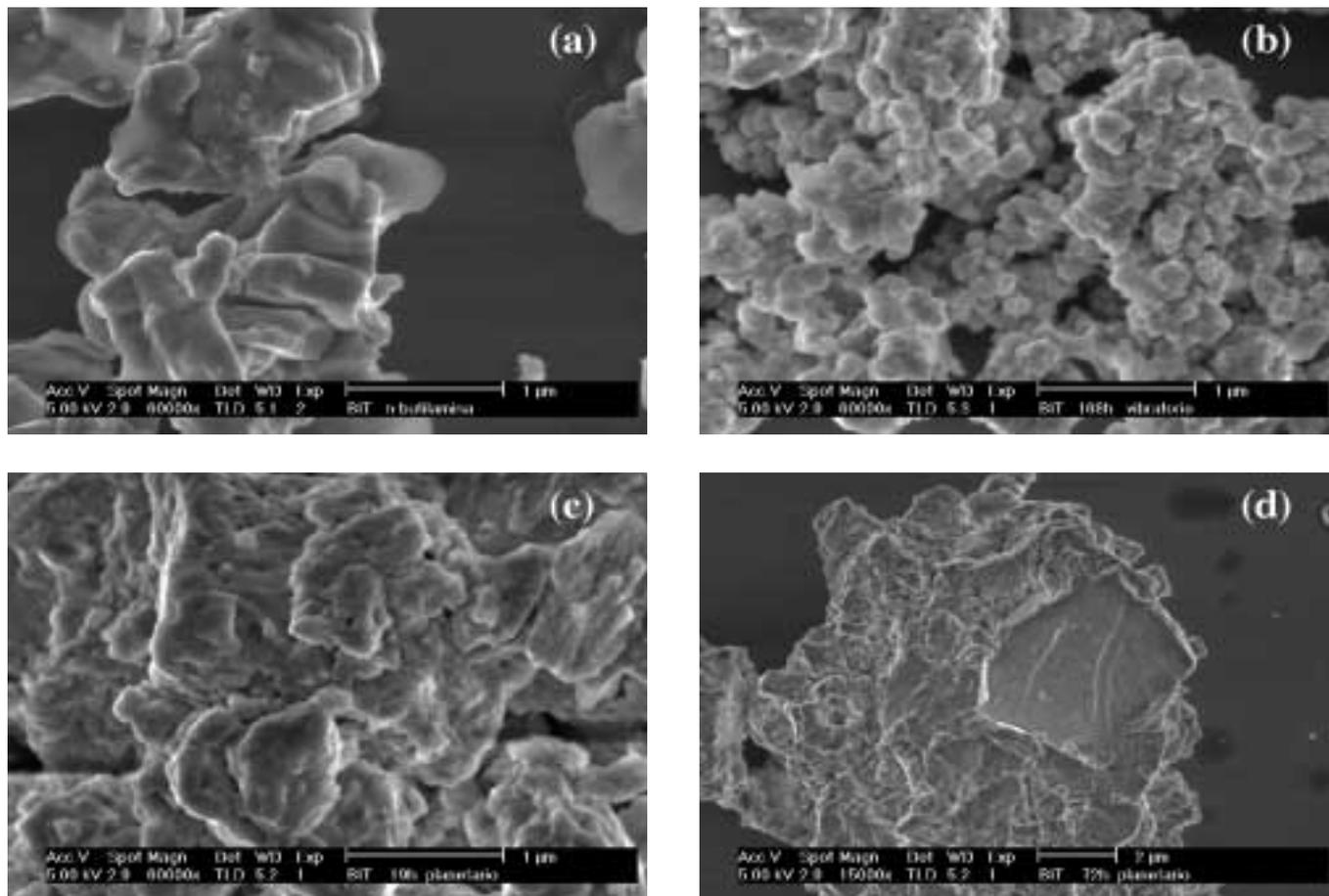


Figura 3. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los distintos precursores de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenidos por los métodos de la *n*-butilamina (a) y activación mecanoquímica en molino vibratorio, 168 horas (b) y planetario, 19 horas (c) y 72 horas (d).

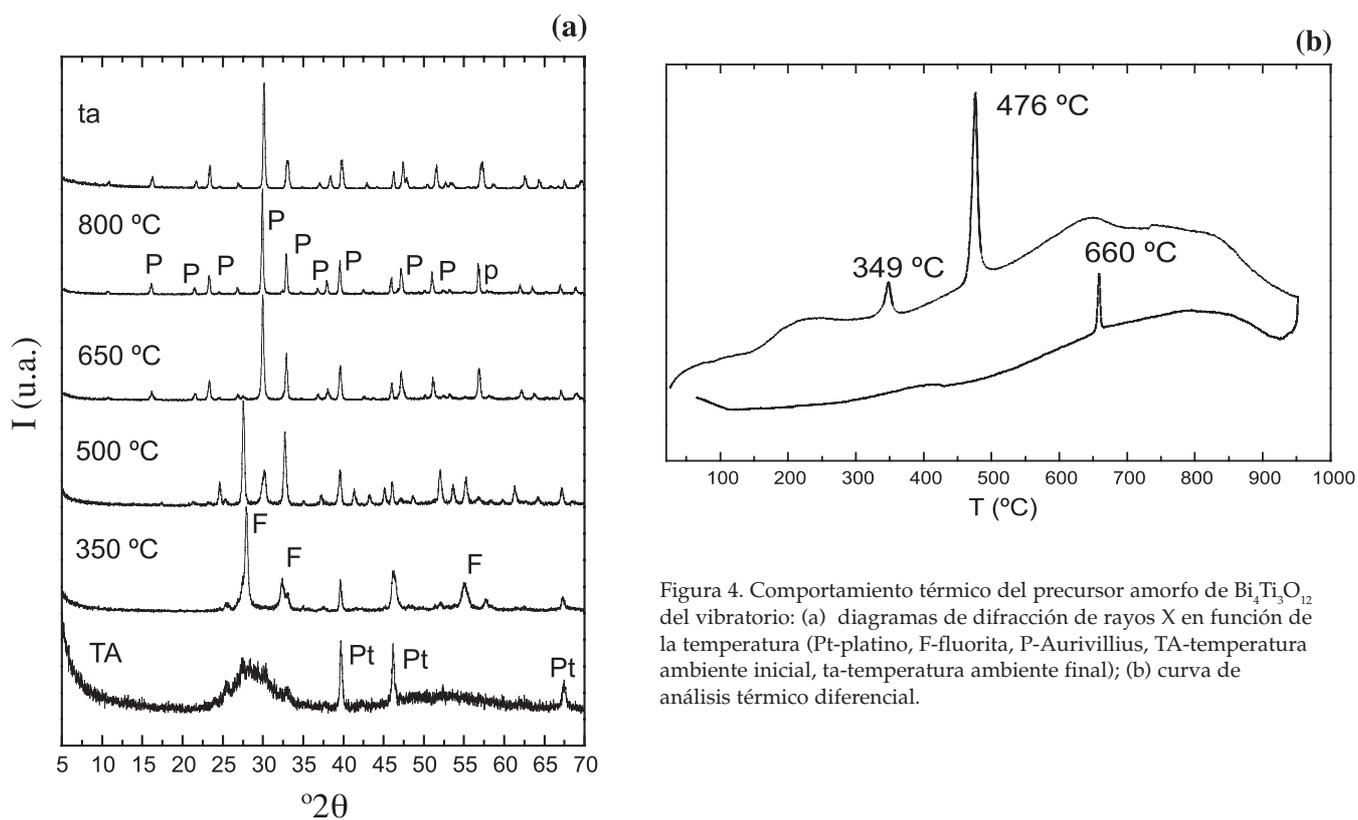


Figura 4. Comportamiento térmico del precursor amorfo de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ del vibratorio: (a) diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura (Pt-platino, F-fluorita, P-Aurivillius, TA-temperatura ambiente inicial, ta-temperatura ambiente final); (b) curva de análisis térmico diferencial.

método de síntesis seguido (Tabla II). El caso óptimo lo constituye el método de activación mecanoquímica en molino planetario, con un tratamiento mecánico de 72 horas, que permite obtener la fase en un tratamiento de 3 horas de duración a tan solo 460 °C. Sin embargo, todos los métodos propuestos representan una mejoría considerable con respecto al método cerámico tradicional, el cual necesita tratamientos de varios días a 850 °C o de 12 horas a 1100 °C.

Los tratamientos térmicos de los distintos precursores, implican una evolución morfológica en las fases finales obtenidas. Así, la muestra identificada por difracción de rayos X como fase tipo fluorita (Figura 5a), en realidad está constituida por la mezcla de partículas con un hábito cristalino característico de fases cúbicas, junto con otras muy similares a las del precursor amorfo (Figura 3b). La misma muestra tratada a 600 °C, cuando ya se trata de la fase Aurivillius, es homogénea y presenta partículas con el hábito anisotrópico típico de dichas fases Aurivillius (Figura 5b). Finalmente, la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenida a 750 °C desde el precursor de la n-butilamina, muestra la existencia de cristales muy grandes, también con el hábito cristalino habitual en las fases tipo Aurivillius (Figura 5c).

Es de suponer que todos estos cambios en la morfología de los precursores pulverulentos, tengan una influencia determinante en el procesado y propiedades de los materiales cerámicos que se obtengan a partir de ellos. Este hecho está actualmente en fase de estudio para esta composición determinada, pero ya ha podido ser comprobado para otros materiales tipo Aurivillius, con composiciones diferentes.

4.2. Fases con $n=2$, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{AB}_2\text{O}_7]$

Tomando como punto de partida el óxido con estructura tipo Aurivillius $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$, se han realizado numerosas sustituciones, tanto en la capa de bismuto (por cationes con pares electrónicos no compartidos) como en la capa perovskita (Tabla I). Por ejemplo, aprovechando la gran similitud estructural con el $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, se han preparado disoluciones sólidas del tipo $(\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$, para valores de x comprendidos entre 0 y 1.

Como en el caso anteriormente comentado del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se ha aplicado el método síntesis por activación mecanoquímica, con molino vibratorio, para la obtención de estas fases. Así, partiendo de la mezcla estequiométrica de Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 y SrCO_3 , y sometiénola a un tratamiento mecánico, se obtiene un precursor amorfo (41), a partir del cual se han preparado cerámicas mediante un único y sencillo tratamiento de síntesis y sinterización natural al aire, con unas características mesoestructurales y de respuestas eléctricas muy mejoradas (43,44, 49,50).

En general, todos los óxidos con estructura tipo Aurivillius presentan cristales con morfología acicular, muy anisotrópicos (Figura 5c), de manera que a la hora de preparar cerámicas a partir de cristales ya formados de estos óxidos, estos presentan gran dificultad para compactar, dando lugar a cerámicas porosas y difícilmente polarizables. Sin embargo, cuando se parte de un precursor pulverulento, mecanoquímicamente activado, muy reactivo y amorfo, en el proceso térmico para la síntesis y sinterización simultánea del material, los cristales crecen rellenando todo el espacio y dando lugar a cerámicas con densidades superiores al 99%, conseguidas a temperaturas relativamente bajas, que aseguran el mantenimiento de la estequiometría de la cerámica con respecto al precursor pulverulento y, además, son más fácil-

TABLA II. CONDICIONES DE SÍNTESIS DEL ÓXIDO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ TIPO AURIVILLIUS, MEDIANTE MÉTODOS DIFERENTES.

TRATAMIENTO	TRATAMIENTO	
	MECÁNICO (HORAS)	TÉRMICO
		TEMPERATURA (°C) TIEMPO (HORAS)
Método cerámico	----	850 96
Método de la n-butilamina	----	750 1
Método de activación mecanoquímica		
Molino vibratorio	168	600 3
Molino planetario	19	600 1
	72	460 3

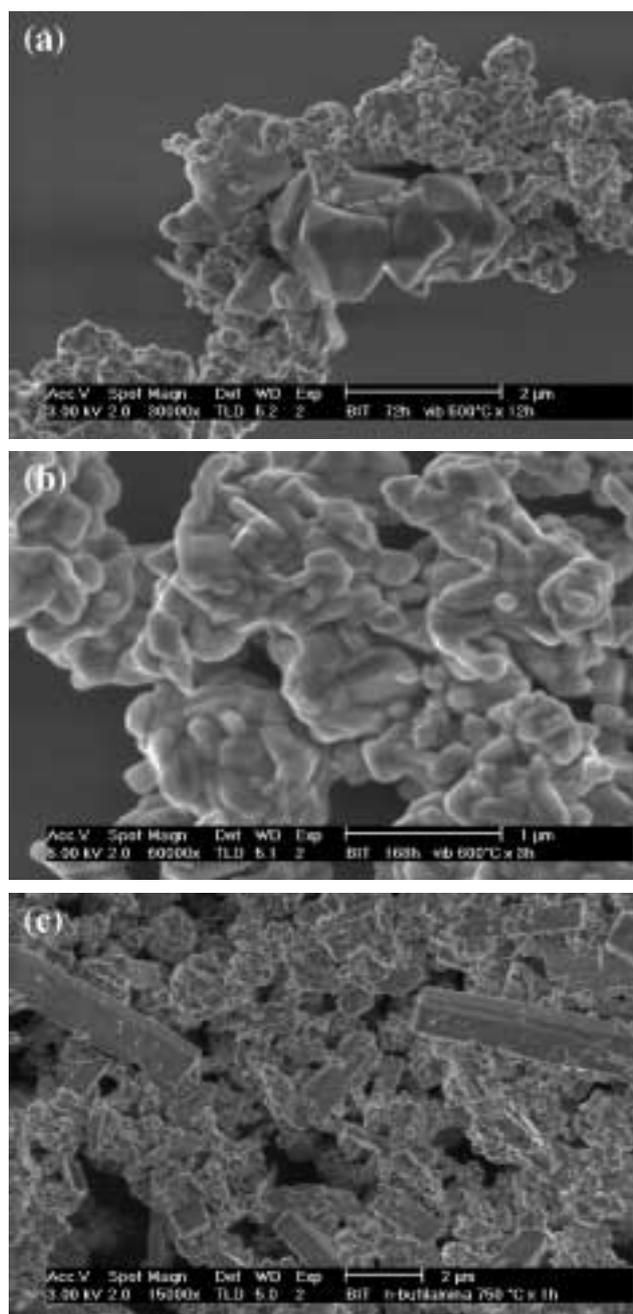


Figura 5. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de precursores de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ tratados a diferentes temperaturas: (a) vibratorio a 400 °C, (b) vibratorio a 600 °C, (c) n-butilamina a 750 °C.

mente polarizables. Este estudio, ya muy avanzado, permite poner de manifiesto la importancia de la relación entre método de síntesis, composición química, mesoestructura y propiedades en estos materiales.

Para ver la influencia que tiene la composición química, es posible fijarse en una serie de fases tipo Aurivillius, también con $n=2$, todas ellas sintetizadas por el método cerámico tradicional. Así, nuevamente partiendo de $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$, obtenemos fases sustituidas en la capa de bismuto por telurio y en las posiciones A y B de la capa perovskita por sodio o potasio y titanio, zirconio o hafnio, respectivamente, dando lugar a las disoluciones sólidas $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{SrNb}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_7]$ ($\text{B} = \text{Ti, Zr, Hf, } 0 \leq x \leq 0.5$) y $[\text{Bi}_{2-y}\text{Te}_y\text{O}_2][\text{Sr}_{1-y}\text{A}_y\text{Nb}_2\text{O}_7]$ ($\text{A} = \text{Na, K, } 0 \leq y \leq 0.5; \text{A} = \text{K, } 0 \leq y \leq 0.25$) (27,51). El límite de la disolución sólida está impuesto por el telurio, con un máximo de sustitución del 25%, salvo en el caso de la compensación de carga con la introducción de potasio, que implica un fuerte aumento en el radio iónico promediado de los cationes A ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+}=1.39 \text{ \AA}$ y $r_{\text{K}^+}=1.64 \text{ \AA}$ (28)), de manera que el factor de tolerancia de la capa perovskita excede los límites aceptables para estas fases (13).

La evolución de los parámetros de celdilla unidad en función de la composición (Tabla III) está directamente relacionada con el tamaño de los cationes que entran a formar parte de cada fase. En general, los cationes A y B que forman la capa perovskita tienen una mayor influencia en el plano cristalográfico (001) de la estructura, mientras que el eje [001] viene controlado por los cationes, con par libre, presentes en la llamada capa del bismuto.

Se han realizado medidas dieléctricas sobre todos estos materiales, observándose tres anomalías en el comportamiento de la parte real de la permitividad en función de la temperatura, al calentar (Figura 6), de las cuales solo la primera es

TABLA III. PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS Y TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN FERRO-PARAELECTRICA DE LAS FASES $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{SrNb}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_9$ ($\text{B}=\text{Ti, Zr, Hf}$) Y $\text{Bi}_{2-y}\text{Te}_y\text{Sr}_{1-y}\text{A}_y\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Na, K}$). (r_A y r_B - RADIOS IÓNICOS PROMEDIADOS DE LOS CATIONES A Y B (REF. 28), RESPECTIVAMENTE; e_B - ELECTRONEGATIVIDADES PROMEDIADAS DE LOS CATIONES B).

x	y	A	B	e_B	r_A (Å)	r_B (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T _c (subida/bajada) (°C)
0.25	---	Sr	Nb/Ti	1.59	1.44	0.636	5.5112(6)	5.5008(3)	25.066(1)	759.9(3)	300/295
0.5	---	Sr	Nb/Ti	1.58	1.44	0.631	5.5017(6)	5.4832(4)	25.078(2)	756.5(4)	330/325
0.25	---	Sr	Nb/Zr	1.58	1.44	0.650	5.512(1)	5.5132(9)	25.034(4)	760.8(8)	300/290
0.5	---	Sr	Nb/Zr	1.55	1.44	0.660	5.514(2)	5.517(2)	25.038(3)	762(1)	250/250
0.25	---	Sr	Nb/Hf	1.56	1.44	0.649	5.512(1)	5.5153(8)	25.047(3)	761.4(7)	285/275
0.5	---	Sr	Nb/Hf	1.53	1.44	0.658	5.513(1)	5.516(1)	25.047(4)	761.7(8)	230/222
---	0.25	Sr/Na	Nb	1.6	1.428	0.64	5.4926(6)	5.4911(3)	24.974(2)	753.2(4)	366/346
---	0.5	Sr/Na	Nb	1.6	1.415	0.64	5.4386(8)	5.4916(7)	24.972(3)	752.0(6)	460/390
---	0.25	Sr/K	Nb	1.6	1.490	0.64	5.510(2)	5.5086(8)	25.047(4)	760(1)	310/300

reversible, que se atribuye a una transición de tipo ferro-paraeléctrico de carácter difuso sobre la base de: la despolarización observada por encima de esta transición; la histéresis térmica entre las etapas de calentamiento y enfriamiento; la anchura del pico; y su dependencia con la frecuencia.

Así, es posible establecer unas conclusiones que permiten relacionar las composiciones y características estructurales de estos materiales con sus propiedades (51,52): la temperatura de Curie de estos materiales depende del radio iónico de los cationes A, siendo casi independiente del de los B, pero sí depende fuertemente de la electronegatividad de estos últimos cationes; la T_c aumenta al disminuir el volumen de la celdilla unidad (Tabla III), el cual a su vez depende tanto de la sustitución realizada en la capa perovskita como en la de bismuto.

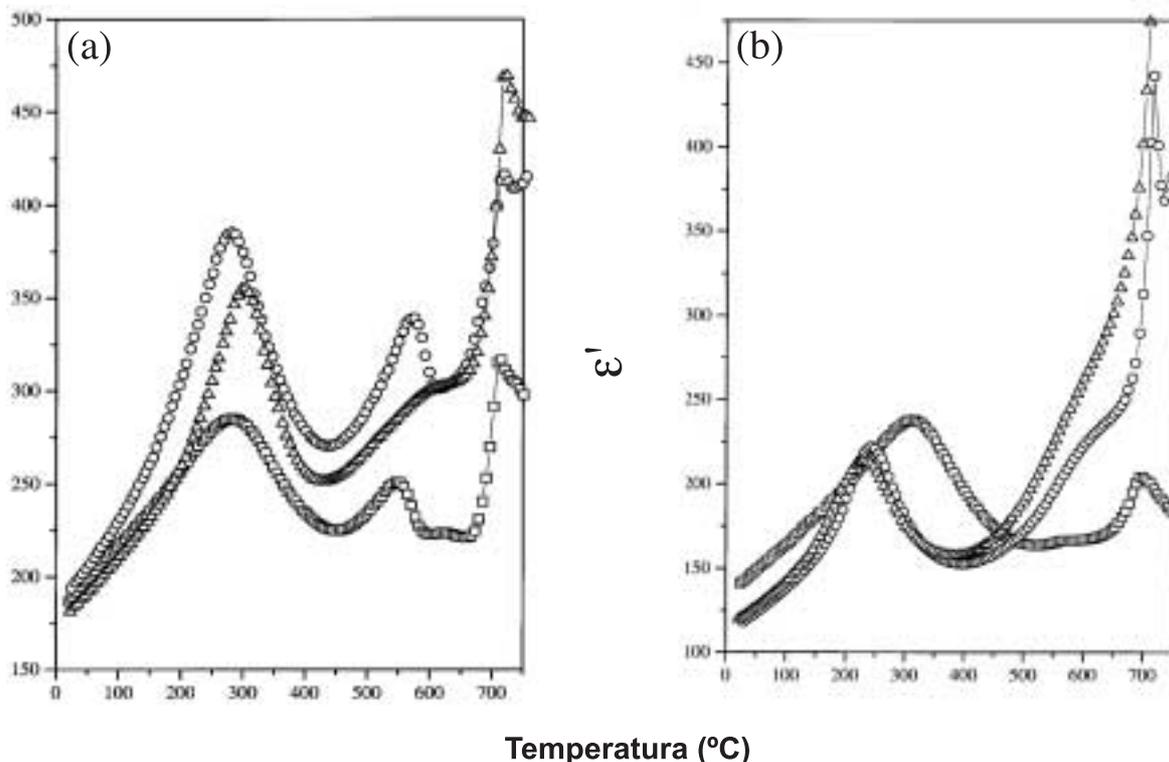


Figura 6. Evolución de la parte real de la permitividad en función de la temperatura para fases (a) $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{SrNb}_{1.75}\text{B}_{0.25}\text{O}_9$ y (b) $\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{SrNb}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_9$. ($\text{B} = \text{Ti}$ (●); Zr (○); Hf (△)).

Otra propiedad interesante de las perovskitas en capas tipo Aurivillius es la conductividad iónica, concretamente aniónica. Algunos autores han reportado la sustitución de los cationes A y/o B de la capa perovskita por cationes aliovalentes, de manera que se induce la creación de vacantes aniónicas extrínsecas en dicha capa, incrementándose la conductividad en, aproximadamente, un orden de magnitud, con respecto a los materiales sin tales vacantes aniónicas (10,11). Con el fin de estudiar la influencia en la conductividad de la creación de vacantes aniónicas en la capa de bismuto de las fases tipo Aurivillius, se prepararon varias disoluciones sólidas con sustitución de Bi^{3+} por Tl^+ , con compensación de la disminución de carga positiva por sustituciones simultáneas en la capa perovskita ($\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{La}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $x \leq 0.25$), o por creación de vacantes aniónicas ($\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{SrNb}_2\text{O}_{9-x}$, $x \leq 1.0$) o por ambas cosas a la vez ($\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{9-x/2}$, $x \leq 0.5$) (19).

Estas sustituciones pueden explicarse teniendo en cuenta tanto la diferencia de carga, como de radios iónicos entre Bi^{3+} y Tl^+ ($r(\text{Tl}^+) = 1.50 \text{ \AA}$ (28)). Dado el gran tamaño del talio, para poder acomodarse en la capa del bismuto, ha de producirse una reorganización estructural de la misma, que comprende la presencia de vacantes aniónicas, de manera que cuanto mayor es el número de vacantes mayor puede ser el grado de sustitución, como realmente ocurre. En consecuencia, las razones estereoquímicas definen la localización de vacantes aniónicas en la red de las fases tipo Aurivillius.

Se han realizado medidas de espectroscopía de impedancia compleja sobre las fases con mayor contenido de vacantes aniónicas ($\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{SrNb}_2\text{O}_{9-x}$, $x = 0.5, 1$) y, a efectos comparativos, sobre la fase sin sustituir $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$. En la Figura 7 se representa la evolución de la conductividad con la temperatura para las tres fases estudiadas, observándose comportamientos muy similares, en cuanto a valores de la conductividad y energías de activación, independientemente de la mayor o menor concentración de vacantes en la estructura. Por tanto, se concluye que en las fases tipo Aurivillius se pueden inducir propiedades de conductividad aniónica creando vacantes de oxígeno en la capa perovskita (10,11), mientras que la creación de tales vacantes en la capa de bismuto no produce ningún aumento de la conductividad.

Estos resultados están de acuerdo con los cálculos realizados para la fase de Aurivillius con $n=1$ Bi_2WO_6 dopada (53), que demuestran cómo un mecanismo de salto de oxígenos entre posiciones ocupadas y libres en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, o entre esta capa y la tipo perovskita, apenas contribuye a la conductividad global de las fases Aurivillius, la cual está controlada por el salto de especies O^{2-} dentro de la capa perovskita.

4.3. Fases con $n=1$, $[\text{M}'_2\text{O}_2][\text{BO}_4]$

Las fases tipo Aurivillius con $n=1$ se caracterizan, estructuralmente, por estar constituidas por el apilamiento de la capa bismuto (u otro catión con par libre M') - oxígeno con capas ReO_3 , en lugar de capas perovskita. En este caso no existen cationes A y los octaedros que constituyen los cationes B se unen compartiendo únicamente sus vértices basales.

En el grupo de investigación del autor se han preparado nuevas fases tipo Aurivillius con $n=1$ (Tabla I), con y sin bismuto y se han determinado sus estructuras cristalinas, por técnicas de difracción de rayos X sobre monocristal y combinada de difracción de rayos X y neutrones sobre polvo (16-18,23-26,54). También se ha aplicado la nueva técnica de síntesis por activación mecanoquímica a las fases $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ y

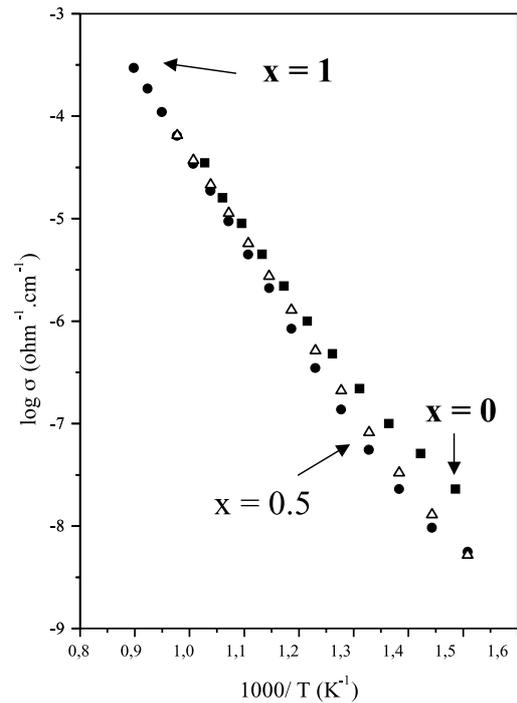
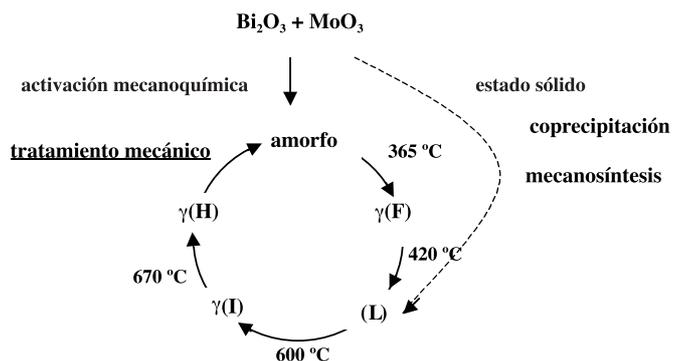


Figura 7. Diagrama de Arrhenius para las fases Aurivillius $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{SrNb}_2\text{O}_{9-x}$

Bi_2VO_5 , que ha permitido la estabilización, a temperatura ambiente, de fases que resultan metaestables cuando se aplican métodos clásicos de síntesis (42,55,56). Finalmente, se han medido las propiedades conductoras de varios de estos materiales, destacando el carácter de conductores iónicos de las fases pertenecientes al sistema Bi-V-O_2 (55,57) y el de conductor mixto de los óxidos $\text{Sb}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-d}$ (18).

Pero uno de los resultados más originales obtenido para una fase tipo Aurivillius con $n=1$, hasta ahora no comentado en la literatura, es el reciclado de materiales mediante tratamientos mecánicos de muestras. Tal es el caso del óxido Bi_2MoO_6 , el cual presenta diversos polimorfos: una fase fluorita, $\gamma(\text{F})$, que es un material conductor iónico; una fase tipo Aurivillius ferroeléctrica, $\gamma(\text{L})$ y su correspondiente paraeléctrica $\gamma(\text{I})$; y una fase en columnas, también conductora, $\gamma(\text{H})$. Mientras que la fase $\gamma(\text{F})$ solo puede obtenerse a partir de un precursor amorfo, activado mecanoquímicamente, la $\gamma(\text{L})$ puede prepararse por métodos convencionales de estado sólido o coprecipitación y por mecanoquímica (54). Desde la primera de estas fases, a temperaturas crecientes, se van obteniendo las restantes, según se indica en el esquema



de forma que la única transición reversible es la $\gamma(L) \leftrightarrow \gamma(I)$, ferro-paraeléctrica tipo Aurivillius. La fase final $\gamma(H)$ es perfectamente estable hasta su fusión y hasta temperatura ambiente, al enfriar. Sin embargo, se ha comprobado cómo con un nuevo tratamiento mecánico se pueden reciclar los materiales, con las mismas prestaciones iniciales (54).

Obviamente, esto es muy interesante desde el punto de vista práctico, pues permitiría recuperar ciertos materiales deteriorados en ciclos térmicos. Un estudio sobre este tema está actualmente en curso, con el objeto de hacerlo extensivo a otros tipos de materiales y comprender los mecanismos que controlan las transiciones estructurales, mediante tratamientos mecánicos.

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere expresar su gratitud por la participación en la elaboración de los resultados recogidos en este trabajo, a los Drs. P. Bégué, P. Durán-Martín, B. Jiménez, J. Lisoni, P. Millán, A. Ramírez, J.M. Rojo, L. Pardo, E. Vila y a D. A. Moure. Igualmente quiere agradecer el apoyo financiero de los proyectos MAT97-0711 y 07N/0061/1998, de la CICYT y CAM, respectivamente

BIBLIOGRAFÍA

1. B.G. Hyde, S. Andersson, "Inorganic crystal structures", Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Eds., New York (1989).
2. S. Uma, A.R. Raju, J. Gopalakrishnan, "Bridging the Ruddlesden-Popper and the Dion-Jacobson series of layered perovskites: synthesis of layered oxides, $A_{2-x}La_xTi_{3-x}Nb_xO_{10}$ (A=K, Rb) exhibiting ion exchange", *J. Mater. Chem.* 3, 709-713 (1993).
3. A. Castro, R.M. Rojas, "Synthesis and characterisation of the layered perovskite compounds $A'_xV_{2-x}O_{10}$ [$A'_xSr_{2-(x+y)}La_yNb_{3-x}O_{10}$], $x=0.5$, $y=0.3$, $A'=Li, Na, K, Rb$ and Cs ", *Book of Abstracts of VIIth European Conference on Solid State Chemistry*, J, P84 (1999).
4. W. Sugimoto, M. Shirata, Y. Sugahara, K. Kuroda "New conversión reaction of an Aurivillius phase into the protonated form of the layered perovskite by the selective leaching of the bismuth oxide sheet", *J. Am. Chem. Soc.* 121, 11601-11602 (1999).
5. M.T. Sèller, C.S. Knee, "New directions in synthetic and structural solid state chemistry: the legacy of high temperature superconductivity beyond cuprate chemistry", *J. Mater. Chem.* 11, 701-712 (2001).
6. V. Thangadurai, W. Weppner, " $AA'_2M_3O_{10}$ (A=K, Rb, Cs; $A'=Ca$; M=Nb) layered perovskites: low temperature proton conductors in hydrogen atmospheres", *J. Mater. Chem.* 11, 636-639 (2001).
7. K. Toda, T. Suzuki, M. Sato, "Synthesis and high ionic conductivity of new layered perovskite compounds, $AgLaTa_2O_{10}$ and $AgCa_2Ta_3O_{10}$ ", *Solid State Ionics* 93, 177-181 (1997).
8. E.C. Subbarao, "Ferroelectric and antiferroelectric materials", *Ferroelectrics* 5, 267-280 (1973).
9. S. Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, "Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 - $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric system", *Mat. Res. Bull.* 36, 531-540 (2001).
10. K.R. Kendall, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, "Synthesis and ionic conductivity of a new series of modified Aurivillius phases", *Chem. Mater.* 7, 50-57 (1995).
11. K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, "Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases", *Chem. Mater.* 8, 642-649 (1996).
12. V.M. Goldschmidt, "Geochemische verteilungsgesetze der elemente", *Skript Norske Vidensk. Akad.* 2 y 8 (1926).
13. E.C. Subbarao, "Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 166-169 (1962).
14. K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, S. Horiuchi, "High n-values phases in the complex bismuth oxides with layered structure, $Bi_2CaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+3}$ ", *J. Solid State Chem.* 36, 179-182 (1981).
15. R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, "Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family", *Mat. Res. Bull.* 6, 1029-1040 (1971).
16. J. Galy, R. Enjalbert, P. Millán, A. Castro, "Nouvelles phases type Aurivillius dans le système bismuth-vanadium-oxygène. Structure cristalline de $Bi_4V_2O_{10}$ ", *C. R. Acad. Sci. Paris* 317 Série II, 43-48 (1993).
17. S. Sorokina, R. Enjalbert, P. Baules, A. Castro, J. Galy, "Continuous structural evolution of $(Bi_2O_7)_xV_{2-2x}O_{4y+2}$ ($1 \leq y \leq 4$) Aurivillius phases in the Bi_2O_3 - VO_2 system", *J. Solid State Chem.* 125, 54-62 (1996).
18. A. Ramírez, R. Enjalbert, J.M. Rojo, A. Castro, "New Aurivillius related phases in the Sb-(W,V)-O system: structural study and properties", *J. Solid State Chem.* 128, 30-37 (1997).
19. P. Millán, A. Castro, "Thallium substitution in the bismuth-oxygen layer of Aurivillius phases", *Mat. Res. Bull.* 34, 25-34 (1999).
20. P. Millán, A. Ramírez, A. Castro, "Substitutions of smaller Sb^{3+} and Sn^{2+} cations for Bi^{3+} in Aurivillius-like phases", *J. Mater. Sci. Lett.* 14, 1657-1660 (1995).
21. A. Castro, P. Millán, M.J. Martínez-Lope, J.B. Torrance, "Substitutions for Bi^{3+} into $(Bi_2O_7)^{2-}$ layers of the Aurivillius $(Bi_2O_7)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ oxides", *Solid State Ionics* 63-65, 897-901 (1993).
22. P. Millán, A. Castro, J.B. Torrance, "The first doping of lead²⁺ into the bismuth oxide layers of the Aurivillius oxides", *Mat. Res. Bull.* 28, 117-122 (1993).
23. A. Castro, P. Millán, R. Enjalbert, E. Snoeck, J. Galy, "An original oxide of antimony and tungsten related to Aurivillius phases", *Mat. Res. Bull.* 29, 871-879 (1994).
24. A. Castro, P. Millán, R. Enjalbert, "Structural evolution of the Aurivillius framework in the solid solutions Bi_2WO_6 - Sb_2WO_6 ", *Mat. Res. Bull.* 30, 871-882 (1995).
25. A. Castro, R. Enjalbert, J. Galy, " Sb_2MoO_6 : a re-examination", *Acta Cryst.* C53, 1526-1529 (1997).
26. S. Sorokina, R. Enjalbert, P. Baules, A. Castro, J. Galy, "structural study of modified $Bi_4V_2O_{10+\delta}$ phases ($\delta = 0, 0.5, 1$). Influence of antimony contribution", *J. Solid State Chem.* 144, 379-387 (1999).
27. A. Ramírez, P. Millán, A. Castro, J.B. Torrance, "Compensated doping between layers in Aurivillius oxides", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31, 173-185 (1994).
28. R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.* A32, 751-767 (1976).
29. J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Åström, "Stéréochimie des éléments comportant des paires non liées: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II) et Bi(III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures)", *J. Solid State Chem.* 13, 142-159 (1975).
30. R.L. Withers, J.G. Thomson, A. D. Rae, "The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$, Bi_3TiNbO_9 and Bi_2WO_6 ", *J. Solid State Chem.* 94, 404-417 (1991).
31. M.T. Montero, P. Millán, P. Durán-Martín, B. Jiménez, A. Castro, "Solid solutions of lead-doped bismuth layer of Aurivillius n=2 and 3 oxides. Structural and dielectric characterization", *Mat. Res. Bull.* 33, 1103-1115 (1998).
32. J.G. Lisoni, P. Millán, E. Vila, J.L. Martín de Vidales, T. Hoffmann, A. Castro, "Síntesis de ferroeléctrico $Bi_4Ti_3O_{12}$ by alternative routes: wet no-coprecipitation chemistry and mechanochemical activation", *Chem. Mater.* 13, 2084-2091 (2001).
33. J.L. Martín de Vidales, P. García-Chaín, R.M. Rojas, E. Vila, O. García-Martínez, "Preparation and characterization of spinel-type Mn-Ni-Co-O negative temperature coefficient ceramic thermistors", *J. Mat. Sci.* 33, 1491-1496 (1998).
34. A. López-Delgado, F.A. López, J.L. Martín de Vidales, E. Vila, "Synthesis of níkel-chromium-zinc ferrite powders from stainless steel pickling liquors", *J. Mater. Res.* 14, 3427-3432 (1999).
35. N.N. Thadhani, "Shock-induced and shock-assisted solid-state chemical reactions in powder mixtures", *J. Appl. Phys.* 76, 2129-2138 (1994).
36. V.V. Boldyrev, "Mechanochemistry and mechanical activation", *Materials Science Forum* 225-227, 511-520 (1996).
37. E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, Ch. Gras, G. Le Caër, J.L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanochemistry", *J. Mater. Chem.* 9, 305-314 (1999).
38. S. Takai, N. Shiraishi, T. Atake, T. Esaka, "Morphological observation of the mechanically alloying $(Bi_2O_7)_{0.80}(Nb_2O_7)_{0.20}$ ", *Electrochem.* 67, 466-469 (1999).
39. J. Xue, D. Wan, S.E. Lee, J. Wang, "Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1687-1692 (1999).
40. S.E. Lee, J.M. Xue, D.M. Wan, J. Wang, "Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT", *Acta Mater.* 47, 2633-2639 (1999).

41. A. Castro, P. Millán, L. Pardo, B. Jiménez, "Synthesis and sintering improvement of Aurivillius type structure ferroelectric ceramics by mechanochemical activation", *J. Mater. Chem.* 9, 1313-1317 (1999).
42. A. Castro, P. Millán, J. Ricote, L. Pardo, "Room temperature stabilisation of γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ and synthesis of the new fluorite phase f - Bi_2VO_5 by mechanochemical activation method", *J. Mater. Chem.* 10, 767-771 (2000).
43. L. Pardo, A. Castro, P. Millán, C. Alemany, R. Jiménez, B. Jiménez, " $(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-1-x})_{1-x}$ Aurivillius type structure piezoelectric ceramics obtained from mechanochemically activated oxides", *Acta Mater.* 48, 2421-2428 (2000).
44. B. Jiménez, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, R. Jiménez, M. Elaamrani, M. Oualla, "Influence of the preparation on the microstructure and ferroelectricity of the $(\text{SBN})_{1-x}(\text{BTN})_x$ ceramics", *Ferroelectrics* 241, 279-286 (2000).
45. C.H. Hervoches, P. Lightfoot, "A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Chem. Mater.* 11, 3359-3364 (1999).
46. M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernández, P. Durán, "Preparation and sintering behaviour of submicronic $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders", *J. Mat. Sci.* 31, 949-955 (1996).
47. J.A. Horn, S.C. Zhang, U. Selvaraj, G.L. Messing, S. Trolier-McKinstry, "Template grain growth of textured bismuth titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 921-926 (1999).
48. F. Soares-Carvalho, P. Thomas, J.P. Mercurio, B. Frit, S. Parola, " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films from mixed bismuth-titanium alkoxides", *J. Sol-Gel Technol.* 8, 759-763 (1997).
49. A. Moure, L. Pardo, C. Alemany, A. Castro, P. Millán, "Piezoelectric ceramics based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ from mechanochemically activated precursors", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1399-1402 (2001).
50. J. Ricote, L. Pardo, A. Moure, A. Castro, P. Millán, D. Chateigner, "Microcharacterisation of grain oriented ceramics based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ obtained from mechanochemically activated precursors", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1403-1407 (2001).
51. P. Durán-Martín, B. Jiménez, P. Millán, A. Castro, "Preparation, structural characterization and ferroelectric properties of compensated Te-doped $n=2$ Aurivillius oxide ceramics", *J. Phys. Chem. Solids* 61, 1423-1431 (2000).
52. P. Durán-Martín, "Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura tipo Aurivillius de composiciones basadas en $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1997).
53. M.S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, "Structural and computational studies of Bi_2WO_6 based oxygen ion conductors", *J. Mater. Chem.* 8, 655-660 (1998).
54. P. Bégué, "Matériaux originaux en relation avec Bi_2MoO_6 : nouvelles voies de synthèse, études structurales et propriétés électriques", Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, France, 2001.
55. P. Millán, J.M. Rojo, L. Pardo, J. Ricote, A. Castro, "Thermal and electrical behavior of α - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ and ϕ - Bi_2VO_5 oxides obtained from mechanochemically activated precursors", *Mat. Res. Bull.* 36, 1277-1286 (2001).
56. J. Ricote, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, "Study of the process of mechanochemical activation to obtain Aurivillius oxides with $n=1$ ", *J. Solid State Chem.* 160, 54-61 (2001).
57. P. Millán, J.M. Rojo, A. Castro, "Structural and electrical behavior of Bi_2VO_5 with temperature. stabilization at room temperature of the high temperature polymorphs", *Mat Res. Bull.* 35, 835-845 (2000).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01

