

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

**Cerámica y Vidrio**

A R T I C U L O

## Influencia del $\text{La}^{3+}$ en la microestructura de soluciones sólidas de titanato de bismuto

M. E. VILLAFUERTE-CASTREJÓN<sup>1</sup>, M. VILLEGAS<sup>2</sup>, A. C. CABALLERO<sup>2</sup>, J. F. FERNÁNDEZ<sup>2</sup>,  
J. GUZMÁN-MENDOZA<sup>1</sup>, A. HUANOSTA-TERA<sup>1</sup><sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. México D. F. 04510, México.<sup>2</sup>Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

En este trabajo se reporta la síntesis de la serie de soluciones sólidas de titanato de bismuto,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con  $\text{La}^{3+}$  por coprecipitación de los respectivos hidróxidos. Las soluciones sólidas se caracterizaron por difracción de rayos-X y medidas de densidad. Por técnicas de SEM se determinó la influencia del  $\text{La}^{3+}$  en la microestructura del titanato de bismuto puro. En este estudio se prepararon diversas composiciones de la solución sólida a y se sinterizaron a  $850^\circ\text{C}$ . Los resultados se presentan en función de la concentración del dopante.

*Palabras clave:* Titanato de bismuto, estructura tipo Aurivillius, microestructura, solución sólida, ferroeléctrico.

### Influence of $\text{La}^{3+}$ on the microstructure of bismuth titanate solid solutions

In this work a solid solution of bismuth titanate  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  with  $\text{La}^{3+}$  is synthesised by coprecipitation of their hydroxides. The solid solutions were characterised by X-ray powder diffraction and density measurements. By SEM the influence of  $\text{La}^{3+}$  in bismuth titanate was analysed. In this study several compositions of the solid solution were prepared and sintered at  $850^\circ\text{C}$ . The results are presented as a function of the dopant concentration.

*Key words:* Bismuth titanate, Aurivillius like structure, solid solution, ferroelectric.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de bismuto pertenecen a una familia, denominada de Aurivillius (1), cuya característica general es que se pueden describir por la fórmula  $\text{M}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , la cual es una estructura laminar, donde M y B son iones con radio iónico y valencia apropiados, entre los cuales se encuentran,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc., para M y  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc., para B. Otra característica es que la mayoría de los compuestos de esta familia son ferroeléctricos con temperaturas de Curie relativamente elevadas, generalmente mayores de  $500^\circ\text{C}$ . Entre ellos, el titanato de bismuto,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) es uno de los más estudiados. Su estructura está formada por dos unidades de  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  tipo pseudoperovskita intercaladas con capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . El BIT tiene una microestructura en forma de placas con las láminas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  situadas paralelamente al plano basal de las mismas (2, 3, 4).

El interés por el BIT y demás compuestos de la familia se ha incrementado debido a que poseen características útiles en ciencia y tecnología modernas ya que por sus propiedades, estos compuestos son candidatos a ser utilizados como sensores de presión y en memorias ferroeléctricas no volátiles, así como en otros dispositivos electrónicos.

El objetivo de este estudio es investigar el efecto en la microestructura del BIT cuando se introducen iones de  $\text{La}^{3+}$  en la red para formar soluciones sólidas. La síntesis de los compuestos se hizo por la técnica de coprecipitación, utilizando los hidróxidos correspondientes. En los compuestos resultantes se estudiará, además, el efecto del intercambio de cationes en las propiedades eléctricas de éstos, presentándose algunos resultados preliminares. Se sabe que se produce un aumento

en la conductividad eléctrica cuando se introducen en la red cationes aceptores como  $\text{Fe}^{3+}$  en el lugar del  $\text{Ti}^{4+}$  o de  $\text{Sr}^{2+}$  en las posiciones del  $\text{Bi}^{3+}$  y que la conductividad decrece cuando se introducen cationes donadores como  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  en las posiciones del  $\text{Ti}^{4+}$  (2, 5). Así, en este trabajo se preparó una serie de soluciones sólidas del BIT con  $\text{La}^{3+}$ , en diferentes concentraciones, con el propósito de estudiar la influencia del dopante ( $\text{La}^{3+}$ ) en la microestructura del compuesto.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los reactivos iniciales utilizados fueron,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Aldrich 99.99%),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (Aldrich 98%), y  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  (Aldrich 98%). El  $\text{La}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  se disolvieron en  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  en isopropanol. Se mezclaron en las proporciones molares adecuadas y se trataron lentamente con una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 50% con el fin de precipitar los hidróxidos de lantano, bismuto y titanio para cada composición. El precipitado se secó y se calcinó a  $650^\circ\text{C}$  durante una hora. Posteriormente se molió en un molino de bolas durante dos horas. El polvo se prensó en forma de discos de 12mm de diámetro y aproximadamente 1mm de espesor y se sinterizó a  $850^\circ\text{C}$  en un horno eléctrico durante 2 horas. El material sinterizado se caracterizó por difracción de rayos x en polvo en un difractor Siemens D5000 ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) con monocromador secundario de grafito. La microscopía electrónica de barrido se realizó sobre la fractura fresca de las muestras usando un microscopio Cambridge-Leica Stereoscan 440, utilizando dos tipos de

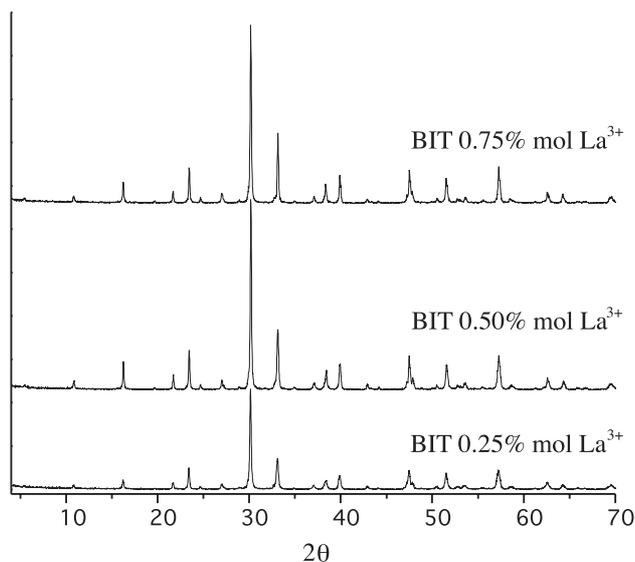


Fig. 1 Patrones de difracción de rayos-X característicos de las soluciones sólidas estudiadas.

detectores, para electrones retrodispersados (BSD) y el detector SCM (Sample Current Meter), el cual utiliza la corriente de electrones en la muestra, debido al haz incidente, para formar la imagen. Las muestras no fueron bañadas de oro u otro metal conductor.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante coprecipitación se sintetizó el BIT y una serie de soluciones sólidas incorporando  $\text{La}^{3+}$  en la red. Podemos proponer que el mecanismo de formación es el más simple,  $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$ , por lo cual podemos escribir la fórmula de la solución sólida como  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Mediante síntesis en estado sólido el intervalo de composiciones que define la solución sólida  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es  $0 < x \leq 2.8$  (6). En este trabajo únicamente se muestran resultados para las composiciones;  $x=0.0, 0.25, 0.3, 0.5, 0.75$  y  $0.8$ . En la Fig.1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de tres especímenes de las composiciones ( $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) estudiadas.

Como se mencionó en la introducción, la microestructura de los compuestos se estudió por microscopía electrónica de barrido además del estudio preliminar de las posibles propiedades de conducción de los compuestos resultantes. Estos últimos experimentos también fueron realizados por microscopía electrónica de barrido, utilizando muestras sinterizadas como si fueran el detector del microscopio.

En la microfotografía de electrones retrodispersados de la Fig. 2a, se observa la microestructura del BIT, la cual consiste de granos alargados, cuyo ancho es del orden de  $2\mu\text{m}$  y cuyas longitudes varían desde aproximadamente  $12\mu\text{m}$  hasta tamaños mayores que  $35\mu\text{m}$ . En la Fig.2b se observa una fotografía de la misma muestra, en la misma zona de observación, pero utilizando el detector SCM. Las zonas en contraste claro identifican aquellas regiones de la muestra en las que se manifiesta actividad electrónica. Es decir, ya que las muestras no fueron preparadas con una película metálica en su superficie, los electrones que inciden sobre la muestra no pueden "aterrizar" y utilizan las trayectorias que les pueda proporcionar la



Fig. 2a. Micrografía de MEB de la superficie de fractura fresca del BIT

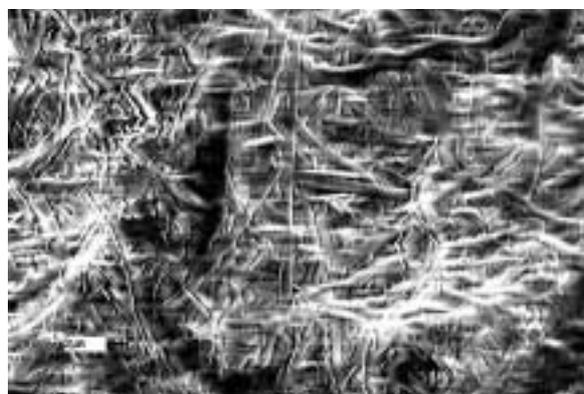


Fig. 2b. Microfotografía de la misma muestra que en la figura 2a utilizando el detector SCM. El contraste claro muestra la región donde hay mayor conducción electrónica

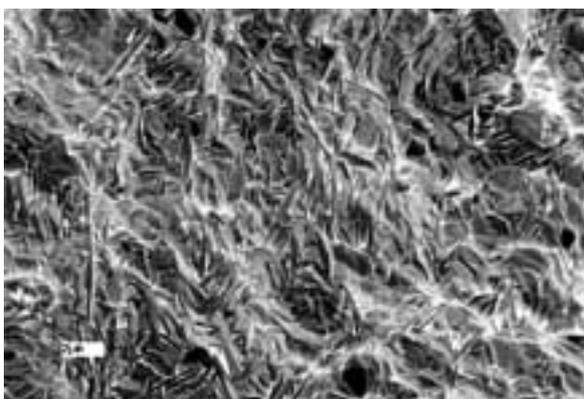


Fig. 3. Micrografía de MEB de la superficie de fractura fresca de la muestra  $\text{Bi}_{3.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

muestra para moverse. Los lugares por donde los electrones se mueven, preferentemente, aparecen muy brillantes en la fotografía de la Fig. 2b. Así, el contraste muy claro indica que el material puede conducir electrones a través de los granos pequeños y bordes de los granos grandes que constituyen el material. Cuando se agrega el lantano a la estructura del BIT ( $\text{La}^{3+}$ ), el aspecto de los granos cristalinos indica que estos tienden a crecer en forma de placas, cuyos tamaños pueden ser desde unos  $2\mu\text{m}$  hasta unos  $6\mu\text{m}$ , Fig. 3, aunque todavía se pueden observar algunos granos mayores. Cuando el conte-

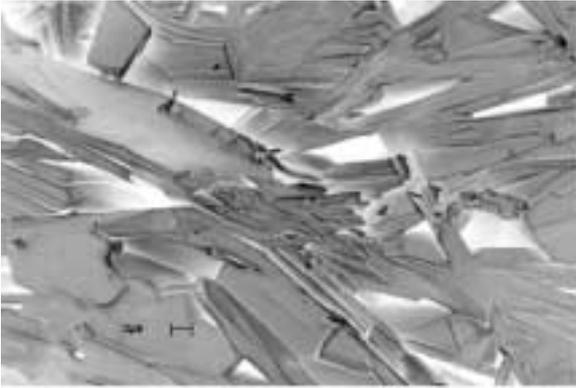


Fig. 4a. Micrografía de MEB de la superficie de fractura fresca de la muestra  $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

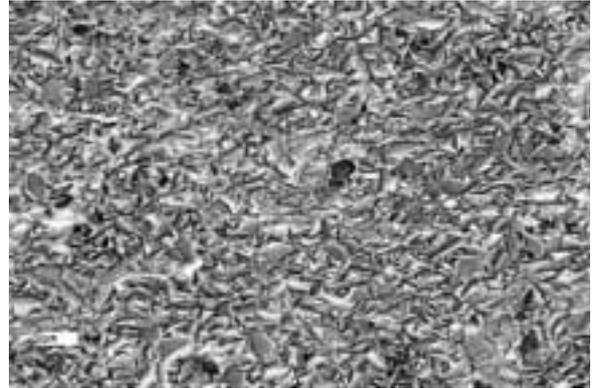


Fig. 5. Micrografía de MEB de la superficie de fractura fresca de la muestra  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

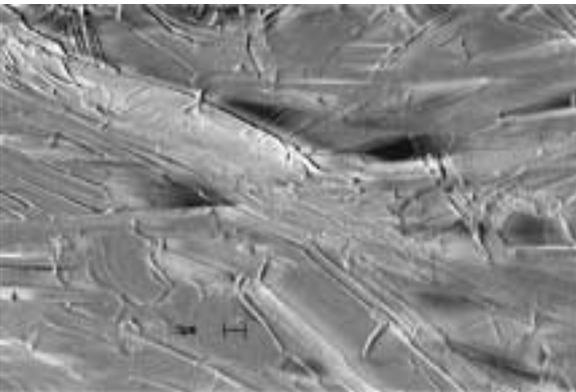


Fig. 4b. Microfotografía de la misma muestra que en la figura 4a, se observa que la distribución de electrones es homogénea en el interior de los granos.

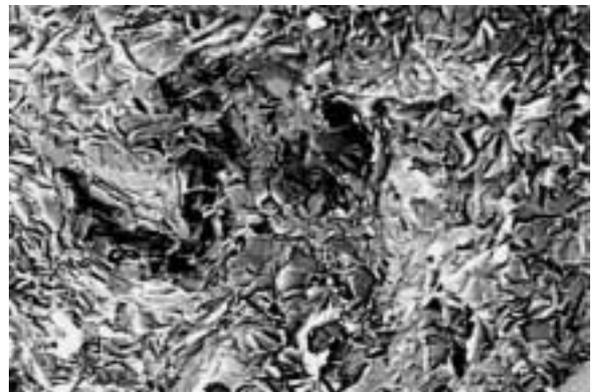


Fig. 6. Micrografía de MEB de la superficie de fractura fresca de la muestra  $\text{Bi}_{3.2}\text{La}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

nido de La alcanza 0.5, los granos aumentan de tamaño, Fig. 4a, tienen aspecto de láminas y sus dimensiones van desde unos  $5\mu\text{m}$  hasta  $40\mu\text{m}$ , aproximadamente. En la Fig. 4b se observa la misma muestra que en la Fig. 4a, utilizando el detector SCM, donde se ve claramente que la corriente de electrones se distribuye a través de los granos. Si se compara esta última fotografía con la de la Fig. 4b se podría adelantar que la conductividad de los compuestos es menor conforme aumenta el contenido de La, al menos la que corresponde al componente de conductividad electrónica. Este resultado debe ser corroborado con medidas de conductividad, lo cual se hará como continuación de esta investigación.

Para la composición 0.75 de La, el tamaño de grano es bastante homogéneo, aproximadamente  $3\mu\text{m}$  y prácticamente desaparecen los granos alargados, Fig. 5. En la fotografía de la Fig. 6 se observa la microestructura de la muestra con 0.8 de La, en la cual se aprecia una microestructura muy semejante a la de la composición 0.75 de La. Entonces, como se puede observar en las microfotografías, de granos alargados en el BIT pasan a crecer en forma de placas. El límite de crecimiento se localiza alrededor de  $x = 0.5$ . Para composiciones por encima de este valor el tamaño de los granos parece estacionarse y probablemente permanecerá en el orden de los  $3\mu\text{m}$  hasta el límite de la solución sólida. Por otra parte, en esta etapa del estudio aún no se tiene una explicación de este efecto.

Como conclusión preliminar podemos decir que la presencia del  $\text{La}^{3+}$  induce un cambio en la morfología de los granos cristalinos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de los proyectos PAPIIT, DGAPA, UNAM No. IN102700 y CONACYT No. 33361-U, y la asistencia técnica de A. Hernández-Pérez.

## BIBLIOGRAFÍA

1. B. Aurivillius. "Mixed bismuth oxides with layer lattices," *Arkiv for Kemi*, 1, 463-480, 1949.
2. M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández. "Factors Affecting the Electrical Conductivity of Donor-Doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Piezoelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [9], 2411-2416 (1999).
3. M. Villegas, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Nuevas Perspectivas en Piezoeléctricos de Alta Temperatura Basados en Compuestos Laminares de Bismuto". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 36 [2-3], 179-184 (1997).
4. L. Lascano. "Propiedades Ferroeléctricas de Materiales Cerámicos con Estructura Aurivillius de Composición  $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-3x}$ ,  $x = 0, 1, 2, 3$ ". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Octubre de 2000.
5. H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, N. Setter. "Microstructure, Electrical Conductivity and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate. *J. Am Ceram. Soc.*, 79 [12], 3124-3128 (1996).
6. R. A. Armstrong, R. E. Newnham, "Bismuth titanate solid solutions", *Mater. Res. Bull.*, 7, 10, 1025-1034 (1972).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01