



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**"El Dipolo Eléctrico de las Cerámicas de
Aurivillius"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

MARÍA ELENA FUENTES MONTERO

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO
DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

Chihuahua, Chih.

JULIO DE 2002



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Complejo Industrial Chihuahua. Miguel de Cervantes 120, CP 31109
Chihuahua, Chih., México. Tel. (52 614) 4391159. Fax (52 614) 4391112
División de Materiales Cerámicos y Beneficio de Minerales

EL DIPOLO ELÉCTRICO DE LAS CERÁMICAS DE AURIVILLIUS

**TESIS
QUE SE PRESENTA COMO UNO DE LOS
REQUISITOS PARA OBTENER**

**EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIA DE MATERIALES**

María Elena Fuentes Montero

ASESOR: Dr. Luis E. Fuentes Cobas

CIMAV

CHIHUAHUA, MÉXICO

2002

Agradecimientos

En la ciencia no existen calzadas reales, y quien aspire a remontar sus luminosas cumbres; ha de estar dispuesto a escalar la montaña por senderos escabrosos.

K.M.

La lista de personas que me ayudaron es demasiado grande. Espero que cada uno de ustedes haya percibido mi agradecimiento. Es una gran alegría haber escalado mi pedacito de montaña con tantos buenos amigos, que ni los puedo contar. Sólo quiero hacer una mención especial a mi familia.

Varias instituciones apoyaron la investigación. Con mucho gusto agradezco a CONACYT de México, a la Red Iberoamericana de Electrocerámicas y al "Gateway Program" del DoE-USA por el soporte brindado al Proyecto.

Muy especialmente, le doy gracias a México, que me ha acogido como una hija más, y al CIMAV que me ha dado una oportunidad tan valiosa.

María Elena

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	2
Capítulo 2. Polarización y cerámicas de Aurivillius	7
2.1. Polarización de cerámicas	7
2.1.1 Efecto dieléctrico lineal	7
2.1.2 Polarización piezoeléctrica, piroeléctrica y ferroeléctrica	8
2.1.3 Polarización por efecto magnetoelectrónico	12
2.2. Las cerámicas de Aurivillius	14
2.3. Análisis de Rietveld de estructuras cristalinas	17
2.3.1 Fundamentos	17
2.3.2 Estrategia de refinamiento	21
2.4. El dipolo eléctrico de las cerámicas Aurivillius en la literatura	23
Capítulo 3. Análisis teórico	32
3.1. Propiedades de equilibrio	32
3.2. Cristalofísica de las propiedades de acoplamiento.	34
3.2.1. Generalidades.	34
3.2.2. Propiedades físicas en forma de vectores polares	36
3.2.3. Propiedades físicas en forma de tensores polares de tercer rango	37
3.2.4. Propiedades magnéticas especiales	38
3.2.5. Propiedades físicas en forma de vectores axiales.	39
3.2.6. Propiedades físicas en forma de tensores axiales de segundo rango.	39
3.2.7. Propiedades físicas en forma de tensores axiales de tercer rango.	40
3.3. Simetría y propiedades de los cristales de Aurivillius	40
3.3.1. Propiedades con simetría ordinaria	40
3.3.2. Propiedades con simetría de color	43
3.4. Resumen	44
Capítulo 4: Investigación experimental.	47
4.1. Obtención y caracterización preliminar de las cerámicas de Aurivillius	47
4.2. DRX de alta resolución	49
4.3. Procesamiento de los datos experimentales. Estructura y dipolo del $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	52
4.3.1. Análisis de Rietveld y diferencias de Fourier.	52
4.3.2. Análisis del fondo y función de distribución radial.	57
4.4. Estructura y dipolo del $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	58
4.5. Interpretación de los resultados experimentales: Posibles orígenes del momento de dipolo en las cerámicas de Aurivillius.	62
Capítulo 5. Conclusiones	64
Apéndice I	66
Apéndice II	69

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Las cerámicas avanzadas poseen en la actualidad un peso importante en la Ciencia e Ingeniería de Materiales, tanto desde el punto de vista de las aplicaciones, como desde la perspectiva de la investigación básica.

Entre las cerámicas consideradas “avanzadas”, las de mayor presencia en el mercado son las destinadas a la industria electrónica.^{1,2} En este grupo se destacan las cerámicas empleadas en la construcción de circuitos integrados y en capacitores, las cerámicas superconductoras de alta temperatura, las cerámicas ferro-piezoeléctricas y los cerámicos magnéticos.^{3,4} El segundo lugar en volumen de ventas lo ocupan las cerámicas para procesos químicos y protección del medio ambiente. Este grupo incluye los convertidores catalíticos de la industria automotriz, los catalizadores de las industrias petrolera y química en general, las membranas cerámicas y cerámicas asociadas a procesos ambientales. Los recubrimientos cerámicos y las cerámicas estructurales avanzadas constituyen otros grupos de mercados con ventas anuales de cientos de millones de dólares⁵.

En el campo de los ferro-piezoeléctricos⁶, las llamadas *cerámicas de Aurivillius* han tomado auge en los últimos años⁷. Esto es debido a sus ventajas de exhibir ferroelectricidad hasta altas temperaturas (con temperatura de Curie récord de aproximadamente 900°C), su versatilidad en cuanto a la relación composición química – propiedades de acoplamiento, y su producción ecológica⁸. Actualmente ha aumentado el interés en obtener Aurivillius que también sean magnetoeléctricas.^{9,10} Ninguna de las mencionadas propiedades exóticas, exhibidas por esta familia de compuestos, sería posible si no existiera un tipo de estructura cristalina particular y un momento de dipolo eléctrico diferente de cero en la celda elemental¹¹.

Al día de hoy, se ha publicado un número importante de reportes sobre la síntesis y caracterización químico-estructural de fases de Aurivillius^{12,13,14}. Se tienen igualmente publicaciones relativas a la medición de diversas propiedades físico-técnicas en cerámicas Aurivillius policristalinas¹⁵. Son escasas las investigaciones realizadas sobre propiedades de monocristales¹⁶ y raros los estudios que expliquen las relaciones *microestructura-*

propiedades para estos materiales¹⁷. En este último tema existen numerosas preguntas abiertas y se encuentran artículos con criterios ambiguos o contradictorios¹⁸.

En el escenario descrito, el propósito de la presente investigación ha sido el de contribuir algunos elementos tendientes a sistematizar el vínculo *estructura cristalina-propiedades eléctricas*, específicamente en la discusión del origen cristalofísico del momento de dipolo eléctrico de las cerámicas de Aurivillius. La tesis que se ofrece al lector consta de tres capítulos básicos, además de esta Introducción y la parte final de Conclusiones. El Capítulo 2, “Polarización y Cerámicas de Aurivillius”, presenta una revisión compacta del estado del arte en el tema de la Tesis. Se procura describir la frontera del conocimiento en esta línea, al día de hoy. Las contribuciones originales del presente trabajo se exponen en los Capítulos 3 y 4. El Capítulo 3, “Análisis Teórico”, contiene nuestro intento por lograr una presentación unificada de las propiedades de equilibrio de las electrocerámicas, tomando como elemento de síntesis el enfoque de *simetría de color* en cristales. Se hace uso sistemático de la teoría de grupos y se expone un resumen de un espectro amplio de propiedades. El Capítulo 4, “Investigación Experimental” aborda la caracterización por *difractometría de alta resolución* de cerámicas de Aurivillius representativas, como casos de verificación de los criterios establecidos en la parte teórica. Se presentan rupturas de simetría estructural no reportadas con anterioridad y se exponen cálculos originales de momentos de dipolo eléctrico a nivel de celda elemental. Se realiza la necesaria comprobación entre los elementos teóricos novedosos expuestos en el capítulo 3 y estos experimentos.

La presente investigación forma parte del esfuerzo que realiza el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) con el fin de integrar un grupo en la investigación de materiales ferro-piezoeléctricos, área de oportunidad que en México es nueva. El grupo de electrocerámicas de CIMAV abarca un área dedicada a la síntesis y caracterización química, un área enfocada a las mediciones electromagnéticas y otra área enfocada al análisis estructural y la descripción físico-matemática de los fenómenos presentes en las cerámicas ferro-piezoeléctricas. Este trabajo se enmarca fundamentalmente en el último terreno.

El proyecto está integrado en una intensa colaboración dentro de la *Red Iberoamericana de Cerámicas* y la *Iniciativa para el Corredor de la Frontera México-USA*

(“Gateway Program”, DOE). Específicamente, se desarrollan trabajos conjuntos con el Centro de Cerámica y Vidrio de Madrid, el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, La Universidad de Texas en El Paso (UTEP) y El Laboratorio de Radiación Sincrotrónica de la Universidad de Stanford. Las muestras investigadas fueron obtenidas por el grupo de Madrid y medidas en Stanford con ayuda del grupo de UTEP. CIMAV, y en particular una servidora, aportaron la coordinación, el procesamiento de volúmenes importantes de datos experimentales y la interpretación física novedosa.

El punto de partida experimental de la presente investigación son los trabajos realizados recientemente por el Dr. Luis Lascano en su tesis doctoral¹⁹, relativos a la síntesis y medición de propiedades de los compuestos de Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT), $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT), $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBIT) y $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (B2BIT). En el trabajo mencionado, los materiales se prepararon bajo diferentes condiciones y se determinaron su histéresis eléctrica, polarización espontánea, temperatura de Curie y características de la transición ferro-paraeléctrica. Los resultados están publicados en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio^{20, 21}.

Revisando el conocimiento que se ha alcanzado sobre las Aurivillius en general, y en particular las BBIT y B2BIT, se encuentran importantes preguntas sin responder, o con respuestas contradictorias. La búsqueda de respuestas para estas preguntas es el asunto central de la presente disertación.

Los resultados originales del presente trabajo han sido publicados en las referencias^{22,23,24,25}. La ejecutora de esta tesis es primera autora en dos de estos artículos. En los mismos se incluyen participaciones del Dr. José Francisco Fernández - director de la Red Iberoamericana de Materiales y el Dr. Russell Chianelli – coordinador de la Iniciativa para el Corredor de la Frontera.

Bibliografía del Capítulo 1

¹ Abraham, T. “U.S. Advanced Ceramics Growth Continues”, Ceramic Industry (2000).

² N. Setter and R. Waser, “Electroceramic Materials”, Acta Mater. Vol.48, p. 151-178 (2000).

-
- ³ Study of Reversible and Irreversible Magnetization Processes of Co-precipitated Cobalt Ferrite. Medina-Boudri, D. Bueno-Baqués, L. Fuentes-Cobas, M. Miki-Yoshida, and J. Matutes-Aquino. *Journal of Applied Physics*, Vol.87 No.9, p6235-6237, (2000).
- ⁴ Remanence Properties of Coprecipitated Cobalt Ferrite. Dario Bueno-Baqués, Angela Medina-Boudri, José Matutes-Aquino. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.226, p1440-1442 (2001).
- ⁵ Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", J. Wiley, N. York. (1976).
- ⁶ R. Blinc, "Ferroelectrics 1966-2001": An Overview", *Ferroelectrics*, Vol. 267 p 3- 22 (2002).
- ⁷ Durán, P., "Propiedades Ferroléctricas de Materiales Cerámicos con Estructura Tipo Aurivillius de Composiciones Basadas en Bi_2SrNbO_9 ". Tesis de Doctorado, Univ. Autónoma de Madrid, 1997.
- ⁸ Villegas, M.; Fernández, J. F.; Durán, P.; Moure, C. "Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **36**, 179 (1997).
- ⁹ Ko, T.; Bang, G.; Shin, J. "Structural distortions and electrical properties of magnetoelectric layered perovskites: $Bi_4Ti_3O_{12} \cdot nBiFeO_3$ ($n=1&2$).". *Korean J. Ceram.* **4**, 83 (1998).
- ¹⁰ Srinivas et al. "Magnetoelectric measurements on $Bi_5FeTi_3O_{15}$ and $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ ". *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. 11 p. 3335-3340 (1999).
- ¹¹ Ikeda, T. "Fundamentals of piezoelectricity." Oxford Univ. Press, Oxford (1990).
- ¹² T. Rentshler et al, "Synthesis and characterization of the Aurivillius phases $Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}Nd_xNb_2O_9$ ", *Solid State Ionics* Vol. 90 p.49-55 (1996).
- ¹³ Castro, R. Enjalbert and J. Galy, " Sb_2MoO_6 , a Re-examination", *Acta Cryst*, Vol. C53, p. 1526-1529 (1997).
- ¹⁴ V. Srikanth et al. "Cation Disorder in Ferroelectric $PbBi_2Nb_2O_9$ ", *Acta Cryst.*, Vol.B52, p.432-439 (1996).
- ¹⁵ W. Ahn et al. "Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free $Na_{0.5}Bi_{4.5m}La_xTi_4O_{15}$ and $Na_{0.5}Bi_{4.5m}Nd_xTi_4O_{15}$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 273, p.261-267 (2002).
- ¹⁶ S. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida, "Electrical Anisotropy of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ Single Crystal", *J. Cer. Soc. Jpn*, Vol. 108, p.722-726 (1994).

-
- ¹⁷ Yi, M. Miyayama, "Electrical Anisotropies In Layer-Structured Lead Bismuth Titanate Single Crystals", *Mat. Res. Bul.*, Vol. 32, p.1349-1357 (1997).
- ¹⁸ H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2699 (2000).
- ¹⁹ L. Lascano "Propiedades Ferroeléctricas de Materiales Cerámicos con Estructura Aurivillius de Composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x = 0, 1, 2$ y 3 ". Tesis presentada para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid (2000).
- ²⁰ Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Parte I. Sinterización y estructura". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **38**, 568 (1999).
- ²¹ Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Parte II. Propiedades dieléctricas". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **38**, 577 (1999).
- ²² Ma. Fuentes, H. Camacho, L. Fuentes "Propiedades de acoplamiento eléctrico y magnético: cristales y policristales". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [4] 267-274 (2001).
- ²³ L. Fuentes, Ma. Fuentes, H. Camacho, "The Symmetry of Aurivillius Ceramics", *Korean Journal of Crystallography*, Vol. 12 No.4, p227-232 (2001).
- ²⁴ Ma. Fuentes, A. Metha, L. Lascano, H. Camacho, R. Chianelli, J. Fernández and L. Fuentes. "The Crystal Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ ", *Ferroelectrics* Vol 269, p. 159-164 (2002).
- ²⁵ L. Fuentes, Ma. Fuentes, H. Camacho, "Aurivillius Ceramics: Focus on Symmetry", *Ferroelectrics*, Vol. 274, p312-322, (2002).

CAPÍTULO 2: POLARIZACIÓN Y CERÁMICAS DE AURIVILLIUS.

2.1. Polarización de cerámicas

Una ley fundamental en el estudio de las propiedades eléctricas de cerámicas es la Ley de Gauss¹ en función de la densidad de carga libre, ρ_L :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_L \quad (2.1)$$

En esta representación, se caracteriza al campo eléctrico mediante el vector desplazamiento, \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.2)$$

Donde \mathbf{E} es el vector campo eléctrico, \mathbf{P} es el vector polarización y $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ es la permitividad del vacío. Las ecuaciones (2.1) y (2.2) son válidas en toda la Electrodinámica. La especificidad de un campo particular de fenómenos está dada por el origen y la caracterización cuantitativa del vector de densidad de polarización, \mathbf{P} . En esta sección presentamos un breve resumen de los efectos más importantes que dan lugar a la aparición de polarización eléctrica en cerámicas.

◆ Efecto dieléctrico lineal:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.3)$$

La polarización responde al campo eléctrico. Es una de las llamadas *interacciones principales*, en que causa y efecto son de la misma naturaleza, en este caso “eléctrica”. La constante χ es la *susceptibilidad eléctrica*. Si el material estudiado es isotrópico, se trata de un número. En caso anisotrópico, es un tensor polar de segundo rango. En la situación particular planteada, las siguientes relaciones son válidas:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 K \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$\text{con:} \quad K = (1 + \chi) \quad \epsilon = \epsilon_0 K \quad (2.5)$$

K es la *constante dieléctrica*. Es adimensional, al igual que χ . ϵ es la *permitividad*. Sus dimensiones coinciden con las del vacío [F/m] (en el vacío: $\chi = 0$, $K = 1$, $\epsilon = \epsilon_0$).

La Tabla 2.1 muestra los valores de la constante dieléctrica de algunas cerámicas. Se incluye una cerámica “PZT” sintetizada en CIMAV.

Material	Constante dieléctrica
LiF	9.00
MgO	9.65
KBr	4.90
NaCl	5.90
TiO ₂ (∥ eje c)	170
TiO ₂ (⊥ eje c)	85.8
Al ₂ O ₃ (∥ eje c)	10.55
Al ₂ O ₃ (⊥ eje c)	8.6
Pb Zr _{0.52} Ti _{0.48} PZT “Cimav” (∥ eje c)	880
Pb Zr _{0.52} Ti _{0.48} PZT “Cimav” (⊥ eje c)	650

Tabla 2.1: Constantes dieléctricas de algunas cerámicas²

Un ejemplo importante de aplicación de la propiedad “dielectricidad” es el empleo de electrocerámicas como condensadores en la memoria RAM (random access memory) de una computadora. El circuito para almacenamiento de un bit de información está formado por un transistor (que funciona como interruptor) y un condensador. El bit 1 se almacena por un capacitor cargado y el bit 0 se corresponde con el capacitor descargado.

2.1.1 Polarización piezoeléctrica, piroeléctrica y ferroeléctrica³

El fenómeno de la *piezoelectricidad* es la aparición del campo densidad de polarización \mathbf{P} como resultado de la aplicación de un esfuerzo mecánico \mathbf{T} . En el laboratorio, lo que se detecta generalmente son las cargas superficiales σ_P , asociadas a discontinuidades en la componente normal de \mathbf{P} . El parámetro que caracteriza la intensidad del efecto piezoeléctrico en un material dado es el tensor piezoeléctrico \mathbf{d} :

$$\mathbf{D} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{T} \quad (2.6)$$

T representa al tensor de los esfuerzos mecánicos. d es un tensor de tercer rango. La Tabla 2.2 muestra valores de componentes características del tensor d para algunos piezoeléctricos representativos⁴.

MATERIAL	COEFICIENTE PIEZOELÉCTRICO
SiO ₂ Cuarzo	$d = 2.31 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$
BaTiO ₃	$d = 85.5 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$
PbTiO ₃	$d = 65 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$
Pb Zr _{0,52} Ti _{0,48} O ₃ PZT "Cimav"	$d = 173 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$

Tabla 2.2: Algunos materiales con efecto piezoeléctrico

La Figura 2.1 representa, de manera muy simplificada, el origen microscópico de la piezoelectricidad en el cuarzo. En el cristal piezoeléctrico de la Figura, la acción de cierta presión sobre el material deforma la red y mueve los iones, dando lugar a un momento de dipolo eléctrico diferente de cero.

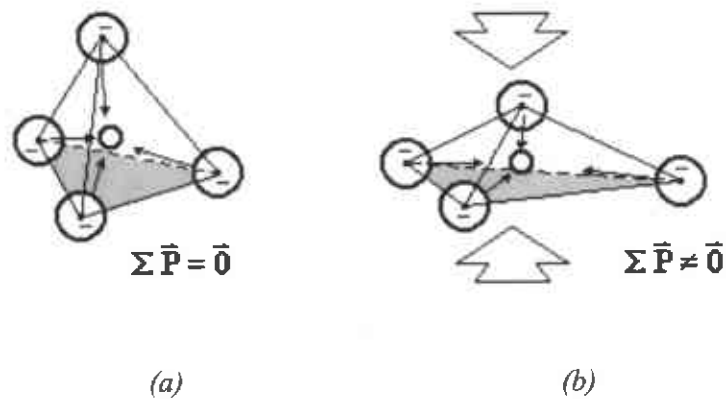


Figura 2.1: Efecto piezoeléctrico en el cuarzo.
 (a) El momento de dipolo eléctrico del tetraedro SiO₄ es nulo.
 (b) El tetraedro deformado posee momento de dipolo.

Una línea de aplicación importante de los piezoefectos es el ultrasonido, donde se les utiliza por ejemplo en los siguientes campos:

- Acústica submarina, *sonar*
- Generadores de ondas acústicas superficiales (*surface acoustic waves, SAW*)
- Limpiadores ultrasónicos
- Maquinado, soldadura ultrasónica
- Medidores de espesores
- Defectoscopía ultrasónica
- Análisis no destructivo de materiales
- Pruebas de circuitos integrados
- Sonografía médica,
 - Detección de latidos fetales (*Fetal phone*, basado en el efecto Doppler)
 - Imagenología de alta resolución ($f > 100$ MHz)
 - Terapia ultrasónica

La *piezoelectricidad* y el *piromagnetismo* consisten en la existencia de momentos de dipolo intrínsecos (magnético y eléctrico, respectivamente) en un material dado. El dipolo espontáneo depende de la temperatura y esta dependencia le da nombre al efecto. La Tabla 2.3 muestra algunos ejemplos de materiales con piroefectos. La principal aplicación de los piroefectos es en sensores térmicos e infrarrojos. Se les emplea también en actuadores fotostrictivos.

PIROELÉCTRICOS	PIROMAGNÉTICOS
Na(Li,Al)Al ₆ Si ₆ O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₄ Turmalina	Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄
(Ba, Sr)TiO ₃ Titanato de bario-estroncio	CoS _{2-x} Se _x
Pb Zr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃ PZT "Cimav"	YbFeO ₃

Tabla 2.3: Algunos materiales con piroefectos⁵

El módulo del vector de polarización espontánea de la turmalina, a temperatura ambiente, vale 4.33 mC/m².

Los *ferroeléctricos*^{6, 7} son cristales con polarización eléctrica espontánea, cambiante con la temperatura, *que admiten cambios en la dirección o sentido de la polarización como efecto de un campo eléctrico aplicado*. Estos materiales exhiben su

comportamiento característico ante la polarización en un rango determinado de temperaturas. Para temperaturas altas adoptan una estructura de elevada simetría, sin dipolo eléctrico. Esta estructura prototipo posee carácter paraeléctrico, o de dieléctrico común. A la temperatura de transición ferroeléctrico-paraeléctrico se le denomina *Temperatura de Curie* (T_c).

La Figura 2.2 muestra un *lazo de histéresis ferroeléctrica*. En ella se definen los parámetros habitualmente empleados para caracterizar este tipo de materiales: P_s es la *polarización de saturación*; P_r se denomina *polarización remanente* y E_c es la *fuerza coercitiva*.

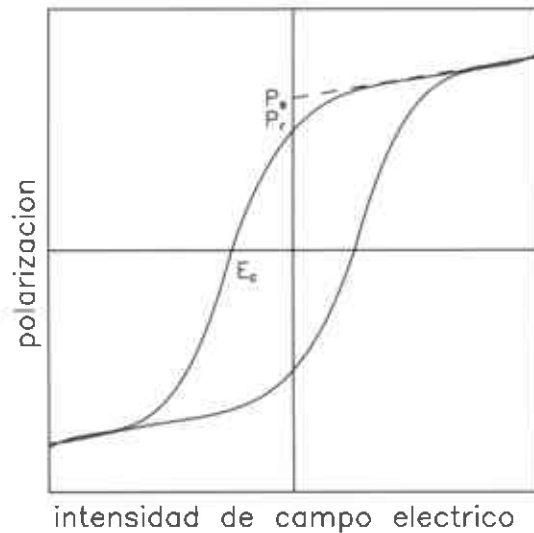
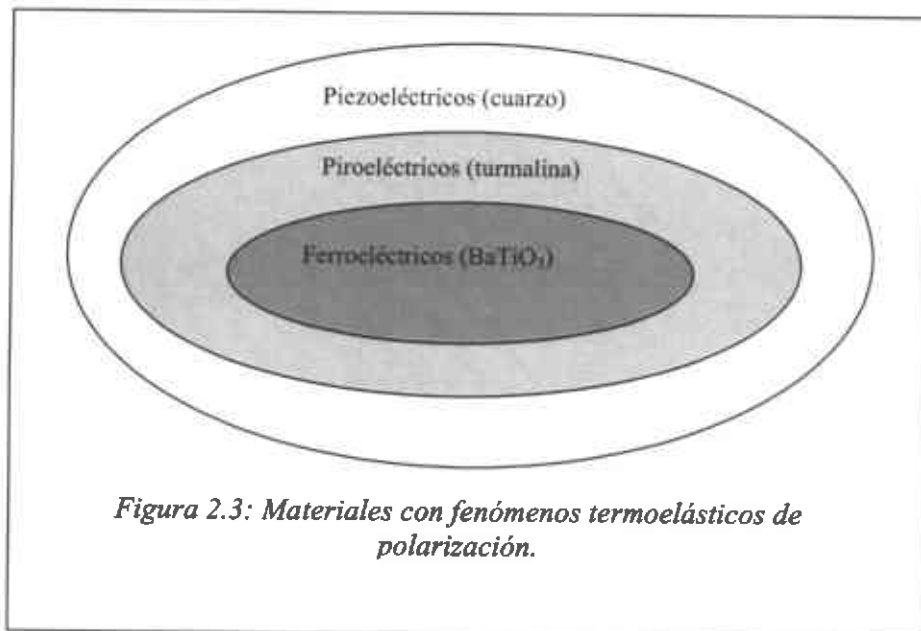


Figura 2.2: Lazo de histéresis de un ferroeléctrico

Todos los piroeléctricos son piezoelectricos; el cuarzo es un piezoelectrico no-piroelectrico. Todos los ferroelectricos son piroelectricos; la turmalina es un piroelectrico no-ferroelectrico. El titanato de bario es ferro-, piro- y piezoelectrico.

La Figura 2.3 es un diagrama de conjuntos que resume el campo de eventos piezo- piro- y ferroelectrico.



2.1.2 Polarización por efecto magnetoeléctrico^{8,9,10}

La Figura 2.4 ilustra esquemáticamente la aparición del *efecto magnetoeléctrico*, como consecuencia de una cadena de interacciones *piezomagnética* → *elástica* → *piezoeléctrica* a nivel atómico. El diagrama toma como modelo los octaedros presentes en la estructura perovskita BiTi_{2/3}Fe_{1/3}O₃. Algunos átomos Ti son sustituidos por Fe en los centros de los octaedros. En ausencia de campo magnético, los octaedros son prácticamente regulares y las orientaciones de los momentos magnéticos de los iones de hierro son aleatorias (entre las direcciones llamadas “fáciles”), resultando que el momento magnético promedio es prácticamente nulo. Debido a la no esfericidad de los iones de Fe, la presencia de un campo magnético de intensidad H deforma los octaedros y entonces, por efecto piezoeléctrico, el dipolo eléctrico de la celda experimenta una variación. De esta manera un campo magnético cambia la polarización eléctrica.

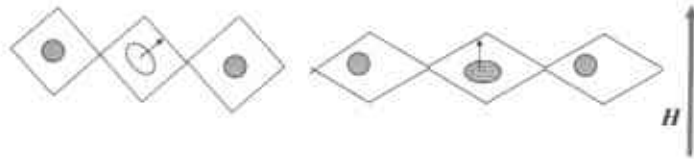


Figura 2.4: Efecto magnetoeléctrico. Los iones grises (sin flechas) son Ti^{4+} . Los iones Fe^{3+} muestran su momento magnético. La presencia de un campo magnético deforma los octaedros perovskita y los cationes de Fe se acomodan, cambiando el dipolo eléctrico.

Algunos materiales que presentan efecto magnetoeléctrico son: $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ ¹¹, $LiCoPO_4$ ¹², Fe_3O_4 (magnetita)¹³, R_2CuO_4 ($R = Gd, Sm, Nd$)^{14,15,16}, Cr_2O_3 , $Co_3B_7O_{13}Cl$ (boracita)¹⁷, $BiFeO_3$ y $FeAlO_3$ ¹⁸.

El efecto magnetoeléctrico está llamado a resolver problemas tanto en la *detección de campos magnéticos*, como en *actuadores electromagnéticos*. Las necesidades de medir campos magnéticos a partir de su manifestación como señales eléctricas, son innumerables. Se requiere medir campos magnéticos desde el dominio de los pT o fT (biomagnetismo) hasta las decenas de T (aceleradores de partículas elementales). Por otro lado, los actuadores electromagnéticos abrirán la posibilidad de comandos magnéticos operados por voltaje, en vez de por intensidad de corriente (se eliminará un número de los cableados gruesos característicos, por ejemplo, de la industria automotriz actual).

2.2. Las cerámicas de Aurivillius^{19, 20}

El $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$ es el primer compuesto, con estructura tipo laminar o en capas, al que se le descubrieron características ferroeléctricas. El carácter ferro-piezoeléctrico de este material fue descubierto por Smolenskii *et al*²¹ en 1959. Este compuesto es un miembro de la familia de los óxidos de bismuto en capas. Una década antes de que surgiera interés por sus propiedades piezoeléctricas, B. Aurivillius^{22, 23, 24} sintetizó un gran número de ellos y estudió su estructura cristalina usando monocristales.

En los últimos años se ha producido un creciente interés por la familia de óxidos con estructura tipo Aurivillius debido a sus prometedoras propiedades para la aplicación como ferropiezoeléctricos de alta temperatura y alta frecuencia²⁵. Como resultado de la gran cantidad de estudios realizados hasta el momento sobre estas fases^{26, 27, 28}, al comparar con otros materiales ferroeléctricos “tradicionales” tipo perovskita como el BaTiO_3 , el PbTiO_3 (PT), ó el $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (PZT), podemos extraer una serie de características generales:

- Mayores temperaturas de Curie (entre 600°C y 900°C).
- Menor variación de la frecuencia de resonancia del circuito equivalente con la temperatura.
- Menor grado de envejecimiento de las propiedades ferroeléctricas.
- Mayor anisotropía del factor de acoplamiento electromecánico.
- Altos campos coercitivos (mayores de 50kV/cm).
- Más ecológicos. La mayoría de las fases no contienen Pb en sus composiciones.

Algunas propiedades, como la temperatura Curie, pueden modificarse significativamente con la sustitución de los cationes de la perovskita por otros de radios iónicos diferentes.^{29, 30} La introducción de átomos de hierro en la composición química de algunos compuestos Aurivillius, promete aportarles la característica singular de ser a su vez materiales magnetoeléctricos.^{31, 32}

La fórmula general de las fases de Aurivillius es: $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$, con $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ y $\text{B} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}$, etc. Su estructura cristalina³³ está formada por n capas tipo perovskita, de composición $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, y láminas intercaladas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Ver la Figura 2.5. Algunos ferroeléctricos de Aurivillius representativos, que han sido investigados en detalle, son Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n = 2$) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$).

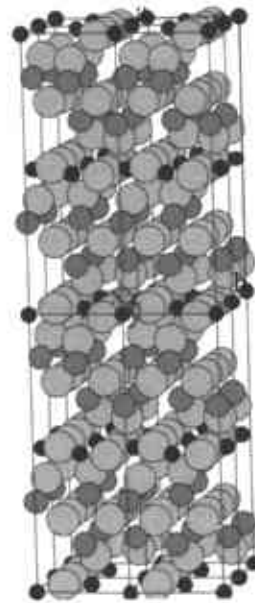


Figura 2.5: Estructura cristalina de la fase de Aurivillius Bi_2WO_6 . Se muestran $2 \times 2 \times 2 = 8$ celdas elementales. Los átomos grandes son de oxígeno, los medianos Bi y los pequeños W.

En el dominio de las altas temperaturas ($T > T_c$), las fases de Aurivillius son tetragonales, con el eje de simetría rotacional de orden 4 perpendicular a las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Esta estructura prototipo paraeléctrica, no presenta dominios polarizados. El grupo puntual en notación extendida es $2/m \ 2/m \ 4/m$. Las propiedades físicas asociadas al eje cuaternario se diferencian de las correspondientes a los ejes binarios, iguales estas últimas entre sí. Las componentes matriciales de cualquier propiedad asociada a un tensor polar de segundo rango E_{ij} , cumplen: $E_{11} = E_{22} \neq E_{33}$. Un tensor de segundo rango característico del presente estudio es la permitividad dieléctrica ϵ_{ij} .

Por debajo de la temperatura de Curie, T_c , un cristal de Aurivillius adopta una configuración de dominios. Un dominio posee estructura polar, con grupo puntual de simetría máxima $2mm$, sistema ortorrómbico. La polarización eléctrica aparece como consecuencia del desplazamiento de cationes, con contribución significativa de los cationes

A en los octaedros tipo perovskita. La dirección de desplazamiento es paralela a las capas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

Si la temperatura es inferior a T_c , bajo la condición eléctrica de *virgen*, la estructura es *multidominios no polar*, con grupo puntual promedio $2/m\ 2/m\ 2/m$. El cristal macroscópico no manifiesta momento de dipolo eléctrico espontáneo ni piezoelectricidad. Para esta situación, la selección del sistema cristalo-físico de coordenadas es igual a la adoptada para $T > T_c$.

En principio, las propiedades físicas son diferentes a lo largo de los tres ejes cristalo-físicos³⁴ (para tensores de segundo rango: $E_{11} \neq E_{22} \neq E_{33}$). Las diferencias más significativas se tienen en las propiedades asociadas a la dirección x_3 . Para $T \rightarrow T_c$ se tiene una tendencia a que las propiedades en x_1 sean aproximadamente iguales a las correspondientes al eje x_2 ($E_{11} \approx E_{22}$)³⁵. En la literatura, bajo las condiciones planteadas, se ignoran frecuentemente las diferencias de propiedades entre estos dos ejes. Esta aproximación es válida en la medida en que la historia del cristal equipare las poblaciones de dominios orientados según estas direcciones³⁶.

Si la temperatura es más baja y el cristal ha sido sometido a un proceso de polarización, su estructura y características tienden a las de un dominio. Las propiedades en las tres direcciones ortogonales se diferencian claramente.

El cristal polarizado manifiesta piezoelectricidad. El tensor piezoeléctrico posee rango $r = 3$. Su expresión en notación matricial es:

$$d_{i\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

$$(i = 1, 2, 3; \alpha = 1, \dots, 6).$$

En relación con la polarización espontánea, se ha observado la siguiente regularidad: *las cerámicas de Aurivillius con número n par de capas de tipo perovskita, presentan su momento de dipolo eléctrico en uno de los ejes principales (a o b) paralelos a dicha capa.*

*Las cerámicas con n impar presentan adicionalmente una pequeña componente del momento de dipolo en el eje perpendicular (c)*³⁷.

Las cerámicas de Aurivillius presentan una dificultad técnica: cristalizan en forma de discos, con el eje de polarización eléctrica “acostado” en el plano del disco. Al formarse bajo presión axial la cerámica policristalina, la textura cristalográfica resultante no es favorable³⁸. Los dipolos eléctricos de los diferentes cristaliticos quedan perpendiculares a la dirección de compresión, que es usualmente la dirección en la cual se desea usar el efecto piezoeléctrico. Este problema ha sido caracterizado cuantitativamente por Fuentes *et al*³⁹.

⁴⁰

2.3. Análisis de Rietveld de estructuras cristalinas^{41, 42}

2.3.1. Fundamentos

La herramienta principal del Análisis Cristalográfico es la difracción de rayos X (DRX). Desde el método de polvos en un difractómetro convencional, hasta la difracción monocristalina utilizando radiación sincrotrónica, diversas variantes son empleadas en dependencia de las características del material y las posibilidades de acceso a una u otra instalación. La difracción de neutrones, la microscopía electrónica y otras técnicas complementan la información obtenida por DRX.

La complejidad estructural de los compuestos de Aurivillius indica que se les estudie por métodos monocristalinos. De hecho, un número importante de estas estructuras ha sido esclarecida en monocristales, cuando éstos han estado disponibles. Las investigaciones con policristales alcanzan sus máximas posibilidades cuando se aplica el *Método de Rietveld*. La combinación “radiación sincrotrónica-Rietveld” casi equipara la difracción policristalina con los métodos monocristalinos. De hecho, un número importante de determinaciones estructurales en fases de Aurivillius se ha efectuado por el Método de Rietveld^{43 44}. En esta sección presentamos un resumen del análisis estructural a lo Rietveld.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando

se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de simulación de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento. Se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende que la estructura ha sido *refinada* cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

La forma de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura ideal es la siguiente.

El conocimiento del grupo espacial y los parámetros reticulares conduce a generar la colección de picos que conforman el patrón. Por aplicación de la Ley de Bragg se obtiene de manera sistemática la lista de posiciones $2\theta_k$ de los picos posibles. Las intensidades integrales de todos los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos conocidos de Teoría de la Difracción. Con esta información, se selecciona una fórmula $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. Los modelos de forma de picos más empleados son las campanas de Gauss y de Lorentz (la curva Gaussiana crece algo más verticalmente que la Lorentziana). La intensidad y_{ci} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado⁴⁵:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k F_k^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.8)$$

Las variables en (2.8) significan lo siguiente. s es un factor de escala; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma de los picos, centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$; P_k describe la textura; A es el factor de absorción (constante en la geometría de Bragg-Brentano) y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$. Los índices k e i recorren, respectivamente, los picos de difracción y los puntos del patrón. Naturalmente, la contribución del pico con máximo en $2\theta_k$ sólo es

apreciable en posiciones cercanas a este máximo. En los programas habituales, esta contribución se desprecia más allá de unas pocas veces la anchura de los picos.

La ecuación (2.8) resume la dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros. Por ejemplo, el factor de estructura está determinado por las posiciones y los factores de dispersión de todos los átomos de la celda elemental, la función de forma de los picos depende del espectro energético del haz incidente, de la perfección y forma de los cristalitas y de un número de parámetros instrumentales.

El fondo del patrón de difracción se calcula como un polinomio de quinto grado:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (2.9)$$

B_m son coeficientes (a refinar) y $BKPOS$ es el origen del polinomio (seleccionado por el investigador).

Un aspecto crucial es la forma de los picos. Hay algunas funciones que son representativas de los formalismos que se emplean en los programas más difundidos. En estas formulaciones, el ensanchamiento de los picos se caracteriza a través de la variable H_k , el “ancho completo a la mitad de la altura” (FWHM = *Full Width at Half Maximum*). Para la contribución instrumental a esta magnitud se emplea la conocida fórmula empírica de Caglioti *et al*, con U , V y W refinables:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.10)$$

A continuación presentamos tres de las funciones de forma de picos más usadas.

Gauss:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot e^{(-c_0(2\theta - 2\theta_k)^2 / H_k^2)} \quad \text{con} \quad C_0 = 4 \ln 2 \quad (2.11)$$

Lorentz:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_l \cdot 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad \text{con} \quad C_1 = 4 \quad (2.12)$$

Pseudo-Voigt

$$f_{pV} = \eta L + (1 - \eta) \cdot G \quad \text{con} \quad \eta = NA + NB \cdot (2\theta) \quad (2.13)$$

El modelo pseudo-Voigt (pV) está dado por una combinación lineal de las funciones de Gauss y Lorentz. El parámetro η , que determina el carácter “Gaussiano” o “Lorentziano” de los picos, es refinable.

Un efecto que produce cambios apreciables en las intensidades es la distribución no aleatoria de las orientaciones en un agregado policristalino, es decir la textura. Para el tratamiento de este efecto el propio Rietveld introdujo un formalismo simple y a posteriori March-Dollase han propuesto un algoritmo algo más completo. Las fórmulas respectivas son:

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (2.14)$$

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha_k \right)^{-3/2} \quad (2.15)$$

α_k es el ángulo entre la normal a la familia de planos k y la normal a la familia con orientación preferida. G_1 y G_2 son parámetros refinables. En el modelo de Rietveld la no existencia de textura se expresa poniendo $G_1 = 0$, en el formalismo de March-Dollase esta condición se traduce a $G_1 = 1$.

La idea general del refinamiento por mínimos cuadrados es como sigue. Se calcula el residuo S_j :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.16)$$

En esta expresión y_i son las intensidades experimentales del patrón de difracción y w_i son los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente se adopta el criterio $w_i = 1/y_i$.

La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{ci} . El problema es, entonces, encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros, de manera que S_y adopte el mínimo valor posible.

Las matemáticas de la minimización de S_y se presentan en el texto de Young. Se requiere resolver un llamado sistema de *ecuaciones normales*, lo que se hace mediante la inversión de una *matriz normal* de m por m elementos, donde m es el número de elementos a refinar. La función residuo no es lineal. Llegar a la respuesta real del problema de refinamiento depende fuertemente de que el modelo inicial esté suficientemente cerca de la solución para que los algoritmos conduzcan al mínimo global de S_y . También es importante el orden en que se refinan los parámetros estructurales e instrumentales. Estas cuestiones se discuten a continuación.

2.3.2 Estrategia de refinamiento

Los programas para el refinamiento de Rietveld incluyen generalmente el cálculo de diversas magnitudes que caracterizan la fiabilidad de los resultados obtenidos. Para cada parámetro que se refina, se calcula su desviación standard. Por otro lado, se consideran varios indicadores de la validez global del refinamiento. El más difundido es el llamado “factor de desajuste del patrón” que se define:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (2.17)$$

Un importante problema que se relaciona con la fiabilidad de las investigaciones estructurales por Rietveld es el de la selección de una adecuada secuencia de refinamiento y

la determinación del mínimo global de S_y . La dependencia de S_y respecto de las variaciones en los parámetros refinables (digamos x_i) es en general complicada, no lineal. No se debe intentar refinar muchos parámetros a la vez, con todos inicialmente lejos de sus valores óptimos. El refinamiento debe hacerse gradualmente, comenzando por los parámetros más estables e introduciendo oportunamente el ajuste de los parámetros cuyas variaciones pueden producir la divergencia del proceso, si no son tratados adecuadamente. Otros peligros que existen son el de los falsos mínimos y el de las mesetas.

La Tabla 2.4 presenta una secuencia recomendable de refinamiento.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SF (escala)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Background 1,2		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zero-shift			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
a, b, c, α , β , γ				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
W					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V						✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P (textura)							✓	✓	✓	✓	✓	✓
NA (shape factor 1)								✓	✓	✓	✓	✓
NB (shape factor 2)									✓	✓	✓	✓
Asimetría 1 y 2										✓	✓	✓
x, y, z											✓	✓
B overall												✓

Tabla 2.4: Secuencia recomendada de refinamiento

2.4. El dipolo eléctrico de las cerámicas Aurivillius en la literatura

En principio, el análisis estructural cristalográfico debe permitir el cálculo o pronóstico del momento de dipolo eléctrico de la celda elemental en un cristal de Aurivillius. Esta consideración es válida, pero el análisis cuidadoso de la literatura sobre el tema demuestra que se producen algunos tropiezos a la hora de llevar a la práctica esta idea. En la presente investigación, hemos detectado dificultades asociadas a dos aspectos de este tipo de análisis: i) La metodología para calcular el momento de dipolo eléctrico en un cristal; ii) La relación simetría estructural \rightarrow orientación del vector dipolo. Analizamos a continuación estas cuestiones.

i) La ambigüedad en la definición del momento de dipolo de un cristal está descrita en el texto de Purcell (ref. 1). Considérese la Figura 2.6, que representa esquemáticamente lo que sucede en un cristal de cloruro de sodio. La figura “a” muestra cómo se pueden agrupar iones adyacentes para formar moléculas neutrales con cierto momento de dipolo. En este caso se dice que el medio tiene una densidad de polarización P que apunta hacia abajo. Igualmente vemos que existe una capa de carga positiva en el borde superior del cristal, y otra negativa en el inferior, que no han sido incluidas en nuestras moléculas. Por lo tanto estas cargas cuentan como “carga libre”.

De la misma manera se pueden escoger las moléculas de forma tal que P apunta hacia arriba, la carga libre negativa está en el borde superior del cristal y la positiva en el inferior (figura b).

Ambas descripciones son correctas. Este ejemplo nos muestra que la distinción entre carga libre y ligada es muchas veces arbitraria. De la misma manera, el concepto de densidad de polarización P puede ser arbitrario, si no existe una razón para identificar bien las moléculas entre sí.

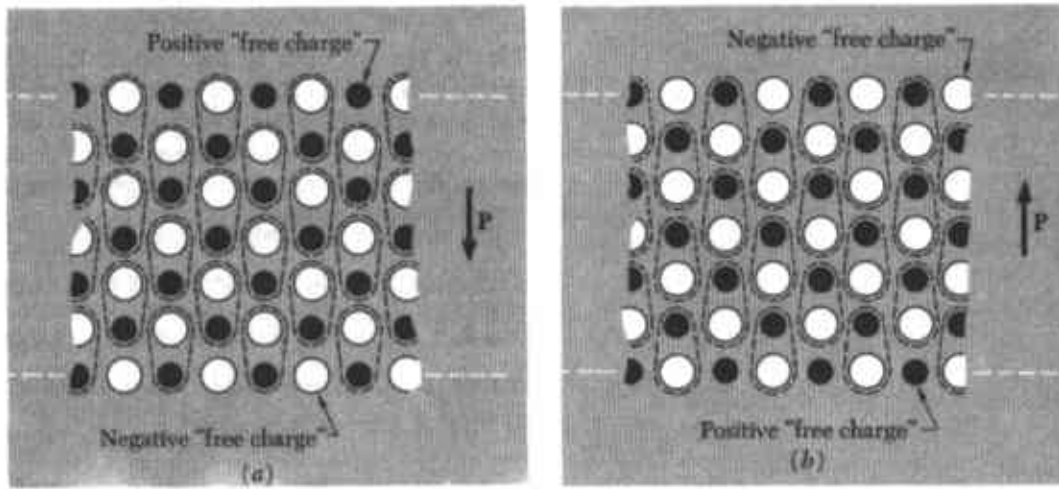


Figura 2.6: Ambigüedad en la definición de dipolos "moleculares" en un cristal de NaCl. (Purcell, ref. 1).

El problema mencionado también viene referido en las obras de Kittel⁴⁶ y Ashcroft, Mermin & Mermin⁴⁷.

Un importante artículo de Withers, Thompson y Rae⁴⁸ propone un algoritmo para el cálculo del dipolo elemental basado en los desplazamientos iónicos respecto de la estructura paraeléctrica.

ii) La relación simetría-dipolo no está sistematizada en la literatura especializada actual. La Tabla 2.5 muestra la diversidad de grupos espaciales que se plantea para un número de compuestos de Aurivillius representativos. Similar diversidad se encuentra en los intentos de relacionar los grupos espaciales propuestos con la orientación del vector dipolo de una celda elemental.

Número de capas de octaedros, n .	Fórmula	Sistema	
		cristalino	Grupo espacial
1	Bi_2WO_6 ⁴⁹	O	$P2_1ab$
	$\text{Sb}_2(\text{W},\text{V})\text{O}_{6-x}$ ⁵⁰	M	$P2_1/a$
	$\text{Abi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A = Sr, Ca) (ref. 32)	O	$A2_1am$
	2	$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	T
3	$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (ref. 50)	O	$A2_1am$
	$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ⁵¹	O	$P2_1an$
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ref. 50)	M	$B1a1$
4	$\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ⁵²	M	$C2/m$
	$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ⁵³ (ref.46)	O	$F2mm /$ $A2_1am$
5	$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ⁵⁴	O	$B2ab$
6	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ⁵⁵	O	$I2cm$

Tabla 2.5: Datos cristalográficos reportados para algunos compuestos de Aurivillius. M: Monoclínico; O: Ortorrómico; T: Tetragonal

Enfocamos la atención en sistemas con un número impar de capas de octaedros. Estos compuestos tienen una tendencia diferenciada a presentar dipolo eléctrico con componentes a lo largo de dos ejes cristalográficos. La componente principal se aloja en el eje “x”, que pertenece al plano de las capas de óxido de bismuto. También existe una componente débil a lo largo del eje “z”, perpendicular a estos planos. Los compuestos de n par no manifiestan dipolo en el eje z.

Para el compuesto $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$), los autores Irie, Miyayama y Kudo, en un artículo del año 2000 en el *J. Am. Ceram. Soc.*(ref. 56), reportan la medición de las siguientes componentes para la densidad de dipolo:

$$P_x = 120 \text{ mC/m}^2; \quad P_z = 8.5 \text{ mC/m}^2$$

En el mismo artículo, los autores presentan su refinamiento estructural por Rietveld, basado en el grupo espacial ortorrómbico $B2ab$:

“...In regard to ferroelectricity, the *saturated remanent polarization was 120 mC/m²* and the saturated coercive field was 3 MV/m *along the a (or b) axis*; values of *8.5 mC/m²* and 0.81 MV/m, respectively, were observed *along the c-axis*.

The space group $B2ab$ was used as the starting structural model of B2BT for analysis. Bi_2WO_6 ($m=1$) and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) are known to have the same space group; Bismuth layer-structured ferroelectric materials where m is an odd number also are considered to have the same space group. Therefore, *the structure of B2BT was refined in the space group B2ab.*”

La misma tendencia a vincular estructuras que poseen dipolo bidimensional con simetrías ortorrómbicas se encuentra en otros trabajos, por ejemplo las refs. 9 y 13, así como en el siguiente texto ilustrativo:

“...en las fases Aurivillius ferroeléctricas con factor de integración par, la simetría de baja temperatura es ortorrómbica, *del grupo espacial $A2_1am$ y por lo tanto, poseen polarización espontánea limitada al plano a-b cristalográfico*, debido a que está presente el elemento de simetría especular perpendicular a c . En cambio, si m es impar la simetría es ortorrómbica *del grupo espacial $B2cb$ y la polarización espontánea tiene, además de la componente mayoritaria en el plano a-b, una componente débil en c.*”⁵⁶.

En el trabajo de Withers et al (ref. 42), el compuesto de n impar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$) está asociado con el grupo espacial $B1a1$, monoclinico. Otro compuesto de n impar, el Bi_2WO_6 ($n = 1$) se describe en el grupo $P2_1ab$ (ortorrómbico).

¿Por qué esta falta de uniformidad? ¿Existe alguna regularidad en el vínculo simetría-dipolo que viene siendo ignorada?

El sentido de la presente investigación ha sido el contribuir un grano de arena al esclarecimiento de las cuestiones planteadas. La organización de la parte de resultados propios de esta Tesis es como sigue.

En el Capítulo 3 se presenta una descripción teórica de la relación estructura-propiedades en el campo de materiales y fenómenos considerados. Nuestra contribución en esta parte consiste en la organización de las ideas relativas a nuestros materiales y fenómenos desde un punto de vista unificador y la exposición de criterios no considerados en la literatura internacional para relacionar de manera certera la simetría cristalina con la posibilidad de manifestación de las diferentes componentes del vector dipolo eléctrico en cerámicas de Aurivillius.

El Capítulo 4 describe la investigación experimental desarrollada por nuestro grupo alrededor de un par de cerámicas de Aurivillius con $n = 4$ y $n = 5$, respectivamente. Se han realizado experimentos de difracción bajo régimen de alta resolución en la facilidad de radiación sincrotrónica de la Universidad de Stanford y se ha aplicado el método de Rietveld hasta la determinación de posiciones atómicas. La interpretación de las estructuras encontradas apunta hacia la confirmación experimental de los criterios teóricos contenidos en el Capítulo 3.

Bibliografía del Capítulo 2

¹ Purcell, E.M., "Electricity and Magnetism", Mc. Graw Hill, N. York. (1984).

² Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", J. Wiley, N. York. (1976).

³ Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", Rep. Prog. Phys. Vol. 61, p.1267-1324 (1998).

⁴ Madelung, O.; Martienssen, W. (editores). "Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology" Grupo III, Vol. 11, Springer-Verlag, New York (1996).

⁵ Ma. Fuentes, H. Camacho, L.Fuentes "Propiedades de acoplamiento eléctrico y magnético: cristales y policristales". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 40 [4] 267-274 (2001).

⁶ Kato, S.; Kohn, K.; Ishikawa, M. "Ferroelectricity of holmium manganese oxide HoMn_2O_5 with helical spin ordering." Ferroelectrics **203**, 323 (1997).

⁷ Durán-Martín, P.; Castro, A.; Ramos, P.; Millán, P.; Jiménez, B. "Anisotropía ferroeléctrica en compuestos laminares del tipo $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **37**, 143 (1998).

-
- ⁸ Kornev, I.; Rivera, J.-P.; Gentil, S.; Jansen, A. G. M.; Bichurin, M.; Schmid, H.; Wyder, P. "Magnetoelectric properties of LiCoPO₄: microscopic theory." *Physica B* **271**, 304 (1999).
- ⁹ M. Mahesh; Srinivas, A.; Kumar, G. S.; Suryanarayana, S. V. "Investigation of the magnetoelectric effect in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions." *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8131 (1999).
- ¹⁰ Bouree, F.; Baudour, J. L.; Elbadraoui, E.; Musso, J.; Laurent, C.; Rousset, A. "Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminum iron oxide FeAlO₃ from neutron powder diffraction." *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B52** 217 (1996).
- ¹¹ Ko, T.; Bang, G.; Shin, J. "Structural distortions and electrical properties of magnetoelectric layered perovskites: Bi₄Ti₃O₁₂ · nBiFeO₃ (n=1&2)." *Korean J. Ceram.* **4**, 83 (1998).
- ¹² Rivera, J. -P. "Anisotropy of magnetic susceptibility of LiCoPO₄ single crystal." *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 1855 (1998).
- ¹³ Chikazumi, S. "Puzzle of magnetite. Structure of low-temperature phase" *Rigaku Denki Janaru Vol 28.* (1997) en japonés.
- ¹⁴ Wiegmann, H.; Vitebsky, I. M.; Stepanov, A. A.; Jansen, A. G. M.; Wyder, P. "Magnetoelectric phenomena in R₂CuO₄ rare-earth cuprates" *Key Eng. Mater.* **155**, 429 (1999).
- ¹⁵ Wiegmann, H.; Vitebsky, I. M.; Stepanov, A. A.; Jansen, A. G. M.; Wyder, P. "Magnetoelectric effect in R₂CuO₄ (R = Gd, Sm, and Nd)." *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **55**, 15304 (1997).
- ¹⁶ Smirnov, A. I. "New magnetoelectric effects in the anti-ferromagnet Gd₂CuO₄." *Czech. J. Phys.* **46**, 2139 (1996).
- ¹⁷ Kumar, M. Senthil; Rivera, J. P.; Ye, Z. G.; Gentil, S. D.; Schmid, H. "Magnetoelectric effect in Co-Cl boracite." *Ferroelectrics* **204**, 57 (1997).
- ¹⁸ Bouree, F.; Baudour, J. L.; Elbadraoui, E.; Musso, J.; Laurent, C.; Rousset, A. "Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminum iron oxide FeAlO₃ from neutron powder diffraction." *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B52** 217 (1996).
- ¹⁹ Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados Pb_xBi₄Ti_{3+x}O_{12+3x} (x = 0, 1, 2, 3). Parte I. Sinterización y estructura". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **38**, 568 (1999).

-
- ²⁰ Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Parte II. Propiedades dieléctricas". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **38**, 577 (1999).
- ²¹ G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A. I. Agranovskaya. Soviet Physics Solid State, **1**, 149 (1959).
- ²² B. Aurivillius. Arkiv. Kemi **1**, 463 (1949)
- ²³ B. Aurivillius. Arkiv. Kemi **1**, 499 (1949)
- ²⁴ B. Aurivillius. Arkiv. Kemi **2**, 519 (1950)
- ²⁵ Pardo, L.; Moure, A.; Castro, A.; Millán, P.; Alemany, C.; Jiménez, B. "Microestructura y piezoelectricidad de cerámicas de Bi_3TiNbO_9 obtenidas a partir de precursores activados mecanoquímicamente". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **38**, 563 (1999).
- ²⁶ V. Srikanth et al. "Cation Disorder in Ferroelectric $PbBi_2Nb_2O_9$ ", Acta Cryst., Vol. B52, p.432-439 (1996).
- ²⁷ T. Rentshler et al, "Synthesis and characterization of the Aurivillius phases $Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}Nd_xNb_2O_9$ ", Solid State Ionics Vol. 90 p.49-55 (1996).
- ²⁸ W. J. Yu et al., "A new manganese oxide with the Aurivillius structure: $Bi_2Sr_2Nb_2MnO_{12-\delta}$ ", Solid State Com. Vol 111, p.705-709 (1999).
- ²⁹ Ismunandar, B. Hunter, B. Kennedy, "Cation disorder in the ferroelectric Aurivillius phase $PbBi_2Nb_2O_9$: an anomalous dispersion X-ray diffraction study", Solid State Ionics Vol. 112, p. 281-289 (1998).
- ³⁰ S. M. Blake et. al., "Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type $Bi_2ANb_2O_9$ (A=Ba, Sr, Ca)", J. Mater. Chem., **7**, 1609 (1997).
- ³¹ James et al. "Magnetic and magnetoelectric studies in polycrystalline $LaBi_4FeTi_3O_{15}$ ", Modern Physics Letters B, Vol. 11, p. 633-644 (1997).
- ³² Rivera, J. P.; Schmid, H. "On the birefringence of magnetoelectric $BiFeO_3$." Ferroelectrics **204**, 23 (1997).
- ³³ Castro, R. Enjalbert and J. Galy, "Sb₂MoO₆, a Re-examination", Acta Cryst, Vol. C53, p. 1526-1529 (1997).
- ³⁴ W. Ahn et al. "Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free $Na_{0.5}Bi_{4.5m}La_xTi_4O_{15}$ and $Na_{0.5}Bi_{4.5m}Nd_xTi_4O_{15}$ Ceramics", Ferroelectrics, Vol. 273, p.261-267 (2002).
- ³⁵ Hiroshi, M. Miyayama and T. Kudo, "Enhanced Ferroelectric Properties of V-Doped $BaBi_4Ti_4O_{15}$ Single Crystal", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, p.239-243 (2001).

-
- ³⁶ Yi, M. Miyayama, "Electrical Anisotropies In Layer-Structured Lead Bismuth Titanate Single Crystals", *Mat. Res. Bul.*, Vol. 32, p.1349-1357 (1997).
- ³⁷ S. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida, "Electrical Anisotropy of BaBi₄Ti₄O₁₅ Single Crystal", *J. Cer. Soc. Jpn*, Vol. 108, p.722-726 (1994).
- ³⁸ Moure et al. "Texture and Microstructure Control in (SrBi₂Nb₂O₉)_{1-m}X(Bi₃TiNbO₉)_x Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 270 p. 9-15 (2002).
- ³⁹ L. Fuentes, O. Raymond: "Texture, Piezoelectricity and Ferroelectricity". *Textures and Microstructures* **23**, 221 (1995).
- ⁴⁰ L. Fuentes, B. Jiménez, D. Ríos-Jara: "El problema de la textura en ferroeléctricos de Aurivillius". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 No 5 p394-401, (1999).
- ⁴¹ R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press (2000).
- ⁴² R. V. Dreele, "GSAS Manual" LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory (2000).
- ⁴³ Sosnowska, I.; Przenioslo, R.; Fischer, P.; Murashov, V. A. "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃." *J. Magn. Magn. Mater.* **160**, 384 (1996).
- ⁴⁴ F. Kubel and H. Schmid, "X-Ray room temperature structure from single crystal data, powder diffraction measurements and optical studies of the Aurivillius phase Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅", *Ferroelectrics*, **129**, 101 (1992).
- ⁴⁵ L. Fuentes, M. Reyes "Análisis de Minerales y el Método de Rietveld", Sociedad Mexicana de Cristalografía, Ciudad México 1998.
- ⁴⁶ Kittel, Ch. "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons, N. York (1996).
- ⁴⁷ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Mermin, "Solid State Physics", Thomson (1976).
- ⁴⁸ R. L. Withers, J.G. Thompson and A.D. Rae, *J. Solid State Chem.*, **94**, 404 (1991).
- ⁴⁹ K. S. Knight, *Ferroelectrics*, **150**, 319 (1993).
- ⁵⁰ A. Ramirez, R. Enjalbert, J. M. Rojo and A. Castro, *J. Solid State Chem.*, **128**, 30 (1997).
- ⁵¹ J-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit and A. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1319 (1999).
- ⁵² O. Joubert, A. Jouanneaux and M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 175 (1994).
- ⁵³ T. Ko, Ch. Jun and J. Lee, *Korean J. Ceram.*, **5**, 341 (1999).

⁵⁴ H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2699 (2000).

⁵⁵ D. Mercurio, G. Trolliard, T. Hansen and J. P. Mercurio, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 397 (2000).

⁵⁶ L. Lascano, *Propiedades Ferroeléctricas de Materiales Cerámicos con Estructura Aurivillius de Composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x = 0, 1, 2$ y 3* . Tesis presentada para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid (2000).

CAPÍTULO 3: ANÁLISIS TEÓRICO.

3.1. Propiedades de equilibrio

Consideremos procesos reversibles en la aproximación lineal. Para fijar ideas definimos: las variables entropía σ , deformación S , desplazamiento D e inducción magnética B son consideradas respuestas a los estímulos temperatura θ , esfuerzo T , intensidad de campo eléctrico E , e intensidad de campo magnético H .

Las relaciones causa-efecto se caracterizan mediante las *ecuaciones constitutivas*, expuestas por ejemplo en la obra de Ikeda¹.

La Tabla 3.1 resume las definiciones de las propiedades termo-elasto-electro-magnéticas. Se incluye la clasificación de los tensores considerados en cuanto a su rango y naturaleza *polar* o *axial*. Esta identificación es importante al analizar el comportamiento de diferentes magnitudes ante simetrías que incluyan la inversión. Los vectores magnéticos H y B poseen naturaleza axial (son invariantes ante la inversión). El producto escalar de un tensor axial por uno polar da lugar a un tensor axial. El producto de dos tensores del mismo tipo genera un tensor polar. En la Tabla 3.1 el símbolo "P" significa polar, mientras que "A" denota axial. El número que acompaña a la P o la A es el rango del tensor. Los tensores de rango 0 y 1 son, respectivamente, escalares y vectores.

Véase que el piromagnetismo, el piezomagnetismo y la magnetoelectricidad están representados por tensores axiales. Debido a esta naturaleza diferente, se les llama a estas propiedades: "propiedades magnéticas especiales".

Propiedad	Magnitudes que relaciona	Tensor
Capacidad calorífica C	Entropía (P0) / Temperatura (P0)	P0
Elasticidad s	Deformación (P2) / Esfuerzo (P2)	P4
Permitividad dieléctrica ϵ	Desplazamiento (P1) / Intensidad elec. (P1)	P2
Permeabilidad magnética μ	Inducción (A1) / Intensidad magn. (A1)	P2
Dilatación α	Deformación (P2) / Temperatura (P0)	P2
Piroelectricidad p	Desplazamiento (P1) / Temperatura (P0)	P1
Piromagnetismo i	Inducción (A1) / Temperatura (P0)	A1
Piezoelectricidad d	Desplazamiento (P1) / Esfuerzo (P2)	P3
Piezomagnetismo b	Inducción (A1) / Esfuerzo (P2)	A3
Magnetolectricidad m	Inducción (A1) / Intensidad Elec.. (P1)	A2

Tabla 3.1: Propiedades De Equilibrio

La Figura 3.1 es un esquema de las interacciones que venimos analizando. El tetraedro exterior representa “causas”, mientras que el interior se asocia a “efectos”. Las líneas discontinuas denotan relaciones “causa-efecto” correspondientes a interacciones *de acoplamiento*. Estas son las interacciones que, en cierto objeto, ligan un subsistema con otro. Por ejemplo, la piezoelectricidad vincula al subsistema eléctrico con el elástico. Las líneas anchas grises representan las *acciones principales*, que vinculan magnitudes de la misma naturaleza. Las líneas continuas oscuras son conexiones *causa-causa* y *efecto-efecto*. El interés principal del presente trabajo está dado por las propiedades de acoplamiento asociadas a los vértices (E, D) y (H, B).

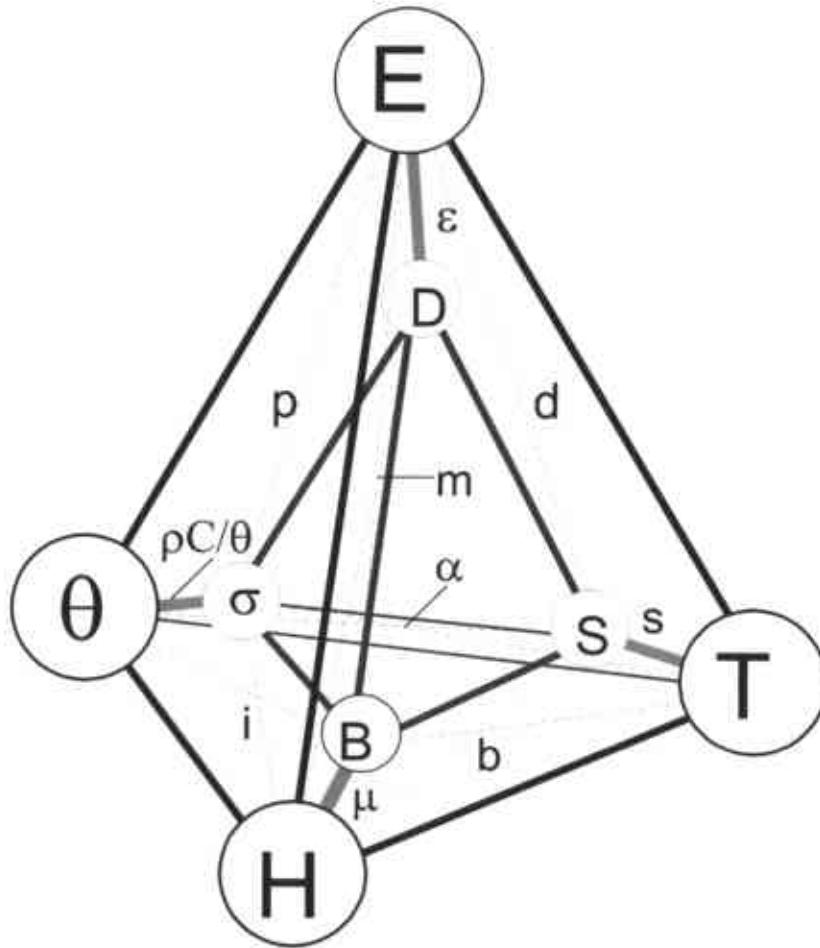


Figura 3.1: Tetraedros de interacciones reversibles.

3.2. Cristalofísica de las propiedades de acoplamiento.

3.2.1. Generalidades.

Un aspecto central en la cristalofísica de las propiedades de acoplamiento está dado por las implicaciones de la simetría estructural sobre estas propiedades. La herramienta analítica idónea para este estudio es la Teoría de Grupos, específicamente la Teoría de las Representaciones Irreducibles (*irreps*). El tema de esta sección ha sido presentado a

diferentes niveles de abstracción. La obra de Djeludev² emplea el formalismo de las *irreps*, con un lenguaje geométrico que intenta ser intuitivo. El artículo de Fuentes³ se basa en formalismos matriciales, con empleo limitado de la teoría de grupos. El texto de Nowick⁴ emplea sistemáticamente las *irreps*, con discusión detallada de los problemas asociados a las propiedades descritas por tensores axiales. En lo que sigue presentamos un resumen de las ideas básicas que conforman el tema, siguiendo las pautas dadas por Nowick. Para una introducción a la teoría de las *irreps* consultar, por ejemplo, el texto de Derek⁵.

La *idea física básica* en la que se basa el desarrollo que sigue es el llamado **Principio de Neumann (PN)**:

La simetría del efecto siempre es al menos igual que la simetría de la causa.

En Electromagnetismo, las causas son las distribuciones de cargas y corrientes, los efectos son los campos electromagnéticos. La solución de problemas de Electromagnetismo a partir de un enfoque de simetría, utilizando recursos de Teoría de Grupos, se encuentra en la referencia⁶.

En Ciencia de Materiales, la causa es la estructura microscópica y un efecto son las propiedades macroscópicas. Empleando el argot de la Teoría de Grupos, el *PN* aplicado a la Cristalofísica se expresa como sigue:

Las operaciones de simetría satisfechas por cualquier propiedad física macroscópica conforman un grupo, que contiene como subgrupo al grupo puntual estructural del cristal considerado.

La siguiente discusión resume algunos criterios que se establecen al desarrollar matemáticamente las consecuencias del *PN*.

Sea cierta propiedad **K**, que cumple $Y = K \cdot X$ (X, Y : magnitudes, en general tensores, que se miden en el objeto). El procedimiento para establecer si **K** es necesariamente nula o no en un cristal dado, comienza por identificar el grupo puntual estructural del cristal (G) y la correspondiente tabla de *irreps* o tabla de Transformación de Coordenadas de Simetría (SCT). Las bases para dicho procedimiento se encuentran en el teorema que enunciamos a continuación.

Teorema Fundamental:

Dado un cristal y conocidos su grupo puntual y las tablas de caracteres de sus *irreps*, con sus bases correspondientes, considérese una relación lineal entre dos magnitudes físicas del mismo, ambas expresadas como hipervectores (tensores cuyas componentes se escriben en forma de fila). Entonces se cumple:

- (1) Solo están relacionadas por un coeficiente diferente de cero (se *acoplan*) aquellas magnitudes cuyas coordenadas de simetría pertenezcan a la misma *irrep* y tengan el mismo índice de degeneración.
- (2) Cuando las coordenadas de simetría de *irreps* degeneradas se acoplan a través de un coeficiente dado, este mismo coeficiente será el que acople los compañeros (*partners*) de estas coordenadas de simetría.

Existe una restricción importante en este teorema: solo se aplica si las coordenadas de simetría están similarmente orientadas.

Para analizar la existencia de cierta propiedad \mathbf{K} en un cristal, basados en el teorema fundamental, es necesario realizar los siguientes pasos:

- 1) Identificar el grupo puntual del cristal.
- 2) Determinar la tabla de caracteres y las bases funcionales de las *irreps* de su grupo puntual en las SCT.
- 3) En la tabla anterior identificar las *irreps* que se corresponden con \mathbf{X} e \mathbf{Y} de acuerdo con sus características tensoriales.
- 4) Investigar si existe una relación lineal entre las *irreps* de \mathbf{X} e \mathbf{Y} .
- 5) Si existe dicha relación, entonces $\mathbf{K} \neq 0$ y se concluye que la propiedad pudiera manifestarse en el material bajo estudio.

3.2.2. Propiedades físicas en forma de vectores polares

Un vector polar que manifiesta acoplamiento entre dos propiedades físicas es la **piezoelectricidad**. Esta propiedad cumple $\mathbf{Y}=\mathbf{KX}$, donde \mathbf{X} es el escalar temperatura (θ) e \mathbf{Y} es el vector polar desplazamiento eléctrico (\mathbf{D}). Para que $\mathbf{K} \neq 0$ es necesario que las *irreps* de \mathbf{X} e \mathbf{Y} estén relacionadas. Al ser \mathbf{X} un escalar, es invariante ante cualquier

transformación, por lo que le corresponde la representación totalmente simétrica A_1 . A las *irreps* de \mathbf{Y} se les denota Γ_{xyz} por su característica de vector polar.

Si A_1 no aparece en la descomposición de Γ_{xyz} en el grupo puntual del cristal que se estudia, entonces $\mathbf{K} \equiv 0$.

Examinando las SCT se deduce que $\mathbf{K} \equiv 0$, es decir, es imposible que exista piroelectricidad, en las clases cúbicas y en los grupos $D_n, C_{nh}, D_{nd}, D_{nh}, S_n, C_i$. Para los grupos C_n y C_{nz} , la componente z de las coordenadas de simetría pertenece a A_1 , por ello $\mathbf{K}=(0, 0, K_3)$. Para el grupo C_s las componentes X e Y pertenecen a A_1 , luego $\mathbf{K}=(K_1, K_2, 0)$. Para C_1 , que no posee operaciones de simetría más que la trivial, $\mathbf{K}=(K_1, K_2, K_3)$.

3.2.3. Propiedades físicas en forma de tensores polares de tercer rango

Un ejemplo importante de tensor polar de tercer rango es la **piezoelectricidad**. En este caso se toma \mathbf{Y} como vector polar (\mathbf{D}) cuya representación es Γ_{xyz} , mientras que \mathbf{X} es el tensor esfuerzo (\mathbf{T}), tipo P2, cuyas representaciones se simbolizan Γ_α . Para saber qué componentes de \mathbf{K} son diferentes de cero se buscan las componentes comunes de Γ_α y Γ_{xyz} .

En los cristales que poseen centro de simetría, todas las *irreps* de Γ_{xyz} son impares (llamadas “tipo u ”). Por otro lado todas las *irreps* de Γ_α son pares (“tipo g ”). De aquí que para cualquier grupo que posea centro de simetría $\mathbf{K} \equiv 0$. Al examinar las tablas SCT se concluye que existe otro grupo para el cual Γ_α y Γ_{xyz} no tienen *irreps* en común, el grupo O , donde x, y, z pertenecen a la *irrep* T_1 a la cual no pertenece ninguna componente α . Todos los demás grupos tienen alguna componente de \mathbf{K} no necesariamente nula.

En resumen, la piezoelectricidad se puede presentar en sustancias que posean los siguientes grupos puntuales ordinarios: $C_1, C_s, C_2, C_{2v}, D_2, C_3, C_{3v}, D_3, C_{3h}, C_4, C_6, S_4, C_{4v}, C_{6v}, D_{2d}, D_4, D_6, D_{3h}, T$ y T_d .

3.2.4. Propiedades magnéticas especiales

Las propiedades magnéticas en un material tienen que ser estudiadas desde un nuevo punto de vista. Debido a la necesidad de tener en cuenta la orientación de los spines en un material magnetizado, se introduce una nueva operación de simetría: la *operación complementaria* Θ . Producto de esta nueva operación los 32 grupos puntuales cristalográficos se convierten en 122 grupos puntuales magnéticos, que están divididos en tres categorías:

- I. Grupos que no incluyen Θ , ya sea explícitamente o en forma complementaria (ligada a una operación del grupo puntual cristalográfico). Estos son los 32 grupos cristalográficos clásicos, ya que se refiere a cristales donde el spin es invariante ante todas las operaciones puntuales de simetría.
- II. Grupos que incluyen a Θ explícitamente, así como en forma complementaria. Debido al requerimiento de que el grupo sea cerrado, estos grupos tienen el doble de operaciones que el grupo puntual clásico que lo origina. Así, existen 32 grupos del tipo II, los cuales se refieren a los cristales que no tienen estructura magnética (diamagnéticos o paramagnéticos), por su simetría respecto a la inversión del tiempo.
- III. Grupos que no incluyen Θ explícitamente, pero tienen por lo menos una operación complementaria. De hecho, en estos grupos la mitad de las operaciones de simetría son de tipo clásico y la otra mitad son operaciones de tipo complementario. Hay 58 variantes de grupos de este tipo. Ellos se forman a partir del grupo clásico G , de orden g , tomando un subgrupo H de orden $g/2$. Luego se multiplican todos los elementos $G-H$ por Θ y se obtiene finalmente el grupo $M=H+\Theta(G-H)$, que se denota $G:H$.

Para el estudio de las propiedades magnéticas especiales solo se consideran los cristales con simetría magnética tipo I y tipo III. Para los cristales tipo II, $\mathbf{K} \equiv 0$. Los tensores que describen estas propiedades son tensores axiales debido a que \mathbf{X} o \mathbf{Y} es el campo magnético, un vector axial. Por ejemplo, el efecto piromagnético se representa por un vector axial que relaciona la temperatura θ y el campo magnético \mathbf{B} .

3.2.5. Propiedades físicas en forma de vectores axiales.

Para identificar cuales de los 90 grupos magnéticos muestra **piromagnetismo** se necesita que las *irreps* del vector axial Γ_R de tipo I o la representación complementaria Γ_R^c de tipo III posea componentes que pertenezcan a la *irrep* A_1 . Para esto se utilizan las tablas de composición de los grupos magnéticos y las SCT. Este procedimiento se hace de la siguiente forma:

- (1) Se estudia qué cristales del grupo I tienen una *irrep* Γ_R coincidente con A_1 .
- (2) Se separan los grupos del tipo III que tienen como complementarios a los que resultaron seleccionados en el paso anterior.
- (3) Se determina, entre éstos, cuales cumplen con que sus *irreps* Γ_R^c pertenezcan a A_1 .

Al realizar estos pasos se llega a los 31 grupos puntuales magnéticos de los cristales en los cuales puede existir piromagnetismo: $C_1, C_i, C_s:C_1, C_2:C_1, C_{2h}:C_i, C_{2v}:C_s, C_2, C_s, C_{2h}, C_{2v}:C_2, D_2:C_2, D_{2h}:C_{2h}, C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}:C_4, C_{4v}:S_4, D_4:C_4, D_{4h}:C_{4h}, C_3, S_6, D_3:C_3, C_{3v}:C_3, D_{3d}:S_6, C_{3h}, C_6, C_{6h}, D_6:C_6, C_{6v}:C_6, D_{3h}:C_{3h}, D_{6h}:C_{6h}$.

Es importante el hecho de que todos los grupos que contienen la operación inversión como complementaria ($i\Theta = \underline{i}$) o son cúbicos poseen $\mathbf{K} \equiv 0$.

3.2.6. Propiedades físicas en forma de tensores axiales de segundo rango.

El efecto **magnetoeléctrico**⁷ se representa por un tensor axial de segundo rango, que relaciona un vector axial \mathbf{X} (\mathbf{B}) y un vector polar \mathbf{Y} (\mathbf{E}). Para obtener \mathbf{K} se buscan las *irreps* comunes entre Γ_{xyz} y Γ_R o Γ_R^c . Aquí resulta que todos los grupos que contienen la operación inversión pura (i) poseen $\mathbf{K} \equiv 0$. Así se llega a las 57 clases donde puede existir magnetoelectricidad: $C_1, C_i:C_1, C_2, C_s:C_1, C_{2h}:C_2, C_s, C_2:C_1, C_{2h}:C_s, C_{2v}, D_{2h}:C_{2v}, D_2:C_2, C_{2v}:C_2, D_2, D_{2h}:D_2, C_{2v}:C_s, C_4, C_4:C_2, C_{4h}:C_4, C_3, S_6:C_3, C_6, C_{3h}:C_3, C_{6h}:C_6, D_4, C_{4v}:C_4, D_{2d}:D_2, D_3, D_{4h}:D_4, D_{3d}:D_3, C_{3v}:C_3, C_{6v}:C_6, D_{3h}:D_3, D_6, D_{6h}:D_6, S_4, C_{4h}:S_4, C_{4v}:C_{2v}, D_{2d}:S_4, D_4:D_2, D_{2d}, D_{4h}:D_{2d}, C_{4v}, D_{2d}:C_{2v}, D_4:C_4, D_{4h}:C_{4v}, C_{3v}, D_3:C_3, D_{3d}:C_{3v}, D_{3h}:C_{3v}, C_{6v}, D_6:C_6, D_{6h}:C_{6v}, T, T_h:T, T_d:T, O$ y $O_h:O$.

3.2.7. Propiedades físicas en forma de tensores axiales de tercer rango.

El efecto **piezomagnético** resulta de la interacción de los tensores esfuerzo, tipo P2 (X) y campo magnético, tipo A1 (Y), lo cual produce un tensor A3. Al campo X le corresponden las *irreps* Γ_α de las SCT, mientras que a Y le corresponden Γ_R y Γ_R^c . Como es de esperar, al igual que antes para el piromagnetismo, la paridad de las representaciones impone que todos los grupos que contienen la operación inversión como complementaria poseen $\mathbf{K} \equiv 0$. Analizando todos los grupos magnéticos se llega a que el piezomagnetismo puede presentarse en 66 de ellos: $C_1, C_i, C_2, C_s, C_{2h}, C_s:C_1, C_2:C_1, C_{2h}:C_i, C_{2v}:C_2, D_2:C_2, D_{2h}:C_{2h}, C_{2v}:C_s, C_3, S_6, D_3:C_3, C_{3v}:C_3, D_{3d}:S_6, C_4:C_2, S_4:C_2, C_{4h}:C_{2h}, D_{2d}:C_{2v}, C_{4h}, C_4, S_4, C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}, C_{4v}:C_{2v}, D_4:D_2, D_{2d}:D_2, D_{4h}:D_{2h}, C_{6h}:S_6, C_6:C_3, C_{3h}:C_3, D_4:C_4, C_{4v}:C_4, D_{2d}:S_4, D_{4h}:C_{4h}, D_6:C_6, C_{6v}:C_6, D_{3h}:C_{3h}, D_{6h}:C_{6h}, D_3, C_{3v}, D_{3d}, D_6:D_3, D_{6h}:D_{3d}, D_{3h}:D_{3v}, C_{6v}:C_{3v}, D_{3h}:D_3, D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}, T, T_h, O:T, T_d:T, O_h:T_h$.

3.3. Simetría y propiedades de los cristales de Aurivillius

3.3.1. Propiedades con simetría ordinaria

▪ Cálculo del momento de dipolo

Para el cálculo de la densidad de dipolo eléctrico en un cristal, nos asociamos a la proposición de Withers *et al*⁸. El razonamiento es como sigue. Se toma como referencia el estado paraeléctrico, centrosimétrico, en el cual es imposible la existencia de dipolo eléctrico. Como resultado del refinamiento estructural por DRX, se llega a conocer las posiciones iónicas del estado ferroeléctrico, no centrosimétrico. Por comparación entre las dos configuraciones mencionadas, se calcula *la variación* en el vector momento de dipolo. El resultado, dividido por el volumen de la celda elemental, se toma como densidad de dipolo del cristal. En símbolos:

$$\mathbf{P} = \sum q_i \Delta \mathbf{r}_i / V \quad (7)$$

El resultado de este cálculo debe resultar cercano al valor experimental de la densidad de polarización remanente, en el ciclo de histéresis de saturación del monocristal. En el presente trabajo se ha desarrollado un par de programas en lenguaje QBASIC para procesar

automáticamente las salidas del refinamiento Rietveld y calcular las densidades de dipolo correspondientes a las simetrías consideradas en cristales Aurivillius de 4 y 5 capas. Los programas se incluyen como Apéndices.

▪ Consecuencias del Principio de Neumann

La discusión teórica de la sección 3.2 proporciona las herramientas suficientes para resolver las dificultades expuestas con relación al vínculo simetría dipolo en cristales de Aurivillius. Nuestra observación es que algunos autores ignoran el hecho de que las condiciones tanto para la existencia de dipolo eléctrico, como para la orientación del vector P , las da el grupo puntual. La Tabla 3.2 se obtiene de la Tabla 2.5, ampliándola con los grupos puntuales correspondientes a los grupos espaciales reportados. Se agregan también las condiciones que se derivan para el vector P , como consecuencia del PN .

n	Formula	Sistema cristalino	Grupo espacial	Grupo puntual	Polarización espontánea
1	Bi_2WO_6	O	$P2_1ab$	$2mm$	$P \parallel a$
	$\text{Sb}_2(\text{W},\text{V})\text{O}_{6-x}$	M	$P2_1/a$	$2/m$	$P = 0$
	$\text{Abi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A = Sr, Ca)	O	$A2_1am$	$2mm$	$P \parallel a$
2	$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	T	$I4/mmm$	$4/mmm$	$P = 0$
	$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	O	$A2_1am$	$2mm$	$P \parallel a$
	$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	O	$P2_1an$	$2mm$	$P \parallel a$
3	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	M	$B1a1$	M	$P \perp b$
	$\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	M	$C2/m$	$2/m$	$P = 0$
4	$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	O	$F2mm$	$2mm$	$P \parallel a$
			$A2_1am$		
5	$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	O	$B2ab$	$2mm$	$P \parallel a$
6	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	O	$I2cm$	$2mm$	$P \parallel a$

Tabla 3.2: Grupos espaciales y puntuales de algunos compuestos de Aurivillius y polarización que corresponde, según el grupo reportado.
M: Monoclínico; O: Ortorrómico; T: Tetragonal

Se deben resaltar un par de reglas⁹:

- Para cristales pertenecientes a grupos puntuales céntricos es imposible la existencia de polarización espontánea. Estos cristales no pueden exhibir piro, piezo o ferroelectricidad.
- Para cristales asociados con el grupo puntual $2mm$, el vector de polarización espontánea P apunta necesariamente paralelo al eje de rotación (“ a ”). No es posible la existencia de componentes de P que no sean paralelas a a en estos cristales.

La primera regla es bien conocida. Desafortunadamente, la segunda no siempre se toma en consideración. Por ejemplo, en el artículo de Irie et al ¹⁰ se propone un grupo espacial incompatible con la componente P_z que se determina experimentalmente. Otros trabajos mencionados en la sección 2.4 cometen el mismo error.

▪ El Principio de Neumann y las Tablas Internacionales de Cristalografía

Como confirmación de los criterios establecidos en base al PN , presentamos la idea de cómo se realizaría el cálculo del momento de dipolo en una estructura paraeléctrica general, cuando ésta se modifica arbitrariamente hacia una configuración final asociada a un grupo espacial típico ferroeléctrico. Como caso específico tomamos de modelo final el grupo espacial $A2_1am$, reportado repetidamente en la literatura para cerámicas con n impar.

Los desplazamientos atómicos posibles los tomamos de las Tablas Internacionales de Cristalografía (TIC). En la notación de las TIC, el grupo considerado aparece como $Cmc2_1$ (No. 36), con centralización $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Las posiciones equivalentes del sitio general (x,y,z) son: $(-x,-y,z+\frac{1}{2})$, $(x,-y,z+\frac{1}{2})$, $(-x,y,z)$. Consideremos que estas son las posiciones de un ión con carga q_i en la fase paraeléctrica de $P = 0$.

Para la posición desplazada respecto al equilibrio (fase ferroeléctrica) las coordenadas serían $(x+\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z)$, $(-x-\Delta x,-y-\Delta y,z+\Delta z+\frac{1}{2})$, $(x+\Delta x,-y-\Delta y,z+\Delta z+\frac{1}{2})$, $(-x-\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z)$. El resultado de aplicar la ecuación (7) es que el aporte al momento de dipolo de este ión hipotético es $4q_i(0,0, \Delta z)$.

Conclusión: en cerámicas con estructuras que cumplen con este grupo espacial, solo existe momento de dipolo espontáneo en la dirección del eje de tornillo. No se puede

explicar con el grupo $A2_1am$ la existencia de otra componente principal del dipolo en ferroeléctricos de Aurivillius con n impar.

3.3.2. Propiedades con simetría de color¹¹

Como ya vimos al inicio, los factores de acoplamiento magnético i_j , m_{ij} y b_{ijk} son respectivamente tensores *axiales* de primer, segundo y tercer rango. Desde el punto de vista de las interacciones consideradas en la presente investigación, el tensor de los coeficientes magnetoeléctricos, m_{ij} , resulta particularmente interesante^{12, 13}.

El comportamiento de los vectores y tensores axiales ante operaciones de simetría, tiene características diferentes al de sus similares polares. Un vector axial no se invierte ante la operación de simetría ordinaria, de ahí que en ocasiones se les llame “seudovectores”. De igual manera, las operaciones de inversión para seudovectores no lo son para vectores polares.

Por esta razón los fenómenos magnéticos se estudian a partir de categorías y reglas de la simetría de color y merecen ser tratados por separado.

La figura 3.2 representa, a través de la proyección estereográfica, diagramas que muestran el comportamiento de los vectores polares y axiales para grupos de simetría de color que son posibles en los compuestos de Aurivillius con grupo puntual $2mm$. La primera fila describe los elementos de simetría de color como sigue. Bote lleno: eje de simetría ordinaria de segundo orden, bote vacío: eje de antisimetría de segundo orden, línea o circunferencia gruesa: espejo ordinario, línea o circunferencia discontinua: antiespejo. El asterisco (*) denota la operación de antisimetría. Los puntos representan orientaciones hacia el hemisferio Norte y los círculos vacíos orientaciones hacia el Sur.

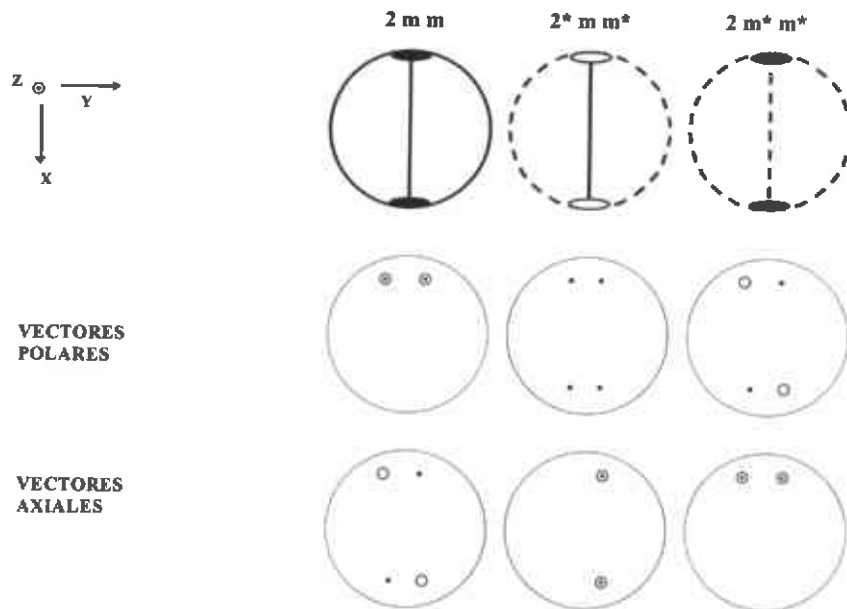


Figura 3.2: Simetría de vectores polares y axiales¹⁴.

3.4. Resumen

A modo de resumen del presente Capítulo, se presenta la Tabla 3.3, que muestra los efectos de acoplamiento posibles en cristales asociados a los grupos puntuales cristalográficos. En los casos de propiedades de acoplamiento magnético, se dan como posibles aquellas propiedades para las cuales se tiene al menos un grupo de simetría magnética, derivado del grupo ordinario considerado, para el cual el efecto analizado es posible. Se han sombreado los grupos puntuales relacionados con las estructuras de las fases de Aurivillius

Sist. Cryst	Grupo Puntual			PRE	PZE	PRM	PZM	ME
	Int	Sch	tipo					
triclínico	1	C ₁	e	+	+	+	+	+
	-1	C _i	c			+	+	
monoclínico	2	C ₂	e	+	+	+	+	+
	m	C _{2h}	nc-ne	+	+	+	+	+
	2/m	C _{2h}	c			+	+	
ortorrómbico	222	D ₂	e		+		+	+
	2mm	C _{2v}	nc-ne	+	+		+	+
	mmm	D _{2h}	c				+	
tetragonal	4	C ₄	e	+	+	+	+	+
	-4	S ₄	nc-ne		+	+	+	+
	4/m	C _{4h}	c			+	+	
	422	D ₄	e		+		+	+
	4mm	C _{4v}	nc-ne	+	+		+	+
	-42m	D _{2d}	nc-ne		+		+	+
	4/mmm	D _{4h}	c				+	
trigonal	3	C ₃	e	+	+	+	+	+
	-3	S ₆	c			+	+	
	32	D ₃	e		+		+	+
	3m	C _{3v}	nc-ne	+	+		+	+
	-3m	D _{3d}	c				+	
hexagonal	6	C ₆	e	+	+	+	+	+
	-6	C _{3h}	nc-ne		+	+	+	
	6/m	C _{6h}	c			+	+	
	622	D ₆	e		+		+	+
	6mm	C _{6v}	nc-ne	+	+		+	+
	-6m2	D _{3h}	nc-ne		+		+	
	6/mmm	D _{6h}	c				+	
cúbico	23	T	e		+		+	+
	m3	T _h	c				+	
	432	O	e					+
	-43m	T _d	nc-ne		+			
	m3m	O _h	c					

Leyenda: Int: notación internacional; Sch: Schoenflies.
e: enantiomórfico; c: céntrico; nc-ne: no céntrico-no enantiomórfico. +: posible. PRE: piroelectricidad; PZE: piezoelectricidad; PRM: piromagnetismo; PZM: piezomagnetismo; ME: efecto magnetoeléctrico

Tabla 3.3: Efectos de acoplamiento eléctrico y magnético. Grupos puntuales cristalográficos.

Bibliografía del Capítulo 3

- ¹ Ikeda, T. "Fundamentals of piezoelectricity." Oxford Univ. Press, Oxford (1990).
- ² Djeludev I. C. "Física de los cristales y simetría", Nauka, Moscú, (1987, en ruso).
- ³ Fuentes L. "Magnetic-Coupling Properties in Polycrystals", Textures and Microstructures **30**, 167 (1997).
- ⁴ Nowick A. S. "Crystal Properties Via Group Theory", Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1995).
- ⁵ Derek J. S. "A Course in the Theory of Groups (Graduate Texts in Mathematics, Vol 80)", F. W. Gehring (Editor), Sheldon Axler (Editor) 2nd edition, Springer Verlag, Berlin, (1996).
- ⁶ L. Fuentes, R. Font: "Simetría y Electromagnetismo". Rev.Española de Física 7, (2) 49 (1993).
- ⁷ M. Kumar et al., "Investigation of the magnetoelectric effect in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions", J. Phys.: Condens. Matter Vol. 11, p. 8131-8139 (1999).
- ⁸ R. L. Withers, J.G. Thompson and A.D. Rae, J. Solid State Chem., **94**, 404 (1991).
- ⁹ L. Fuentes, Ma. Fuentes, H. Camacho, "Aurivillius Ceramics: Focus on Symmetry", Ferroelectrics, Vol. 274, p312-322, (2002)
- ¹⁰ H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 2699 (2000).
- ¹¹ J. Privratska et al. "Magnetic Point Group Symmetries of Spontaneously Polarized and/or Magnetized Domain Walls", Ferroelectrics, Vol. 269 pp. 39-44 (2002).
- ¹² Wiegelmann, H.; Vitebsky, I. M.; Stepanov, A. A.; Jansen, A. G. M.; Wysder, P. "Magnetoelectric effect in R₂CuO₄ (R = Gd, Sm, and Nd)." Phys. Rev. B: Condens. Matter **55**, 15304 (1997).
- ¹³ Muto, M.; Tanabe, Y.; Iizuka-Sakano, T.; Hanamura, E. "Magnetoelectric and second-harmonic spectra in antiferromagnetic Cr₂O₃." Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **57**, 9586 (1998).
- ¹⁴ L. Fuentes, Ma. Fuentes, H. Camacho, "The Symmetry of Aurivillius Ceramics", Korean Journal of Crystallography, Vol. 12 No.4, p227-232 (2001).

CAPÍTULO 4: INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL.

La parte experimental de la presente investigación ha consistido en el análisis estructural difractométrico de dos cerámicas de Aurivillius y la interpretación cristalográfica de los resultados. Esta última parte se ha orientado a explorar el origen, a nivel de celda elemental, del dipolo eléctrico espontáneo de los cristales considerados.

Las estructuras investigadas son las del $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBIT, Aurivillius de 4 capas) y $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (B2BIT, Aurivillius de 5 capas).

Los experimentos que se reportan a continuación han sido posibles gracias a una interesante colaboración internacional. Las muestras fueron sintetizadas por Luis Lascano y José Francisco Fernández, en el Instituto de Cerámica y Vidrio, Arganda del Rey, España. Las mediciones de difracción en alta resolución las efectuaron Apurva Metha y Russell Chianelli en el Laboratorio de Radiación Sincrotrónica de Stanford, Stanford, USA. Las coordinaciones, el procesamiento de los datos experimentales y la interpretación física de los resultados han estado a cargo de la autora de la presente Tesis.

Los dos materiales investigados fueron sometidos a secuencias experimentales similares. En aras de la compacidad, describiremos en detalle el trabajo realizado sobre la muestra BBIT. Para la muestra B2BIT, presentaremos los resultados de una forma más resumida.

4.1. Obtención y caracterización preliminar de las cerámicas de Aurivillius

Las muestras de BBIT y B2BIT fueron preparadas por el método cerámico convencional. Las cantidades estequiométricas de Bi_2O_3 (Riedel-de Haen, 99.5 %), TiO_2 (Merck, > 99 %) y BaTiO_3 (ICV-CSIC) correspondientes a cada compuesto se mezclaron en un molino planetario de ZrO_2 durante 3 horas, usando isopropanol como medio líquido. Tras el secado y tamizado, las mezclas se calcinaron en aire a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $1125^\circ\text{C}/2\text{h}$, respectivamente. Posteriormente, los polvos cerámicos sintetizados se molieron en atricción durante 3 horas en isopropanol, se secaron y tamizaron.

La caracterización preliminar difractométrica se realizó en el difractómetro Siemens D-5000 del CIMAV. Se empleó radiación de $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada. La Figura 4.1

muestra el patrón DRX obtenido. Para la interpretación del patrón mostrado se modeló en computadora la estructura tetragonal-paraeléctrica del BBIT, reportada en la base de datos “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD). El resultado de la comparación cálculo-experimento es que la muestra posee una sola fase, la BBIT de la base ICSD. La Tabla 4.1 contiene los datos cristalográficos tomados de la base mencionada.

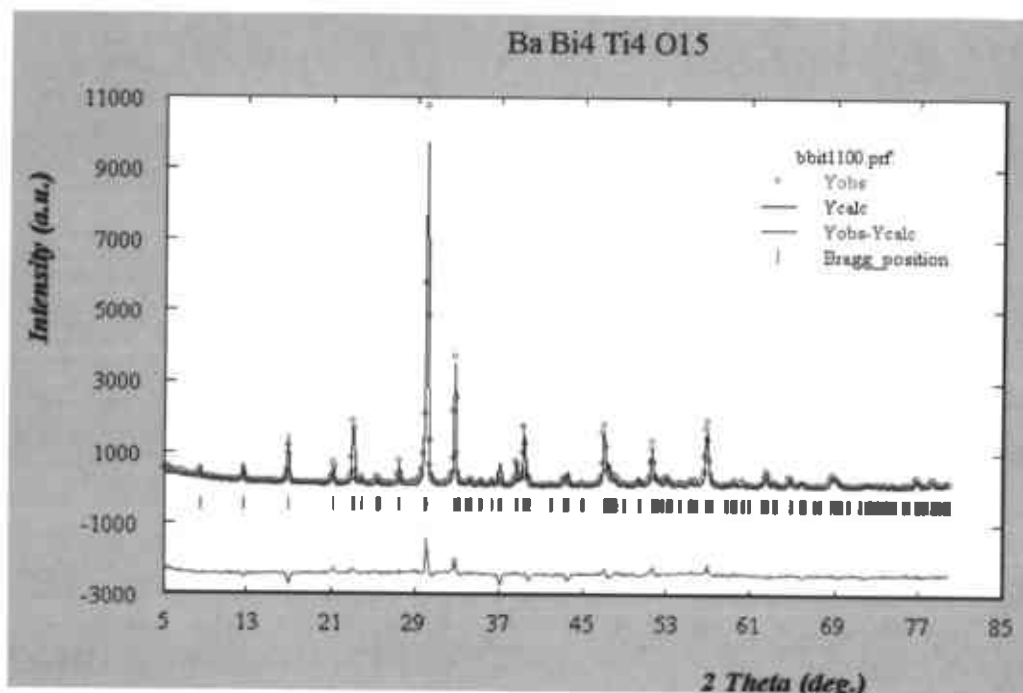


Figura 4.1: Patrón DRX de la fase BBIT. Difractómetro Siemens D-5000 en resolución media. Modelación de Rietveld en base a modelo de estructura tetragonal.

Atomo	X	Y	Z	Ocup.
Ba	0.00000	0.00000	0.00000	0.20000
Ba	0.00000	0.00000	0.10600	0.20000
Ba	0.00000	0.00000	0.22100	0.20000
Bi	0.00000	0.00000	0.00000	0.80000
Bi	0.00000	0.00000	0.10600	0.80000
Bi	0.00000	0.00000	0.22100	0.80000
Ti	0.00000	0.00000	0.45200	1.00000
Ti	0.00000	0.00000	0.35200	1.00000
O	0.00000	0.00000	0.50000	1.00000
O	0.75000	0.25000	0.04800	1.00000
O	0.00000	0.00000	0.40200	1.00000
O	0.75000	0.25000	0.14800	1.00000
O	0.00000	0.00000	0.30200	1.00000
O	0.75000	0.25000	0.25000	1.00000

Tabla 4.1: BaBi₄Ti₄O₁₅. Modelo estructural inicial (ICSD) Posiciones y ocupaciones atómicas. Grupo espacial $I 4/m m m$, sistema tetragonal. Parámetros reticulares (Å): $a = b = 5.455$; $c = 41.857$.

4.2. DRX de alta resolución

La investigación fina de las estructuras BBIT y B2BIT se realizó en base a experimentos DRX de alta resolución, realizados en el canal 7-B del Laboratorio de Radiación Sincrotrónica de Stanford. (SSRL). Las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 muestran una secuencia de acercamiento desde el edificio del sincrotrón hasta el portamuestras del difractor de polvos utilizado en la investigación.

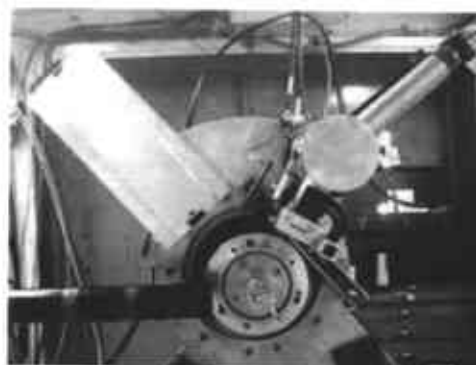
Figura 4.2: Laboratorio de Radiación Sincrotrónica de Stanford. (SSRL). Se distingue el anillo de radiación, de aproximadamente 100 m de diámetro.



Figura 4.3: Instalaciones experimentales de difracción de rayos X alrededor del sincrotrón de Stanford. En primer plano la estación asociada al difractómetro de polvos del canal 7B.



Figura 4.4: Portamuestras para materiales policristalinos. Difractómetro de polvos. Se aprecian el colimador (negro, horizontal) y el sistema de monocromador-detector del haz difractado.



Las muestras para los experimentos de difracción se colocaron en portamuestras de cero fondo. Los datos se recolectaron en geometría de reflexión, con rayos X de 10 KeV (1.240Å). El intervalo angular de medición fue de 2° a 138° en 2θ. El paso angular fue de 0.01° en 2θ. La Figura 4.5 muestra el patrón DRX correspondiente al BBIT y su simulación de Rietveld a partir del modelo ICSD. La Figura 4.6 presenta el detalle del “pico” en 2θ ≈ 25°. Se aprecia que en realidad no se trata de un pico, sino de un doblete.

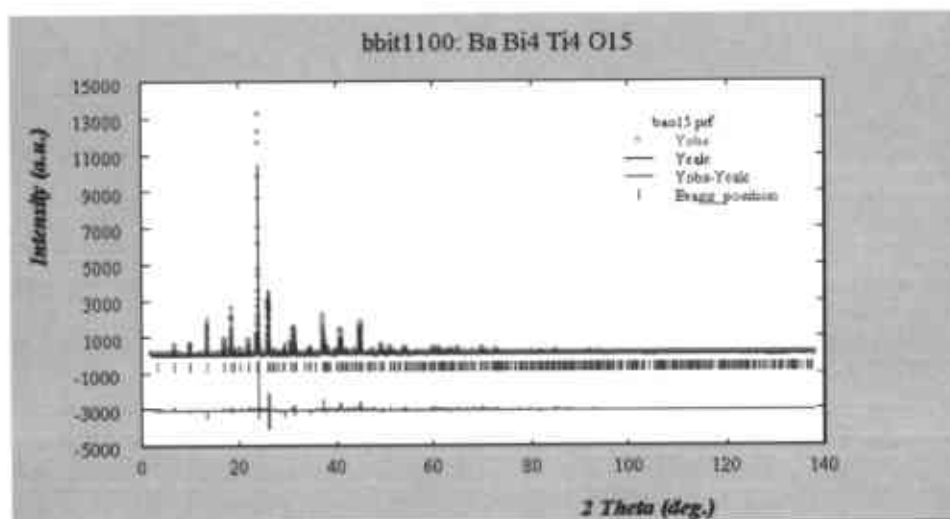


Figura 4.5: Patrón DRX de alta resolución de la muestra BBIT. La curva de simulación se basa en la estructura tetragonal (I4/mmm) de la base ICSD.

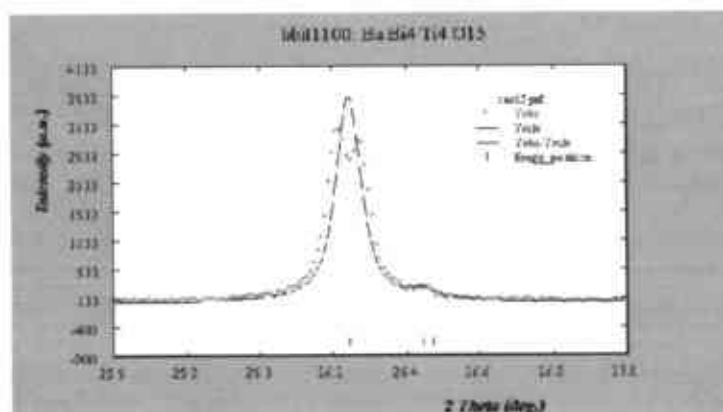


Figura 4.6: Detalle del doblete en 2θ ≈ 25°. El modelo de estructura tetragonal no es válido.

Si se analiza en detalle el fondo del patrón DRX de la Figura 4.5, se detecta que éste posee cierta estructura. La figura 4.7 muestra una ampliificación de la curva de dispersión difusa correspondiente a la muestra BBIT.

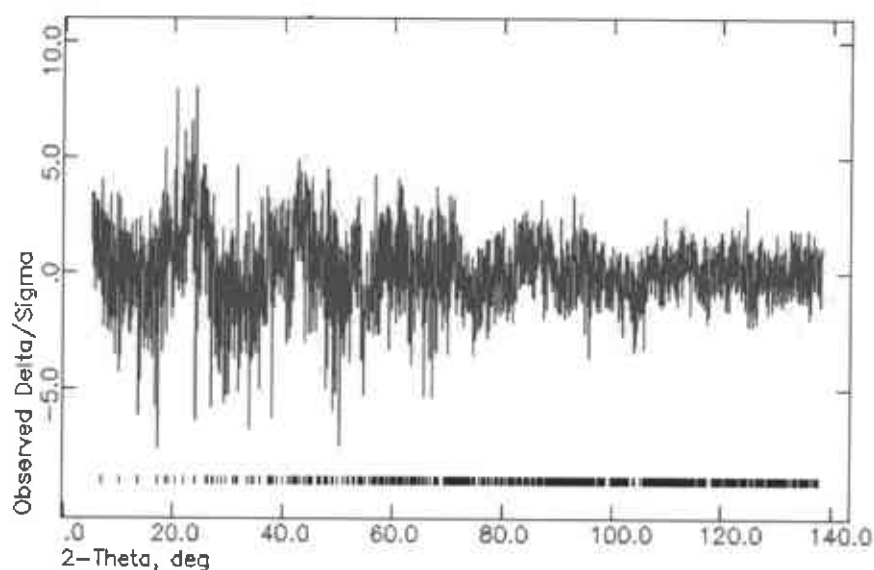


Figura 4.7: Estructura del fondo para la muestra de $BaBi_4Ti_4O_{15}$.

4.3. Procesamiento de los datos experimentales. Estructura y dipolo del $BaBi_4Ti_4O_{15}$.

4.3.1. Análisis de Rietveld y diferencias de Fourier.

El refinamiento estructural por el método de Rietveld se efectuó con ayuda del programa FULLPROF¹. Un paso decisivo en este proceso es la selección del grupo espacial. El grupo espacial $Cmc2_1$ ($A2_1am$) se ha establecido para cierta cantidad de fases de Aurivillius con n par. Por otra parte, Kubel y Schmid² han encontrado que el grupo $Fmm2$ describe la estructura del cristal de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ apropiadamente. Este material es muy parecido al que nos ocupa. Por ello proponemos el grupo espacial $Fmm2$ para $BaBi_4Ti_4O_{15}$. Este grupo explica todos los picos de difracción observados y además, es consistente con el vector de polarización que aparece en la celda elemental. El grupo espacial escogido permitió una convergencia satisfactoria del refinamiento. La Figura 4.8 muestra la comparación cálculo-experimento en una etapa relativamente avanzada del

proceso de refinamiento. A este nivel del trabajo, ya se tenía un refinamiento satisfactorio de la geometría de la celda elemental y se buscaba la convergencia del cálculo en base a variaciones de posiciones atómicas, factores de temperatura y ocupación de sitios cristalográficos. El indicador de desajuste R_p se encontraba en el entorno de 13 ~ 14.

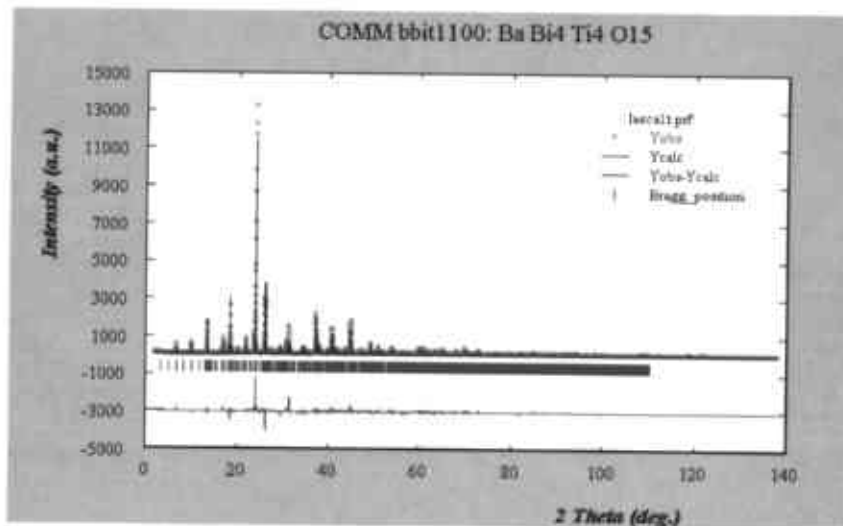


Figura 4.8: Refinamiento de Rietveld en proceso. $R_p \sim 14$.

La Figura 4.9 representa el mapa de diferencias de Fourier (programa GSAS, contribución de A. Metha, SSRL). Este mapa muestra máximos en las posiciones de los cationes de la capa de óxido, lo cual se interpreta como errores en la relación de ocupación de los sitios con Bario y Bismuto.

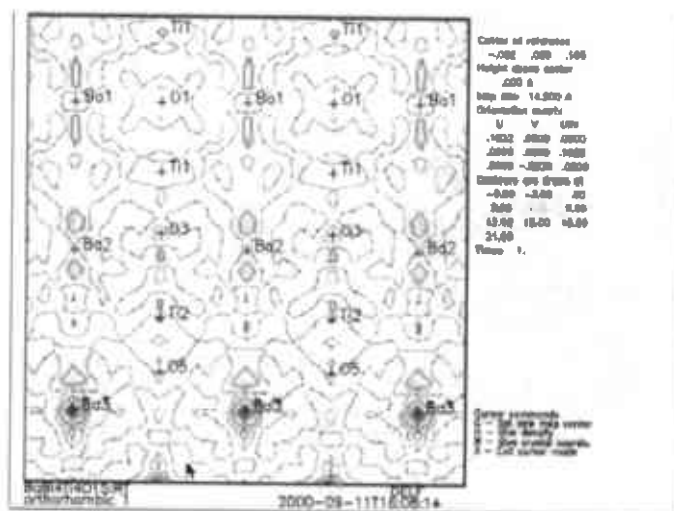


Figura 4.9: Mapeo de diferencias de Fourier entre datos experimentales y calculados. Muestra BBIT. Refinamiento de Rietveld a nivel de la Figura 4.8.

En la etapa final del refinamiento se liberaron en FULLPROF todos los parámetros estructurales que conducían a disminuciones estables y significativas de los índices de desajuste. Entre estos parámetros, en base a los resultados de diferencias de Fourier, se consideró la distribución de Ba y Bi entre los sitios cristalográficos de los octaedros perovskita y las capas de óxido. La Figura 4.10 muestra la comparación final teoría-experimento. $R_p = 10.3$. La Tabla 4.2 resume los resultados del análisis estructural.

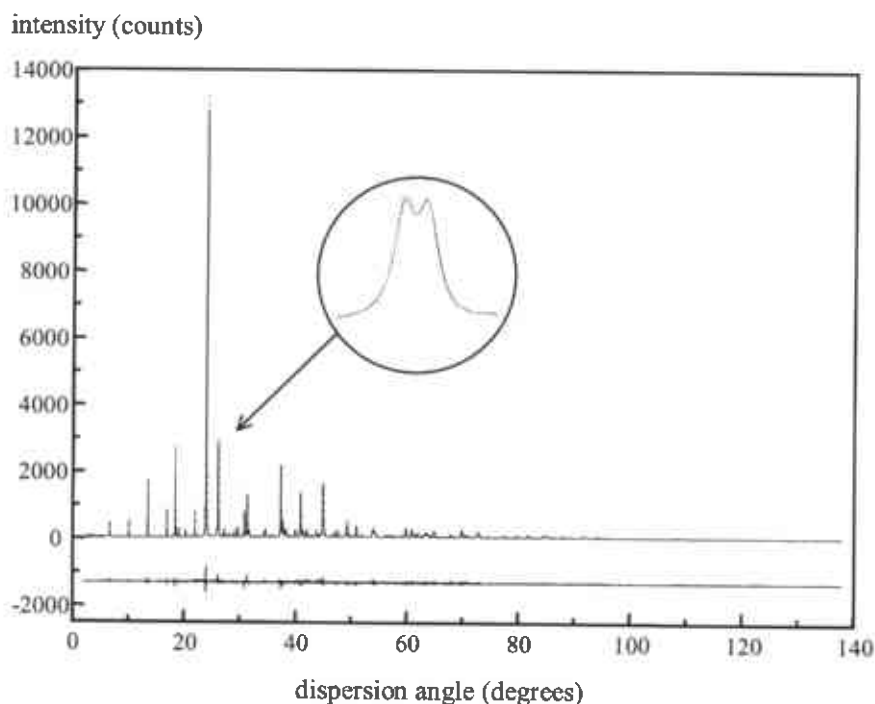


Figura 4.10: Refinamiento de Rietveld de la estructura BBIT. Patrones DRX experimental y calculado con el grupo $Fmm2$. Se destaca el desdoblamiento de los picos 100 y 010.

Atomo	X	Y	Z	B	Ocupación
Bi/Ba1	0.2202(1)	0.00	0.011(7)	1.22(4)	0.87(1) / 0.13(1)
Bi/Ba2	0.0000	0.00	0.030(7)	2.72(5)	0.82(1) / 0.18(1)
Bi/Ba3	0.8942(1)	0.00	0.030(7)	2.72(5)	0.75(1) / 0.25(1)
Ti1	0.550(1)	0.00	0.008(7)	0.00	1.00
Ti2	0.350(1)	0.00	0.008(7)	0.00	1.00
O1	0.0000	0.00	0.500	1.3(3)	1.00
O2	0.5438(2)	0.25	0.239(6)	1.3(3)	1.00
O3	0.2500	0.25	0.750	1.3(3)	1.00
O4	0.4044(4)	0.00	0.000	1.3(3)	1.00
O5	0.3584(3)	0.25	0.239(6)	1.3(3)	1.00
O6	0.6939(4)	0.00	0.000	1.3(3)	1.00

Tabla 4.2: Estructura del $BaBi_4Ti_4O_{15}$.

Grupo espacial: $Fmm2$. Parámetros de la celda (Å): $a = 41.857(3)$; $b = 5.4551(4)$; $c = 5.4680(4)$. Factores de desajuste: $R_p = 10.3$; $\chi^2 = 1.95$.

La Figura 4.11 representa la celda elemental del cristal analizado. Las distribuciones atómicas en los octaedros de perovskita deformados y en las capas de óxido se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente. Estos últimos dibujos incluyen las correspondientes distancias interatómicas.

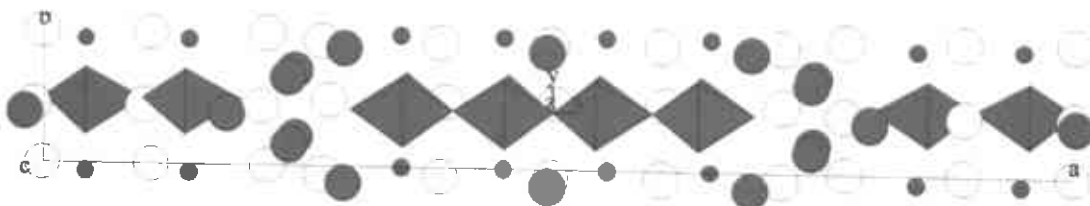


FIGURA 4.11: Celda unitaria de $BaBi_4Ti_4O_{15}$. Esferas: grandes blancas \rightarrow Bi/Ba; pequeñas negras \rightarrow Ti; grandes negras \rightarrow O. Los átomos de Oxígeno que se encuentran en las esquinas de los octaedros cuyo centro son átomos de Titanio, se omiten para ganar claridad.

Figura 4.12: Octaedros tipo perovskita deformados en la celda BBIT. La cadena de 4 octaedros se genera por reflexión en un plano vertical.

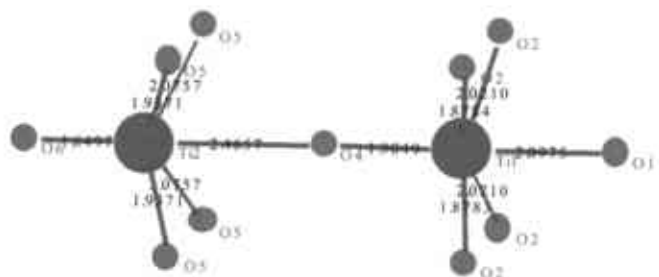
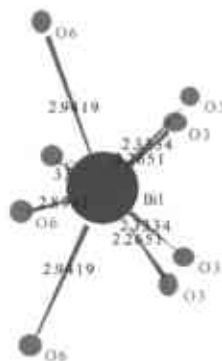


Figura 4.13: Distribución de oxígenos alrededor de un Ba/Bi en una capa de óxido del BBIT.



Los números entre paréntesis en la Tabla 4.2 son desviaciones estándar. La ausencia de paréntesis significa que la variable considerada se mantuvo constante. Sitios de oxígeno altamente simétricos fueron tomados como coordenadas de referencia. Las coordenadas de titanio y sus factores de temperatura no mostraron estabilidad durante el refinamiento. Sus desviaciones estándar no eran significativamente menores que el valor de sus variaciones. En consecuencia, algunos de estos parámetros se fijaron. Por otro lado, los factores de ocupación Ba/Bi convergieron a valores estables en los sitios A de las estructuras tipo perovskita y en las capas de óxido. Estos hechos tienden a confirmar los resultados de S. M. Blake³ y se pueden relacionar con la naturaleza *relaxora* de esta cerámica ferroeléctrica.

La Tabla 4.3 representa la contribución de los átomos a la densidad de momento de dipolo de la celda elemental, calculada con el programa que se muestra en el Apéndice I.

Respecto de la Figura 4.11, la orientación del vector P es saliendo del plano del dibujo (eje “c”). La variación del dipolo total relativo a la estructura paraeléctrica inicial es 160 mC/m^2 . El valor experimental de esta magnitud es 150 mC/m^2 (ref 5). La coincidencia es accidental, debido a que la certeza en la determinación de las coordenadas de los Ti^{4+} es poca.

Tabla 4.3: Contribuciones atómicas al momento de dipolo eléctrico.

Atomo	$\Delta P \text{ (mC/m}^2\text{)}$
Bi/Ba1	14.15
Bi/Ba2	22.43
Bi/Ba3	43.82
Ti1	13.23
Ti2	13.23
O1	0
O2	26.91
O3	0
O4	0
O5	26.91
O6	0

Los resultados de estructura y cálculo del momento de dipolo aquí presentados han sido publicados en la revista *Ferroelectrics*⁴.

4.3.2. Análisis del fondo y función de distribución radial.

El procesamiento de la información contenida en el fondo estructurado se basa en la aplicación de la transformada de Fourier a la Figura 4.7. En la presente investigación, este trabajo nos fue facilitado por A. Lawson (Los Alamos Nat. Lab). El resultado de los cálculos mencionados conforma la llamada *función de distribución radial* (FDR), que se muestra en la Figura 4.16.

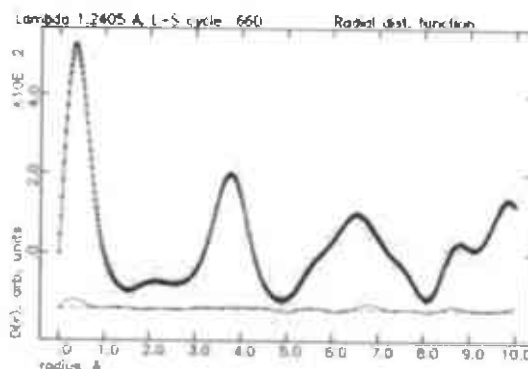


Figura 4.16: Función de distribución radial del BBIT.

El pico de la FDR en $r = 3.84 \text{ \AA}$ se corresponde con el orden de sustitución de corto alcance de los átomos de Bi y Ba, que están distribuidos entre las capas de óxido y los sitios A de las perovskita.

4.4. Estructura y dipolo del $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$

A continuación veremos la estructura cristalina de la cerámica de Aurivillius de 5 capas $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$. Su grupo espacial, parámetros de red, coordenadas atómicas y ocupación catiónicas se determinan de la misma manera que en el caso anterior. La diferencia principal estriba en que las cerámicas con n impar, presentan un pequeño momento de dipolo adicional en el eje con el parámetro de red más grande ($P_c \ll P_a; c \gg a \sim b$) [66].

El refinamiento de Rietveld comenzó con el grupo espacial propuesto por Aurivillius $I4/mmm$. Este grupo tetragonal no explica muchos picos observados, ni tampoco el momento de dipolo que existe en esta cerámica. Proponemos el grupo $I1m1$ para este compuesto. El mismo permitió una convergencia satisfactoria del refinamiento.

La figura 4.17 muestra los patrones de difracción experimental y calculado. La Tabla 4.4 muestra los resultados del análisis estructural.

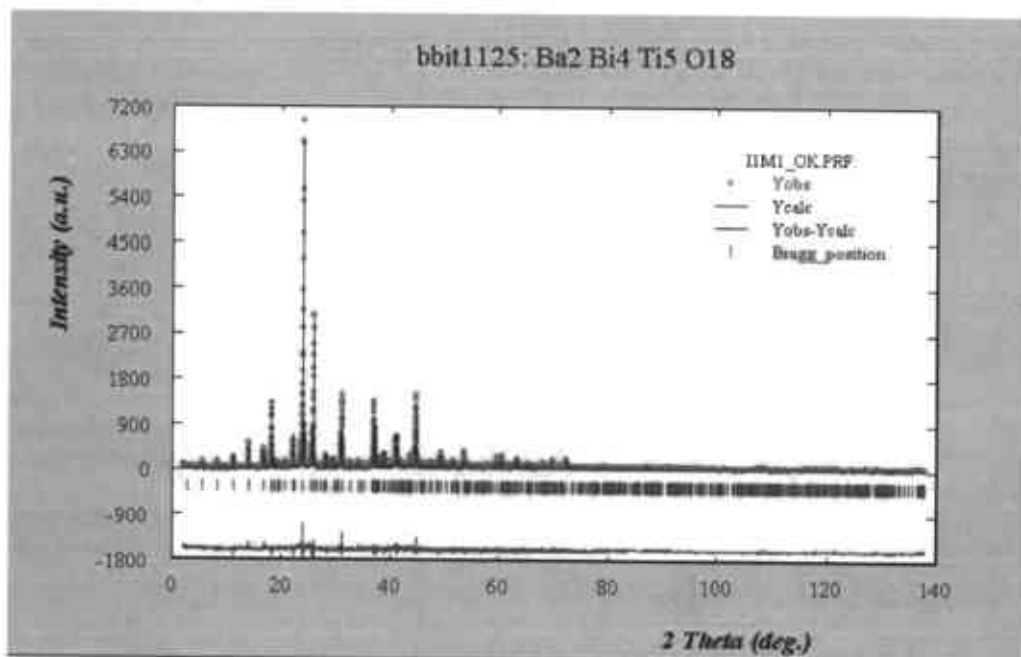


Figura 4.17: Patrones experimental y calculado de rayos X de alta resolución para la Aurivillius de 5 capas $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$.

Atomo	x	y	z	B	Ocupación
Bi/BaX1	0.000	0.0000	0.7745	1.33(4)	1.63(1)/0.373(1)
Bi/BaX2	0.000	0.0000	0.2250		
Bi/BaT1	0.029(4)	0.0000	0.9580	3.09(5)	1.19(1)/0.814(1)
Bi/BaT2	0.029(4)	0.0000	0.0420		
Bi/BaT3	0.000	0.0000	0.8700		
Bi/BaT4	0.000	0.0000	0.1300		
Ti1	0.0000	0.0000	0.5000	0.00	2.00
Ti2	0.007(5)	0.0000	0.6633(2)		
Ti3	0.007(5)	0.0000	0.3366(2)		
Ti4	0.045(5)	0.0000	0.5843(2)		
Ti5	0.045(5)	0.0000	0.4156(2)		
O1	0.500	0.0000	0.5000	0.47(2)	
O2	0.500	0.0000	0.0000		
O3	0.500	0.0000	0.7500		
O4	0.500	0.0000	0.2500		
O5	0.000	0.0000	0.6966(2)		
O6	0.000	0.0000	0.3034(2)		
O7	0.000	0.0000	0.6194(2)		
O8	0.000	0.0000	0.3806(2)		
O9	0.000	0.0000	0.5408(2)		
O10	0.000	0.0000	0.4592(2)		
O11	0.500	0.0000	0.4185		
O12	0.500	0.0000	0.9185		
O13	0.500	0.0000	0.5815		
O14	0.500	0.0000	0.0815		
O15	0.500	0.0000	0.3370		
O16	0.500	0.0000	0.8370		
O17	0.500	0.0000	0.6630		
O18	0.500	0.0000	0.1618(2)		

Tabla 4.4: Estructura de la cerámica $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ Grupo Espacial: $I1m1$.
 Parámetros de la celda (Å): $a = 3.8893(4)$; $b = 3.8866(4)$; $c = 50.3816(5)$; $\beta = 90.00(1)$.
 Factores de desajuste: $R_p = 13.0$; $\chi^2 = 2.52$.

Las Figuras 4.18, 4.19 y 4.20 representan la estructura del $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$.



Figura 4.18: Estructura de la cerámica de Aurivillius de 5 capas $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$. Esferas: grande blanca \rightarrow Bi/Ba; pequeña oscura \rightarrow Ti; grande oscura \rightarrow O. Los átomos de oxígeno que se encuentran en las esquinas de los octaedros de titanio se omiten por claridad.

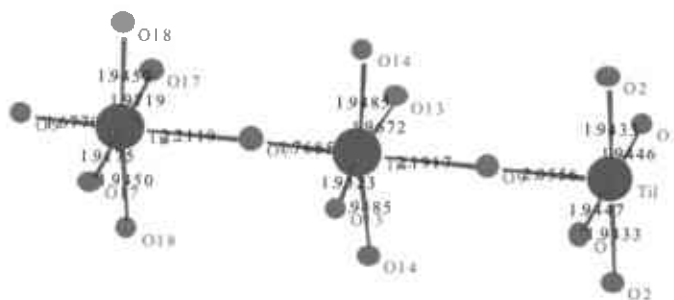
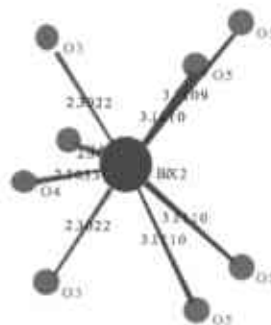


Figura 4.19: Octaedros tipo perovskita deformados en la celda B2BIT. La cadena de 5 octaedros se genera por reflexión en un pseudoespejo vertical.

Figura 4.20: Distribución de oxígenos alrededor de un Ba/Bi en una capa de óxido del B2BIT.



La Tabla 4.5 presenta la contribución de cada átomo a la densidad de momento de dipolo eléctrico total de la celda, calculadas con el programa que se muestra en el Apéndice II. El valor experimental de esta magnitud es 120 mC/m^2 en el eje x y 8.5 mC/m^2 en el eje z ⁵.

Atomo	dx/a	dPx	dz/c	dPz

BiT1	0.0294	12.4591	0.0000	0.0000
BiT2	0.0294	12.4591	0.0000	0.0000
BiT3	0.0007	0.2966	0.0000	0.0000
BiT4	0.0007	0.2966	0.0000	0.0000
Ti2	0.0068	4.4451	0.0003	2.5403
Ti3	0.0068	4.4451	-0.0004	-3.3872
Ti4	0.0454	29.6773	0.0028	23.7099
Ti5	0.0454	29.6773	-0.0029	-24.5568
O5	0.0000	0.0000	-0.0072	30.4843
O6	0.0000	0.0000	0.0072	-30.4843
O7	0.0000	0.0000	-0.0028	11.8550
O8	0.0000	0.0000	0.0027	-11.4316
O9	0.0000	0.0000	0.0001	-0.4232
O10	0.0000	0.0000	-0.0002	0.8468
O18	0.0000	0.0000	-0.0013	5.5041

DIPOLO TOTAL: $P_x = 93.7562$; $P_z = 4.6572$ (mC/m^2)

Tabla 4.5: Contribuciones atómicas al momento de dipolo eléctrico. B2BIT

4.5. Interpretación de los resultados experimentales: Posibles orígenes del momento de dipolo en las cerámicas de Aurivillius.

Luego de estudiar la estructura de las cerámicas de Aurivillius a través de estos dos compuestos particulares, podemos proponer varias conclusiones respecto al origen del momento de dipolo en las mismas.

El origen del momento de dipolo eléctrico de las Aurivillius está principalmente en el momento de dipolo espontáneo que existe en la celda elemental debido a la estructura no céntrica y polar que poseen por debajo de la temperatura de Curie. Las Aurivillius son piro- y ferroeléctricas. La fase de Aurivillius de 4 capas estudiada posee grupo espacial $Fmm2$, consistente con su vector de polarización espontánea a lo largo del eje 2. El dipolo en la fase de 5 capas pertenece al plano especular del grupo $I1m1$ comprobado difractométricamente. Los dos casos investigados apuntan a favor de una confirmación experimental de las reglas propuestas en la Sección 3.3.1

El momento de dipolo puede aumentar o disminuir bajo la acción de un esfuerzo mecánico externo. Es decir, nuestros materiales exhiben piezoelectricidad.

Adicionalmente, puede aparecer una componente dieléctrica del momento de dipolo bajo la acción de un campo eléctrico externo, constante o alterno en el tiempo. Esto último está relacionado con las oscilaciones de los iones en la red, la polarización de las nubes electrónicas, la oscilación de las cargas que se encuentran en las fronteras de dominios y la polarización molecular. En el caso particular de las Aurivillius cuyas estructuras hemos establecido en este trabajo, podemos sacar por primera vez la conclusión que sigue: Los modos de oscilación de las fases de 4 y de 5 capas son los subgrupos de los grupos espaciales $Fmm2$ e $I1m1$, respectivamente. Los grupos correspondientes son:

Para la Aurivillius de 4 capas los siguientes subgrupos inmediatos y sus subgrupos: $Fmm2$, $Aea2$, $Bbe2$, $Ama2$, $Bbm2$, $Aem2$, $Bma2$, $Amm2$, $Bmm2$, $Ccc2$, $Cmc2_1$, $Ccm2_1$, $Cmm2$.

Para la Aurivillius de 5 capas: $I1m1$, $C1c1$, $I1c1$, $P1a1$, $P1m1$.

El análisis de los modos de vibración mencionados conduce a la caracterización de propiedades ópticas de los cristales de Aurivillius.

Finalmente, tomando en consideración la Tabla 3.3, en cerámicas de Aurivillius con estructura similar a las investigadas puede existir un momento de dipolo eléctrico adicional,

debido al efecto magnetoelectrico, cuando se aplica un campo magnetico externo. Para esto su composicion debe incluir atomos de hierro, cobalto o similares. De esta manera se favorece el acople necesario entre el sistema electrico y el magnetico. Las ceramicas particulares que hemos visto en esta tesis no tienen esta componente de dipolo, pero se trabaja dentro de nuestro grupo hacer una cerámica con la siguiente fórmula química: $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$, con la esperanza de encontrar en ella este efecto.

Bibliografía del Capítulo 4

¹ J. Rodríguez-Carvajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 127 (1990).

² F. Kubel and H. Schmid, "X-Ray room temperature structure from single crystal data, powder diffraction measurements and optical studies of the Aurivillius phase $\text{Bi}_5(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{15}$ ", *Ferroelectrics*, **129**, 101 (1992).

³ S. M. Blake et. al., *J. Mater. Chem.*, **7**, 1609 (1997).

⁴ Ma. Fuentes y col. "The Crystal Structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", *Ferroelectrics* Vol 269, p. 159-164 (2002).

⁵ H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2699 (2000).

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- Las *cerámicas de Aurivillius* se proyectan como una promisoría familia de materiales, con interesantes propiedades termo-elasto-magneto-eléctricas. El origen de estas propiedades radica en su estructura cristalina de capas perovskitas y óxido de bismuto. El análisis de la relación *estructura-propiedades*, a nivel de celda elemental, conduce a la consideración detallada de los elementos de simetría ordinaria y simetría de color que juegan un rol decisivo en la relación planteada (epígrafes 3.2 y 3.3).
- Se presenta una descripción sistemática de las llamadas *propiedades de acoplamiento*, con enfoque particular en el vértice eléctrico del diagrama de termo-elasto-magneto-eléctricas (epígrafe 3.1). Las herramientas analíticas empleadas son la teoría de *representaciones irreducibles* de los grupos puntuales de simetría de color y el *análisis tensorial* de magnitudes polares y axiales. Se expone un resumen de las propiedades de acoplamiento posibles en los 32 *grupos puntuales cristalográficos* (epígrafe 3.4).
- Se establecen reglas específicas para la posible manifestación del vector *dipolo eléctrico en cristales tipo Aurivillius*, en dependencia del grupo de simetría, para los distintos fenómenos de acoplamiento. Se señalan *errores* en la literatura especializada reciente y se aportan sugerencias para su solución (epígrafes 2.4 y 3.3).
- Se realiza la investigación experimental por *DRX de alta resolución* de la estructura cristalina de la Aurivillius conocida como *BBIT*. Se determina por primera vez la ruptura de la simetría tetragonal. Se refina la estructura bajo el grupo espacial *Fmm2*. Se establece un algoritmo *ad hoc* para el cálculo del momento de dipolo y se encuentra el valor de 160 mC/m^2 , cercano al valor experimental de 150 mC/m^2 . La orientación de

este dipolo es a lo largo del *eje de simetría binario*, de acuerdo con los criterios teóricos establecidos en el trabajo (epígrafe 4.3).

- Se realiza la investigación experimental por DRX de alta resolución de la estructura cristalina de la Aurivillius conocida como *B2BIT*. Se determina por primera vez la ruptura de la simetría tetragonal. Se refina la estructura bajo el grupo espacial *I1m1*. Se realiza el cálculo del vector momento de dipolo y se encuentra que éste pertenece al *plano de simetría especular* de la estructura, de acuerdo con la teoría expuesta. Las componentes calculadas del vector dipolo valen 94 y 5 mC/m^2 , comparables con los respectivos valores experimentales de 120 y 8.5 mC/m^2 (epígrafe 4.4).
- Se deducen por primera vez los modos de oscilación de las cerámicas de Aurivillius BBIT y B2BIT (epígrafe 4.5).
- *De manera general, la presente Tesis aporta modestos elementos originales a la representación y comprensión de la estructura cristalina de las cerámicas de Aurivillius y del origen de sus interesantes propiedades, especialmente su polarización eléctrica.*
- Como proyecciones futuras de la presente línea de investigación se prevén, entre otras, las siguientes vertientes:
 - Profundizar la investigación experimental y teórica del efecto magnetoelectrico.
 - Diversificar las técnicas de análisis estructural. Ensayar la espectroscopía Mossbauer como vía para el esclarecimiento de las ocupaciones de los sitios catiónicos.
 - Iniciar trabajos tendientes a la obtención de dispositivos transductores (actuadores, sensores) basados en los efectos investigados.

Apéndice I

Programa para el cálculo de la densidad de momento de dipolo
de la Aurivillius de 4 capas.

```
DIM x(100), y(100), z(100), temp(100), simb$(100), ocup(100), za(100)
DIM carga(100), xr(100), yr(100), zr(100)
DECLARE SUB atom (nat, simb$, za(), carga())
DECLARE SUB rgnr (spgr$, sp, perm)
DECLARE SUB xz (nat, x(), z(), temp())
CLS
PRINT
PRINT " Programa Fmm2 para dipolos de Aurivillius con 4 capas"
PRINT
INPUT " Fichero de entrada (.pcr) --> ", dato$
PRINT
dat$ = "d:\Fullp\china\" + dato$
sal$ = "d:\qb\dipolo\" + dato$
data$ = dat$ + ".pcr"
OPEN data$ FOR INPUT AS #1
sale$ = sal$ + ".cel"
OPEN sale$ FOR OUTPUT AS #2
DO
  LINE INPUT #1, a$
  LOOP WHILE NOT LEFT$(a$, 4) = "!Nat"
  INPUT #1, nat
  'PRINT " Nat = "; nat
  LINE INPUT #1, a$
  LINE INPUT #1, a$
  LINE INPUT #1, a$
  spgr$ = LEFT$(a$, 7)
  LINE INPUT #1, a$
  FOR i = 1 TO nat
    LINE INPUT #1, a$
    LINE INPUT #1, b$
    simb$(i) = MID$(a$, 6, 2): simb$(i) = UCASE$(simb$(i))
    x(i) = VAL(MID$(a$, 13, 7))
    y(i) = VAL(MID$(a$, 22, 7))
    z(i) = VAL(MID$(a$, 31, 7))
    ocup(i) = VAL(MID$(a$, 49, 8))
    'PRINT simb$(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
  NEXT
  FOR i = 1 TO 7
    LINE INPUT #1, a$
  NEXT
  LINE INPUT #1, a$
  a = VAL(MID$(a$, 3, 9))
  b = VAL(MID$(a$, 14, 9))
  c = VAL(MID$(a$, 25, 9))
  alfa = VAL(MID$(a$, 35, 10))
  beta = VAL(MID$(a$, 46, 10))
  gamma = VAL(MID$(a$, 57, 10))
  'PRINT a; b; c; alfa; beta; gamma
```

```

CALL atom(nat, simb$, za(), carga())

CALL rgnr(spgr$, sp, perm)

IF perm = 1 THEN
  CALL xz(nat, x(), z(), temp())
  t = a: a = c: c = t
END IF

FOR i = 1 TO 3
  x(i) = x(2 * i)
  y(i) = y(2 * i)
  z(i) = z(2 * i)
  simb$(i) = simb$(2 * i)
  za(i) = za(2 * i)
  qq = ocup(2 * i) * carga(2 * i) + ocup(2 * i - 1) * carga(2 * i - 1)
  carga(i) = qq / (ocup(2 * i) + ocup(2 * i - 1))
  ocup(i) = ocup(2 * i) + ocup(2 * i - 1)
  'PRINT i, carga(i)
NEXT i

nat = nat - 3
FOR i = 4 TO nat
  x(i) = x(i + 3)
  y(i) = y(i + 3)
  z(i) = z(i + 3)
  za(i) = za(i + 3)
  carga(i) = carga(i + 3)
  ocup(i) = ocup(i + 3)
  simb$(i) = simb$(i + 3)
NEXT

'PRINT "CELL"; a; b; c; alfa; beta; gamma
PRINT #2, "CELL"; a; b; c; alfa; beta; gamma
FOR i = 1 TO nat
  'PRINT USING " ##.### ## ##.### ##.### ##.### ##.###";
  carga(i); za(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
  IF carga(i) > 0 THEN
    PRINT #2, USING "#.## ## ##.### ##.### ##.### ##.###";
    carga(i); za(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
  ELSE
    PRINT #2, USING "##.# ## ##.### ##.### ##.### ##.###";
    carga(i); za(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
  END IF
NEXT
PRINT #2, "RGNR"; sp
PRINT #2,
'PRINT "RGNR"; sp

OPEN "d:\qb\dipolo\refe4cap.cel" FOR INPUT AS #3
'OPEN "c:\qb\dipolo\refe4cap.cel" FOR INPUT AS #3
FOR i = 1 TO nat
  INPUT #3, xr(i), yr(i), zr(i)
NEXT i

dipolo = 0!
FOR i = 1 TO nat

```

```

    r = (z(i) - zr(i)) * carga(i) * ocup(i)
    dipolo = dipolo + r
    PRINT " Atomo: "; simb$(i); " --> dp/dV = "; r * 16000! / (a * b)
    PRINT #2, " Atomo: "; simb$(i); " --> dp/dV = "; r * 16000! / (a * b)
NEXT

p = dipolo * 16000! / (a * b)
PRINT
PRINT #2,
PRINT " P = "; p; " (mC/m2)"
PRINT #2, " P = "; p; " (mC/m2)"

CLOSE #1
CLOSE #2
CLOSE #3

END

SUB atom (nat, simb$, za(), carga())
FOR i = 1 TO nat
    SELECT CASE simb$(i)
        CASE "BA"
            za(i) = 56
            carga(i) = 2
        CASE "BI"
            za(i) = 83
            carga(i) = 3
        CASE "TI"
            za(i) = 22
            carga(i) = 4
        CASE "O "
            za(i) = 8
            carga(i) = -2
    END SELECT
    'PRINT simb$(i), za(i), carga(i)
NEXT
END SUB

SUB rgnr (spgr$, sp, perm)
SELECT CASE spgr$
    CASE "F 2 m m"
        sp = 42
        perm = 1
    CASE "F m m 2"
        sp = 42
        perm = 0
END SELECT
END SUB

SUB xz (nat, x(), z(), temp())
FOR i = 1 TO nat
    temp(i) = x(i)
    x(i) = z(i)
    z(i) = temp(i)
    'PRINT x(i), z(i)
NEXT
END SUB

```

Apéndice II

Programa para el cálculo de la densidad de momento de dipolo
de la Aurivillius de 5 capas

```
DIM x(100), y(100), z(100), simb$(100), simbo$(100), ocup(100)
DIM carga(100), xr(100), yr(100), zr(100), dx(100), dy(100), dz(100)
DECLARE SUB atom (nat, simb$(), carga())
DECLARE SUB rgnr (spgr$, sp, perm)
DECLARE SUB xz (nat, x(), z(), temp())
CLS
PRINT
PRINT " Programa Ilm1 para dipolos de Aurivillius con 5 capas"
PRINT
INPUT " Fichero de entrada (.pcr) --> ", dato$
PRINT
'dato$ = "ilm1"
data$ = dato$ + ".pcr"
OPEN data$ FOR INPUT AS #1
sale$ = dato$ + ".dip"
OPEN sale$ FOR OUTPUT AS #2

DO
  LINE INPUT #1, a$
  LOOP WHILE NOT LEFT$(a$, 4) = "!Nat"

INPUT #1, nat
'PRINT " Nat = "; nat
  LINE INPUT #1, a$
  LINE INPUT #1, a$
  LINE INPUT #1, a$
  spgr$ = LEFT$(a$, 7)
  LINE INPUT #1, a$

FOR i = 1 TO nat
  LINE INPUT #1, a$
  LINE INPUT #1, b$
  simbo$(i) = LEFT$(a$, 5)
  simb$(i) = MID$(a$, 6, 2): simb$(i) = UCASE$(simb$(i))
  x(i) = VAL(MID$(a$, 13, 7))
  y(i) = VAL(MID$(a$, 22, 7))
  z(i) = VAL(MID$(a$, 31, 7))
  ocup(i) = VAL(MID$(a$, 49, 8))
  'PRINT simb$(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
NEXT

FOR i = 1 TO 7
  LINE INPUT #1, a$
NEXT

LINE INPUT #1, a$
a = VAL(MID$(a$, 3, 9))
b = VAL(MID$(a$, 14, 9))
c = VAL(MID$(a$, 25, 9))
alfa = VAL(MID$(a$, 35, 10))
```



```

beta = VAL(MID$(a$, 46, 10))
gamma = VAL(MID$(a$, 57, 10))
'PRINT
'PRINT a; b; c; alfa; beta; gamma; vol
'PRINT

CALL atom(nat, simb$, carga())

FOR i = 1 TO 2
  carga(i) = .5 * (ocup(i) * carga(i) + ocup(i + 2) * carga(i + 2))
  ocup(i) = 2!
  'PRINT i, carga(i), ocup(i)
NEXT i

FOR i = 3 TO 6
  x(i) = x(i + 2)
  y(i) = y(i + 2)
  z(i) = z(i + 2)
  carga(i) = .5 * (carga(i + 2) * ocup(i + 2) + carga(i + 6) * ocup(i +
6))
  ocup(i) = 2!
  simbo$(i) = simbo$(i + 2)
  simb$(i) = simb$(i + 2)
NEXT

nat = nat - 6

PRINT " Nat = "; nat

FOR i = 7 TO nat
  x(i) = x(i + 6)
  y(i) = y(i + 6)
  z(i) = z(i + 6)
  carga(i) = carga(i + 6)
  ocup(i) = ocup(i + 6)
  simbo$(i) = simbo$(i + 6)
  simb$(i) = simb$(i + 6)
NEXT
PRINT
PRINT " CELL"; a; b; c; alfa; beta; gamma
'PRINT #2, " CELL"; a; b; c; alfa; beta; gamma
'PRINT #2,
PRINT
PRINT " i carga x y z ocup"
PRINT " *****"
FOR i = 1 TO nat
  PRINT USING " ## ##.### ##.### ##.#### ##.#### ##.####"; i,
carga(i); x(i); y(i); z(i); ocup(i)
NEXT

OPEN "5cap.ref" FOR INPUT AS #3

FOR i = 1 TO nat
  LINE INPUT #3, a$
  LINE INPUT #3, b$
  simb$(i) = MID$(a$, 6, 2): simbo$(i) = UCASE$(simb$(i))

```

```

    xr(i) = VAL(MID$(a$, 13, 7))
    yr(i) = VAL(MID$(a$, 22, 7))
    zr(i) = VAL(MID$(a$, 31, 7))
    'PRINT simbo$(i); xr(i); yr(i); zr(i)
NEXT

CLS

dipox = 0!
dipoy = 0!
dipoz = 0!
facx = 16000! / b / c
facy = 16000! / c / a
facz = 16000! / a / b
PRINT
PRINT " Atomo      dx/a      dPx      dz/c      dPz "
PRINT "*****"
PRINT
PRINT #2,
PRINT #2, " Atomo      dx/a      dPx      dz/c      dPz "
PRINT #2, "*****"
PRINT #2,

FOR i = 1 TO nat
    dx(i) = x(i) - xr(i)
    dy(i) = y(i) - yr(i)
    dz(i) = z(i) - zr(i)
    rx = dx(i) * carga(i) * ocup(i)
    ry = dy(i) * carga(i) * ocup(i)
    rz = dz(i) * carga(i) * ocup(i)
    dipox = dipox + rx
    dipoy = dipoy + ry
    dipoz = dipoz + rz
    'PRINT " Atomo: "; simbo$(i); " --> dp/dV = "; rx; ry; rz
    IF rx <> 0! OR ry <> 0! OR rz <> 0! THEN
        PRINT USING " \ \###.#### \###.#### \###.#### \###.####";
simbo$(i); dx(i); rx * facx; dz(i); rz * facz
        PRINT #2, USING " \ \ ###.#### \###.#### \###.#### \###.####";
simbo$(i); dx(i); rx * facx; dz(i); rz * facz
    END IF
NEXT

dipox = dipox * 16000! / b / c
dipoy = dipoy * 16000! / c / a
dipoz = dipoz * 16000! / a / b

PRINT
PRINT USING " DIPOLO TOTAL EJE X = #####.#### mC/m^2"; dipox
PRINT
PRINT USING " DIPOLO TOTAL EJE Z = #####.#### mC/m^2"; dipoz
PRINT #2,
PRINT #2, USING " DIPOLO TOTAL      #####.####      #####.####
mC/m^2"; dipox; dipoz

CLOSE #1
CLOSE #2

```

```

CLOSE #3

END

SUB atom (nat, simb$, carga())
FOR i = 1 TO nat
  SELECT CASE simb$(i)
    CASE "BA"
      'za(i) = 56
      carga(i) = 2
    CASE "BI"
      'za(i) = 83
      carga(i) = 3
    CASE "TI"
      'za(i) = 22
      carga(i) = 4
    CASE "O "
      'za(i) = 8
      carga(i) = -2
  END SELECT
  'PRINT simb$(i), za(i), carga(i)
NEXT
END SUB

SUB rgnr (spgr$, sp, perm)
SELECT CASE spgr$
  CASE "F 2 m m"
    sp = 42
    perm = 1
  CASE "F m m 2"
    sp = 42
    perm = 0
END SELECT
END SUB

SUB xz (nat, x(), z(), temp())
FOR i = 1 TO nat
  temp(i) = x(i)
  x(i) = z(i)
  z(i) = temp(i)
  'PRINT x(i), z(i)
NEXT
END SUB

```