

Síntesis por rutas químicas y estructura cristalina de la fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

M. García-Guadarrama, M. E. Botello-Zubiate, A. Márquez-Lucero, J.A. Matutes-Aquino y L.E. Fuentes-Cobas

Abstract

Se investiga la síntesis por *fusión de sales* (FS) y por *sol-gel* (SG) de cerámicos Aurivillius con fórmula $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. La implementación de estos métodos resulta en la obtención de la fase buscada, con morfología de hojuelas en el método FS y partículas equiaxiales en SG. Se realiza el refinamiento estructural difractométrico del material por aplicación del método de Rietveld. Se establece que la estructura monoclinica, grupo espacial $A1n1$: Los parámetros reticulares obtenidos son: $a = 5.4458 (2) \text{ \AA}$, $b = 5.4075 (2) \text{ \AA}$, $c = 32.800 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 89.963 (3)^\circ$. La detección de simetría monoclinica es consistente con el hallazgo reciente de que el dipolo eléctrico espontáneo de esta fase no apunta a lo largo del eje cristalográfico a , sino que manifiesta también una cierta componente a lo largo del eje c .

Descriptores: Sales fundidas, sol-gel, Rietveld, aurivillius, estructura cristalina.

Introducción

Dentro del grupo de los cerámicos funcionales, la rama conocida como *electrocerámicas* es la que ha experimentado el mayor crecimiento en las últimas décadas. A partir del primer ferroeléctrico sintetizado en 1920 (la sal de Rochelle), una gran cantidad de cerámicos con interesantes propiedades eléctricas ha sido sintetizada. Una familia de cerámicos ferroeléctricos que ha sido intensamente estudiada en los últimos años es la conformada por estructuras tipo perovskita y capas de óxido de bismuto, los denominados *cerámicos Aurivillius*.

Desde la publicación por B. Aurivillius [1] del primer reporte sobre estos compuestos, decenas de ellos han sido sintetizados y caracterizados. Presentan propiedades ferroeléctricas [2,3] optoeléctricas [4] e incluso superconductoras [5] y magnetoeléctricas [6].

Una fase representativa de esta clase de materiales es el titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT). Aurivillius [1] fue el primero en proponer para esta fase una estructura ortorrómbica, asociada al grupo espacial centrosimétrico $Fmmm$. Trabajos posteriores han refinado la producción del cerámico y el análisis estructural. Dorrian, Newnham y Smith [7] (1971), caracterizan este compuesto con base en el grupo espacial ortorrómbico polar $Aba2$, mientras que refinamientos posteriores [8] le asignan un grupo espacial monoclinico $B1a1$ ($N^\circ 7$). Estos últimos autores reportan para el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ los parámetros reticulares $a = 5.450(1)$, $b = 5.4059(6)$, $c = 32.832(3)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$. A pesar de no plantear $\beta \neq 90^\circ$, el modelo de estos autores es monoclinico y no ortorrómbico, porque la distribución atómica que proponen no es simétrica respecto de dos espejos mutuamente perpendiculares, sino solamente respecto al plano ac .

La fig. 1 ilustra el interés que despierta, desde el punto de vista físico, el esclarecimiento de la simetría ortorrómbica o monoclinica del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. El dipolo eléctrico espontáneo P_s de cristales ortorrómbicos asociados al grupo puntual $2mm$ está alojado, necesariamente, en el eje binario (a) de intersección de los dos espejos ($m_1 m_2$) característicos de este grupo. Por otro lado, cristales monoclinicos descritos por el grupo puntual m , exhiben dipolo eléctrico en el plano especular único del grupo ($m_1=ac$) [9].

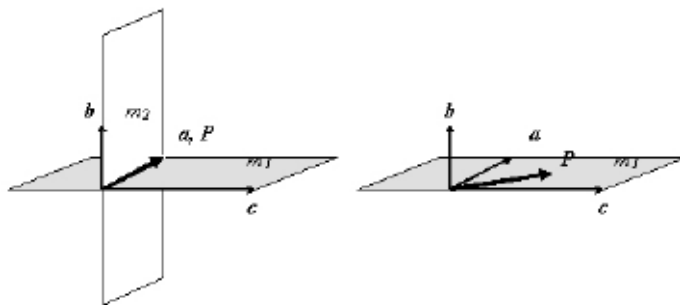


FIGURA 1. Condiciones que impone el grupo puntual al dipolo eléctrico espontáneo; a) Grupo puntual 2mm (grupo ortorrómbico), b) Grupo puntual m (sistema monoclinico).

Recientemente Takayuki y Hiroshi [10] han detectado que el dipolo eléctrico espontáneo de la fase BIT, además de la conocida componente a lo largo de a, posee una pequeña contribución a lo largo de c. En base a este hallazgo, se requiere explorar cuidadosamente la necesaria manifestación difractométrica de la ruptura de la simetría ortorrómbica, considerando la posibilidad de $\beta \neq 90^\circ$.

La realización de un análisis estructural fino se dificulta porque se trata de estructuras con parámetros sumamente cercanos a los correspondientes a la fase de alta temperatura, tetragonal centrosimétrica. La detección de efectos finos requiere muestras formadas por partículas bien cristalizadas. Recientemente se han estado desarrollando métodos químicos para la obtención de cerámicos con estructura de capas de óxido de bismuto. Estos presentan la ventaja, respecto al método cerámico, de una mayor pureza en la fase deseada. Además, se tienen menores tiempos y temperaturas de reacción, mayor control de la morfología y menor dispersión del tamaño de partícula. La síntesis por fusión de sales (FS) y por sol-gel (SG) son dos

métodos químicos que permiten la obtención de fases de alta pureza [11,12], lo cual permite un análisis con alto grado de refinamiento estructural.

El objetivo de este trabajo es comparar estos dos métodos de producción y utilizar las mediciones experimentales de DRX para refinar el modelo cristalográfico de la estructura.

Materiales y métodos

Síntesis por fusión de sales

Los reactivos TiO_2 y Bi_2O_3 (marca Fisher con purezas mayores al 99.5 %) fueron homogeneizados junto con una mezcla eutéctica de NaCl-KCl (relación cloruros/óxidos = 4). Se agregó alcohol etílico como medio de molienda. La mezcla fue colocada en un recipiente de circonia de 250 ml y sometida a molienda por 4 horas en un molino de bolas marca Nannetti, modelo Speedy 1. Una vez homogenizados los materiales, éstos fueron secados en una estufa a 110 °C por 8 horas para posteriormente ser colocados en un crisol de porcelana no vidriada a 800°C por 8 horas. Completada la reacción, la mezcla de cloruros y cristales de Aurivillius dispersos fue lavado con agua destilada y tridestilada, probándose la presencia de cloruros con una solución de AgNO_3 0.5 M. Los cristales de Aurivillius libres de cloruros fueron secados a 120°C por 8 horas.

Síntesis por sol-gel

La solución de Bi-Ti se preparó mezclando dos soluciones precursoras, la primera solución se preparó con nitrato de bismuto pentahidratado [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] en ácido acético glacial y la segunda con isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) en 2-metoxietanol bajo atmósfera de argón. Las soluciones se mezclaron en 2-metoxietanol y la hidrólisis se llevó a cabo en una solución de $\text{H}_2\text{O}/2$ - metoxietanol. Se adicionó un

exceso de 30% de bismuto para compensar la evaporación del mismo durante el tratamiento térmico. Una vez que se obtuvo el gel, se secó a 300°C por 20 minutos y posteriormente se sinterizó a 700°C por dos horas.

Análisis estructural

La microestructura de los polvos cerámicos obtenidos por los dos métodos fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido, utilizando para ello un equipo Jeol JSM 5800LV.

La investigación por difracción de rayos X se desarrolló en dos etapas. Todos los experimentos de difracción se llevaron a cabo en un difractómetro Philips X'Pert MPD, con radiación de cobre monocromatizada. Para la identificación de las fases sintetizadas por FS y SG, se midieron e interpretaron patrones de rutina, con paso $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$, intervalo angular $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$. El análisis cualitativo se hizo por medio de la base de datos Powder Diffraction File (PDF) de la organización Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD) [13]. El estudio fino de la estructura se realizó en base a un experimento en configuración de alta resolución, con paso $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$, intervalo angular $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$. El tiempo por paso se ajustó de manera que la cantidad de conteos por punto fuese de 104 para los máximos de los picos más importantes. El procesamiento matemático de los datos se desarrolló por aplicación del método de Rietveld [14], con empleo del programa Fullprof [15,16]. Los datos cristalográficos para el modelo de partida fueron tomados del trabajo de Rae et al. [8].

Resultados y discusión

La Fig. 2 muestra una comparación de los patrones de difracción de los cerámicos obtenidos por FS y SG. De manera general, los patrones coinciden entre sí

y con el patrón correspondiente a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en la base de datos PDF (tarjeta 35-0795). El material obtenido por sol-gel presenta un pequeño pico a los 27.7° , aparentemente Bi_2O_3 (tarjeta PDF 41-1449) sin reaccionar.

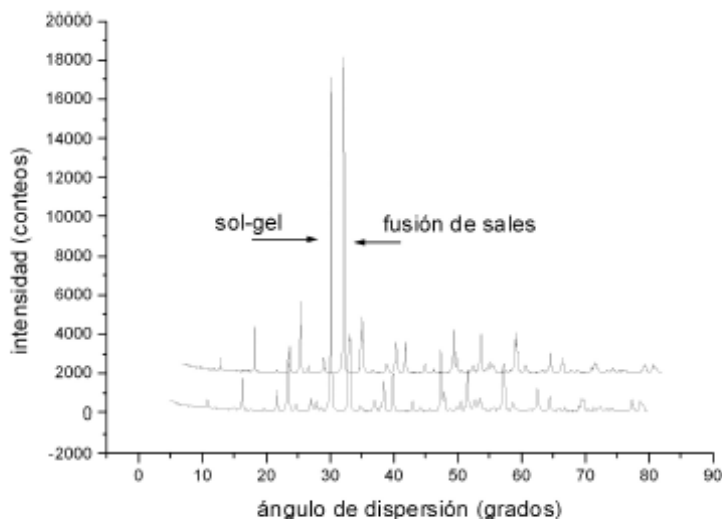


FIGURA 2. DRX para los cerámicos obtenidos por FS y Sol-Gel.

El polvo cerámico obtenido por FS consistió de partículas en forma de láminas cuadradas con una gran relación ancho/espesor (Fig. 3). Este análisis también permite ver que la dispersión de tamaño de las partículas es reducido. El crecimiento de las láminas ocurrió de tal manera que los planos moleculares de óxido de bismuto se presentan paralelos a las caras de las láminas. Esto es de gran importancia en relación con la elevada anisotropía que se manifiesta en las propiedades ferroeléctricas de este material [10].

En la Fig. 4 se observan aglomerados de partículas obtenidas por sol-gel. A diferencia del método anterior, las partículas muestran morfología equiaxial, con tamaño medio de 100 nm. Es importante resaltar la baja dispersión en el tamaño de las partículas, menor incluso que las obtenidas por FS.

Todas estas características confirman lo reportado por otros investigadores respecto al mejor control de la estructura de los cerámicos obtenidos por ruta química en comparación con el método cerámico [11,17].

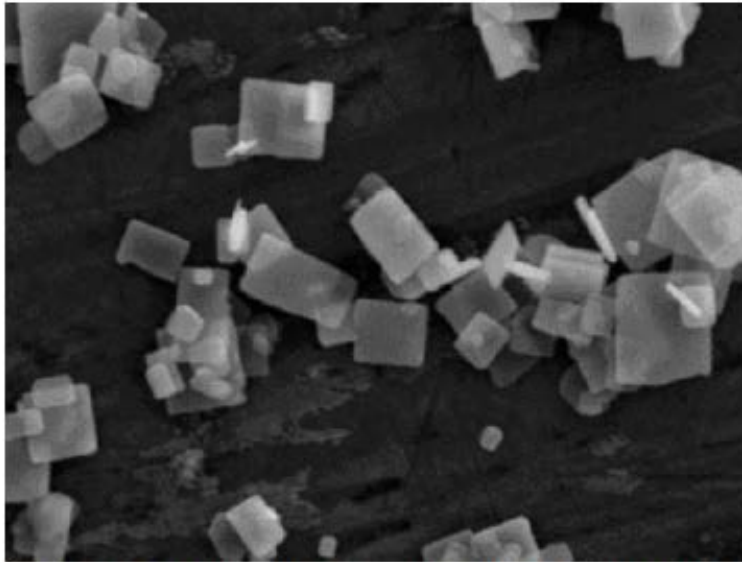


FIGURA 3. Microfotografía del cerámico $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenido por fusión de sales μ .

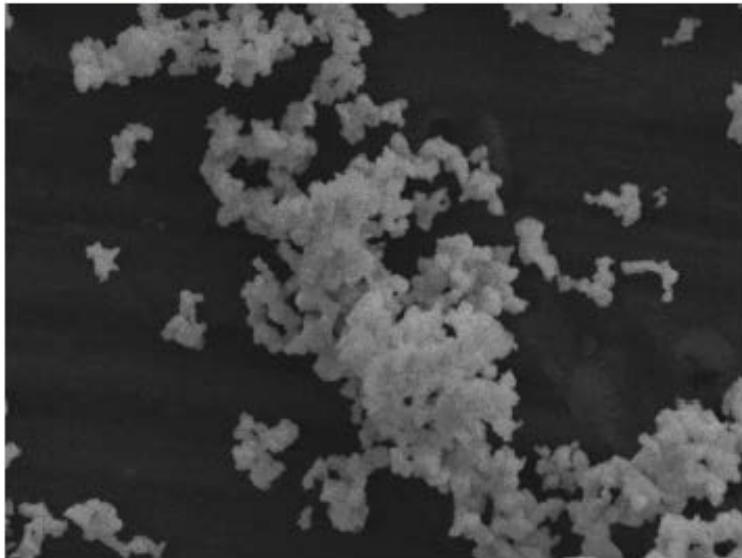


FIGURA 4. Microfotografía del cerámico $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenidos por sol-gel.

TABLA I. Parámetros estructurales de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Atomo	X	Y	Z	B _{isotrópico}
Bi	0.00000	0.50000	0.56730	0.78 ± 0.03
Bi	0.00000	0.50000	0.71130	0.78 ± 0.03
Bi	0.00000	0.50000	0.43360	0.78 ± 0.03
Bi	0.00000	0.50000	0.28870	0.78 ± 0.03
Ti	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000
Ti	0.00000	0.00000	0.62890	0.00000
Ti	0.00000	0.00000	0.37170	0.00000
O	0.29900	0.27600	0.50000	3.0 ± 0.2
O	0.25000	0.25000	0.25000	3.0 ± 0.2
O	0.00000	0.00000	0.56050	3.0 ± 0.2
O	0.00000	0.00000	0.68250	3.0 ± 0.2
O	0.29040	0.28000	0.61210	3.0 ± 0.2
O	0.36770	-0.19590	0.62440	3.0 ± 0.2
O	0.25000	0.25000	0.75000	3.0 ± 0.2
O	0.35480	-0.21790	0.50000	3.0 ± 0.2
O	0.00000	0.00000	0.44240	3.0 ± 0.2
O	0.00000	0.00000	0.31950	3.0 ± 0.2
O	0.29620	-0.26590	0.38920	3.0 ± 0.2
O	0.34960	0.21640	0.37730	3.0 ± 0.2

El análisis detallado de la estructura cristalina se hizo con base en el cerámico obtenido por FS, por tener éste mayor pureza y cristalinidad. Los resultados se presentan en las Figs. 5 (DRX) y 6 (estructura) y en la Tabla I. Los parámetros reticulares (a, b, c y β), de textura (G1) y térmicos (Biso) han sido obtenidos en el presente refinamiento. El grupo espacial que dió lugar a la mejor coincidencia modelo-experimento fue el A1n1. El índice de ajuste obtenido fue R=9.6.

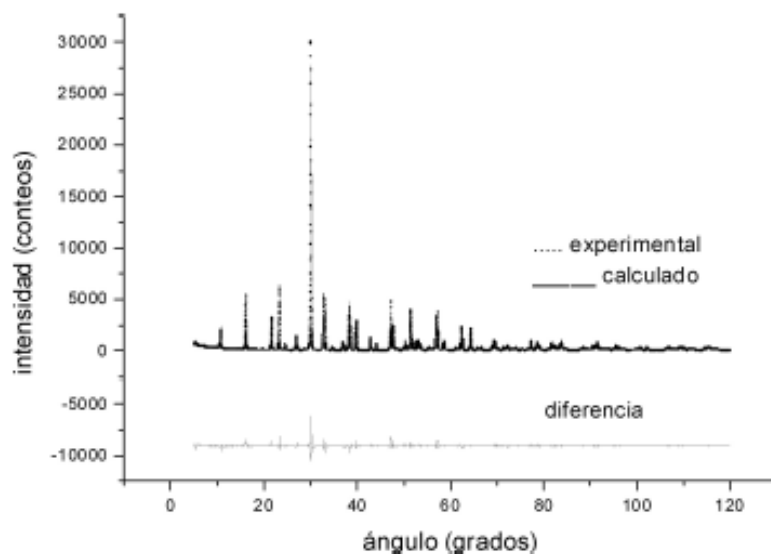


FIGURA 5. Patrones DRX experimental y modelado por Rietveld. BIT obtenido por fusión de sales.

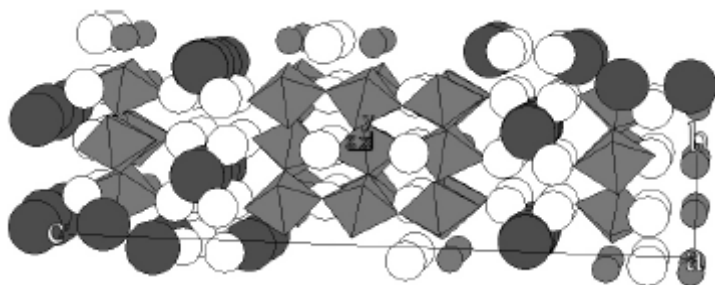


FIGURA 6. Estructura de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se resaltan los octaedros TiO_6 (oxígenos ocultos). El eje a sale del dibujo, el eje b es vertical y el eje c es horizontal. Se muestra una sección cristalina de dimensiones $2.a \times 2.b \times c$. Los átomos blancos son bismuto. Los titanios son pequeños grises o se encuentran en los centros de los octaedros. Los oxígenos son grandes coloreados o se ubican en las esquinas de los octaedros.

Resulta de interés que en la presente investigación, a diferencia de lo reportado por Rae y colaboradores [8], sí se encuentra una desviación significativa del ángulo β respecto del valor característico del sistema ortorrómbico. La ventaja del experimento

actual posiblemente se encuentre en la elevada cristalinidad de la muestra analizada. Haber detectado por difracción esta ruptura de simetría es un resultado consistente con la determinación por Takayuki y Hiroshi [10] de que el momento de dipolo eléctrico de la fase BIT presenta una componente importante a lo largo del eje *a* y una pequeña componente a lo largo del eje *c*. La simetría puntual cristalográfica del Bi₄Ti₃O₁₂ está dada por el grupo puntual *m*. El único espejo de simetría coincide con el plano *ac*.

Conclusiones

Los métodos químicos para la obtención de cerámicos Aurivillius presentan ventajas respecto al método cerámico. Los dos métodos ensayados en esta investigación han dado por resultado una microestructura difícil de lograr con el método cerámico tradicional. La mayor pureza de la fase obtenida por FS ha permitido un refinamiento estructural mejor ajustado al modelo experimental. Se ha determinado en base a este refinamiento que la estructura del BIT es estrictamente monoclinica con $\beta = (89.963 \pm 0.003)^\circ$. La simetría encontrada es consistente con la orientación planar del dipolo eléctrico espontáneo del BIT.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por CONACYT, Proyecto 31234-U. Se agradecen los análisis de microscopía y rayos X llevados a cabo por la M. C. Hilda Esparza y el M. C. Armando Reyes, del CIMAV.

Referencias

1. B. Aurivillius, *Arkiv f"ur Kemi* 1 (1949) 499.
2. P. Duran-Martin, B. Jiméneez, P. Millan y A. Castro, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1423.

3. Du Xiaofeng, Chen I-Wei, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3260.
4. R. Maalal, R.von der Muehll, Trolliard Pilles y J. Mercurio, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1957.
5. J. Liang , S. Xie, G. Che, J. Huang, Y. Zhang y Z. Zhao, *Mod. Phys. Lett. B.* 2 (1988) 483.
6. A. Srinivas, S. Suryanarayana, G. Kumar y M. Kumar, *J. Phys.* 11 (1999) 3335.
7. J. Dorrian, R. Newnham y D. Smith, *Ferroelectrics* 3 (1971) 17.
8. A. Rae, J. Thompson, R. Withers y A. Willis, *Crystallographica B* 39 (1990) 474.
9. L. Fuentes, M.E. Fuentes y H. Camacho, *Ferroelectrics* 274 (2002) 317.
10. W. Takayuki y F. Hiroshi, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 303.
11. F. Soares-Carvalho et al., *Key Eng. Mater.* (1997) 132.
12. A. Prasada Rao, A. Robin y S. Komarneni, *Materials letter* (1996) 469.
13. International Centre for Diffraction Data <http://www.icdd.com/>
14. L. Fuentes, *Introducción al Método de Rietveld*, Sociedad Mexicana de Cristalografía (Cd. México, 2002).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55.
16. Fullprof Suite <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k os win.htm>
17. G. Haoshuang et al., *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1209.