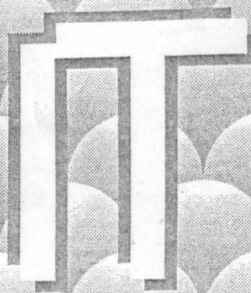


PMM/T - 37/97  
IT/T - 17/97



INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES

# ESTUDIO DEL COMPUESTO $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ Y SUS DERIVADOS SUSTITUCIONALES CON La ( $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ )

Lesbia Isabel Rodríguez Esquivel

Con el auspicio del  
PROYECTO MULTINACIONAL DE MATERIALES OEA-CNEA  
Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA " PROF. JORGE A. SABATO"**

**ESTUDIO DEL COMPUESTO  $\text{Bi}_2\text{Ba Nb}_2\text{O}_9$  Y SUS DERIVADOS  
SUSTITUCIONALES CON La (  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  )**

**POR LIC. LESBIA ISABEL RODRIGUEZ ESQUIVEL**

**DIRECTORES**

**LIC . A. GABRIELA LEYVA  
DR . DANIEL VEGA**

**( \* ) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales.**

**República Argentina**

**1997**

*A mi querida hija  
Katherine Lucia*

|                          |                                                                                                 |    |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.5                    | REFINAMIENTO POR EL METODO DE REITVELD DE LA<br>FAMILIA $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ .  | 25 |
| CAPITULO IV: RESULTADOS. |                                                                                                 |    |
| IV.1                     | CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.                                                                | 43 |
| IV.2                     | CARACTERIZACION POR DIFACCION DE RAYOS -X.                                                      |    |
|                          | a) Compuesto puro.                                                                              | 47 |
|                          | b) Derivados sustitucionales $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}(\text{La})_x\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ | 48 |
| IV.3                     | PARAMETROS DE RED.                                                                              | 50 |
| IV.4                     | MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y EDAX                                                       | 52 |
| IV.5                     | MICROSONDA ELECTRONICA.                                                                         | 55 |
| IV.6                     | METODO DE RIETVELD.                                                                             | 65 |
| IV.7                     | ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS                                                              | 76 |
|                          | CONCLUSIONES                                                                                    | 79 |
|                          | APENDICE I                                                                                      | 81 |
|                          | APENDICE II                                                                                     | 83 |
|                          | APENDICE III                                                                                    | 86 |
|                          | REFERENCIAS                                                                                     | 87 |



## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el ámbito de concentración de La correspondiente a la solución sólida  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}\text{LaNb}_2\text{O}_9$ .

Se estudiaron las condiciones de síntesis adecuadas para la obtención del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  con alto grado de pureza.

Se sintetizaron y analizaron por difracción de Rayos X de polvo, EDAX y microsonda electrónica muestras con contenido de La entre 0 y 100%.

Los resultados obtenidos nos permiten informar que existe solución sólida para concentraciones de La hasta aproximadamente 20%, a partir de esa concentración las muestras resultan una multifase en la que predominan los compuestos  $\text{LaNbO}_4$  y  $(\text{Bi,Me})_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  donde Me puede ser Bi, Ba o La indistintamente con distintas proporciones relativas.

Utilizando el método de Rietveld se confirmó el rango de la solución sólida hasta 20% de La. En dichas muestras aparecen dos formas cristalinas, la mayoritaria resultó ser ortorrómbica y la minoritaria tetragonal.

La forma cristalina ortorrómbica se ajustó con un grupo espacial  $A2_1$  am a valores de índice de acuerdo cercano a  $R = 11\%$ . Este grupo espacial permite la aparición de momentos dipolares a lo largo del eje cristalográfico  $a$ , los desplazamientos atómicos observados prueban fuertes indicios de posibles momentos dipolares en dicha dirección.

Se propone un estudio de ferroelectricidad en función de la concentración de La y un análisis por el método de Rietveld utilizando radiación sincrotrónica en modo resonante para hallar la posición del La y el contenido real en la misma.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Proyecto Multinacional de Materiales, de la Organización de los Estados Americanos - Comisión Nacional de Energía Atómica (OEA-CNEA).

Un agradecimiento especial a la Lic. Ana Gabriela Leiva y al Dr. Daniel Vega por la dirección de este trabajo, por el invalorable apoyo humano, científico y técnico que me brindaron, por su gran paciencia y constante disposición para transmitir conocimiento y a mis amigos del grupo de Materia Condensada, U.A. Física, C.N.E.A por su apoyo colaboración y ayuda oportuna.

No podría olvidar a mis amigos de la secretaria del Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato" Dra. Alicia Sarce, Lic. Luis Quezada, Sra. Lidia Montes de Novoa, Sra. Edith Laiker, Sr. Julio Paz por el cariño y calidez que me brindaron durante todo el curso de esta maestría.

Al personal docente del Instituto de Tecnología "Prof Jorge A. Sabato" de la Universidad Nacional de Gral. San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica(Argentina), por sus enseñanzas y apoyo brindado.

A todos gracias.

---

## CAPITULO I - INTRODUCCION

---

Las llamadas fases de Aurivillius son óxidos mixtos primeramente descriptos por Bengt Aurivillius en 1949(1). Esta extensa familia de compuestos que presentan propiedades ferroeléctricas fue de considerable interés durante los años 60 y principios de los 70. Investigaciones más recientes fueron motivadas por la relación estructural de estas fases con los compuestos superconductores de alta temperatura crítica que contienen bismuto y talio.

La característica distintiva de estos compuestos es la existencia en su estructura de capas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ; ya en la década del 40 se conocían oxihaluros de Bi en los que capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  se alternan con capas de iones halógenos.

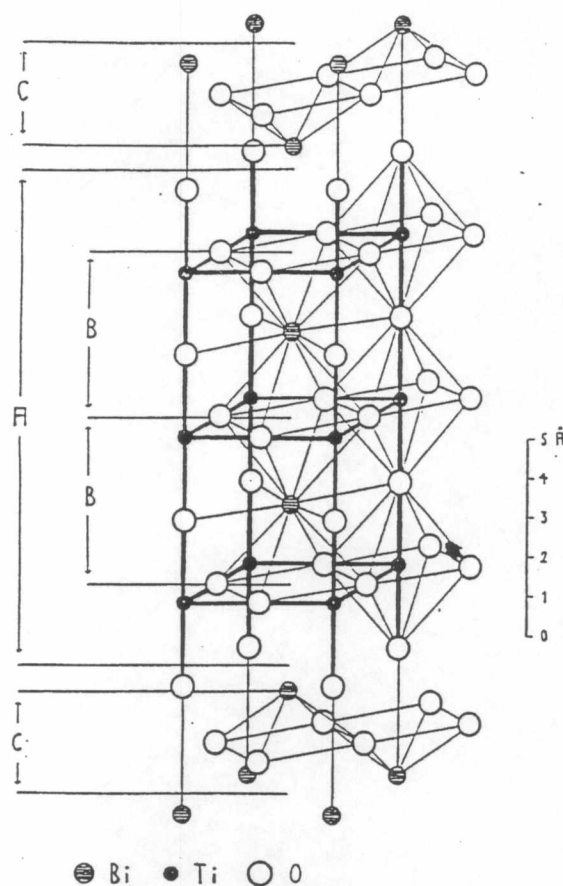
Bengt Aurivillius informó en 1949 (1) la existencia de este tipo de estructuras en compuestos del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  en particular para la fórmula  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

El análisis estructural de este compuesto, suponiendo distintos grupos espaciales que justifiquen las medidas realizadas por difracción de cristal único, le permitió concluir que se trataba de una estructura en que unidades de tipo perovskita ( $\text{BiTiO}_3$ ) se intercalan con planos  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .

La estructura tipo perovskita fue encontrada primeramente en el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , es un ordenamiento en que un átomo de Ti ocupa el centro de un cubo, los oxígenos se encuentran en el centro de las caras, los iones de Ca en las esquinas del cubo. A través de los años se ha descubierto que muy pocos óxidos ( $\text{ABO}_3$ ) tipo perovskitas tienen la estructura cúbica simple a temperatura ambiente, pero muchos asumen esta estructura ideal a altas temperaturas. En estas estructuras el catión A está coordinado con doce oxígenos y el catión B con seis. Generalmente el catión A es de mayor tamaño que el B. El estado de oxidación de los mismos puede ser variable de modo de cumplir la electroneutralidad, en tal sentido pueden encontrarse:  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}_x\text{BO}_{3-x}$ ,  $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_{1-x})\text{O}_3$ .

Los elementos que ocupan el sitio A son, entre otros, Bi, Ba, Sr, Pb, K, Ca, Na y algunos iones de tierras raras como el La, en tanto que el sitio B acepta Ti, Nb, Ta, Fe, W, Mo e iones de Ga. (2,3)

En la figura I.1 se esquematiza la estructura informada por Aurivillius para el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , donde se observan tres unidades perovskitas entre capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .



**Figura I.1:** Media celda unidad de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (desde  $z=0,25$  hasta  $z=0,75$ ). A señala la capa perovskita, C la capa  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y B la celda unidad de la perovskita  $\text{BiTiO}_3$ .

La fórmula general que identifica estos compuestos se puede escribir como:  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  donde  $n$  indica el número de unidades perovskita intercaladas entre capas de Bi-O, A es una combinación de iones adecuados con coordinación dodecaédrica y B una combinación de iones con coordinación octaédrica.

En general estos compuestos se describen con una celda tetragonal donde las capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  y las de perovskitas son perpendiculares al eje cristalográfico  $c$ , el elemento estructural común de estos compuestos son las capas de pirámides cuadradas de  $\text{BiO}_4$  que comparten sus lados de la base, esto explica que los mismos tengan aproximadamente la misma dimensión del eje  $a$  (3) y la magnitud de  $c$  es proporcional al número de perovskitas entre capas. Esto permite corroborar la estructura propuesta como por ejemplo en el estudio del compuesto  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (3) en que se comparó la dimensión del eje  $c$  medido

con el calculado teniendo en cuenta los compuestos previamente estudiados:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n = 3$ ) y  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $n = 2$ ) en los que la diferencia en la longitud del parámetro  $c$  se corresponde con la dimensión de una unidad de perovskita.

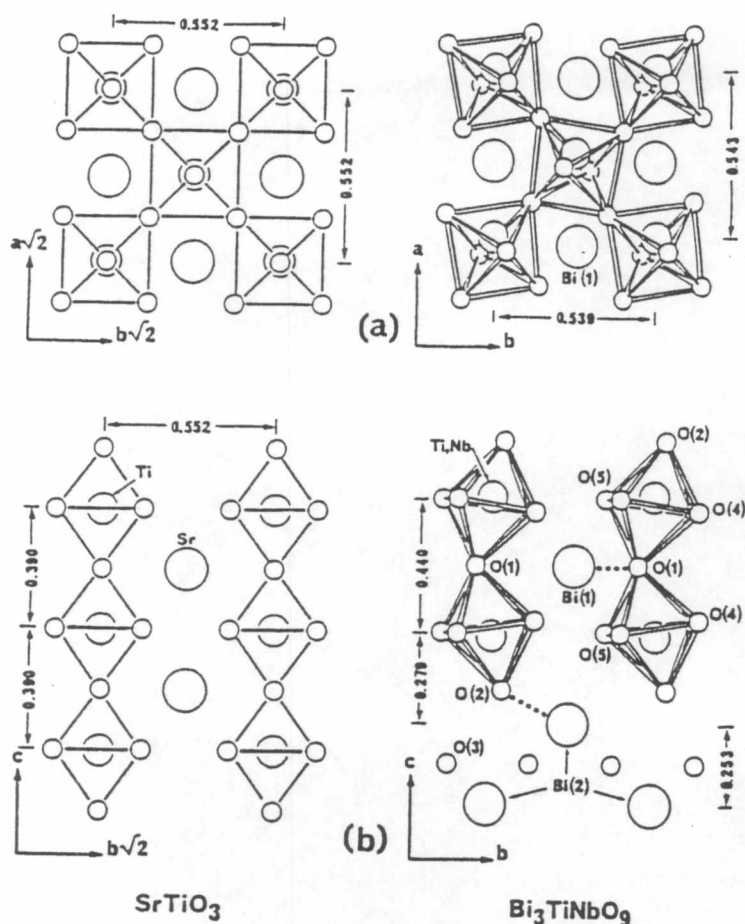
La aparición de propiedades de importancia tecnológica en estos compuestos como la ferroelectricidad, motivó que continuaran los estudios en forma intensiva. Una serie de compuestos con  $n = 2, 3, 4$  y  $5$  fueron sintetizados por reacción en estado sólido a partir de óxidos y carbonatos, para  $B = \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  y  $A =$  metales monovalentes  $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cu}, \text{Ag}$  y  $\text{Tl}$ , divalentes  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$  y  $\text{Pb}$ , trivalente  $\text{Bi}$  y tetravalente  $\text{Th}$ , aunque algunos de ellos no pudieron obtenerse monofásicos (4). Se considera que una estructura pseudotetragonal está en buen acuerdo con los datos observados de difracción en polvo, aunque no se puede ajustar exactamente para todos los casos, en particular para  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  y  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

En este estudio se plantea que la verdadera estructura para estos compuestos a temperatura ambiente sería probablemente ortorrómbica pasando a tetragonal a la temperatura de Curie (Apéndice I)

La deformación de estas estructuras respecto de la estructura tetragonal de alta simetría es una consecuencia directa del comportamiento anisotrópico del ión  $\text{Bi}^{3+}$ , debido a su par de electrones no ligados (5,6). El análisis de la estructura del compuesto  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  (6) determina que se pueden observar dos clases de movimientos atómicos que disminuyen la simetría de la celda (fig. I.2.a):

- 1.- Los átomos de  $\text{Nb}, \text{Ti}$  se desplazan según el eje  $a$  del centro del octaedro y el octaedro rota respecto del eje  $c$ . De esto resulta una disminución en el valor de los parámetros  $a$  y  $b$  y una leve distorsión ortorrómbica ( $b < a$ )
- 2.- Existen movimientos paralelos al eje  $a$ . Debido a la unión corta  $\text{Bi}(1)\text{-O}(1)$  (fig. I.2.b) rota el octaedro  $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6$  alrededor de  $a$  y se deforma de modo tal de provocar un aumento en el parámetro  $c$ .

En conclusión, en este caso, las distorsiones causadas por la asimetría del ión  $\text{Bi}^{3+}$  da por resultado un aumento del parámetro  $c$  y una disminución en  $a$  y  $b$ , junto con una distorsión ortorrómbica, estructura de menor simetría que la idealmente planteada.



*Figura 1.2: Comparación de la estructura de capas perovskita distorsionadas de  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  con una estructura cúbica ideal de  $\text{SrTiO}_3$ .*

La influencia estereoquímica del par de electrones no ligados del ión  $\text{Bi}^{3+}$  también fue estudiada en el caso del compuesto  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (7,8) en el que se tienen capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  entre capas de  $\text{WO}_4$ . La deformación que introduce la repulsión de electrones no ligados de los Bi que pertenecen a capas vecinas genera un polimorfismo en esta estructura tal que a baja temperatura tiene una estructura ortorrómbica, a temperatura intermedia otra distinta también ortorrómbica y a alta temperatura se observa una estructura monoclinica.

El par de electrones no ligados estereoquímicamente activo juega un rol importante en las estructuras en que  $n = 1$  ya que su volumen es similar al que ocupa el ión  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{F}^-$  (el radio de la esfera de influencia de este par de electrones es de  $1,30\text{\AA}$  independientemente del catión al que pertenezca). Esto se pone de manifiesto si el Bi se sustituye por otro elemento que no tenga este par de electrones, por ejemplo lantánidos, en ese caso se obtiene un tipo de estructura distinto, lo que demuestra el carácter dominante de este par de electrones (9). En estructuras con número mayor de perovskitas entre capas de Bi-O, como en el caso del compuesto  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , los electrones no ligados están separados por alrededor de  $10\text{\AA}$  y

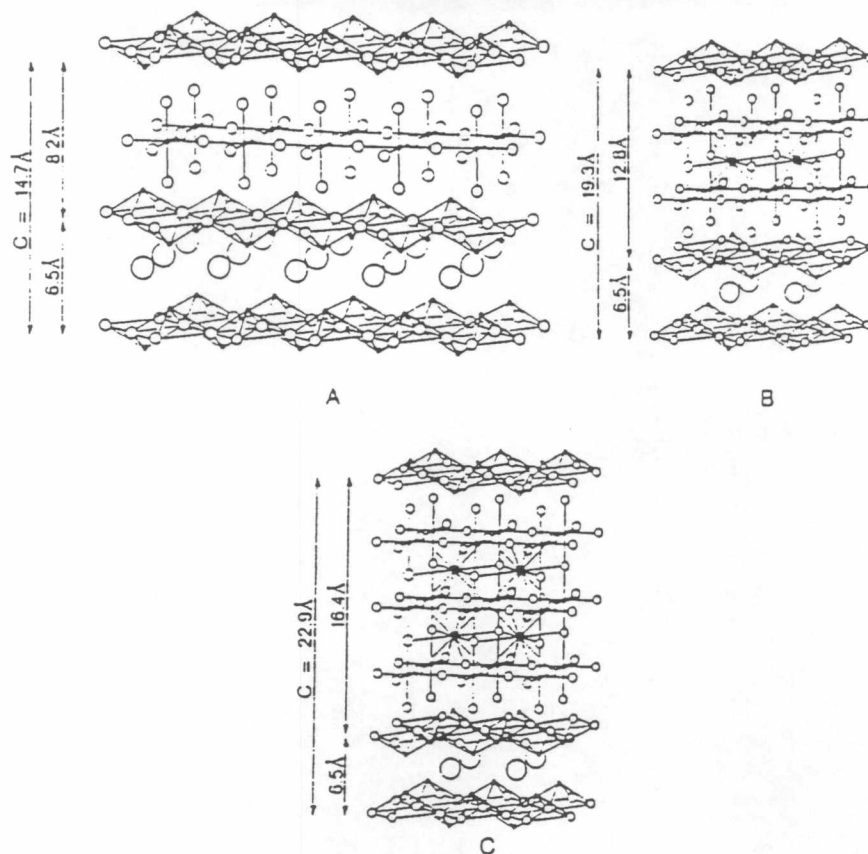
apantallados por la capa perovskítica por lo tanto no existe la repulsión citada, no obstante el carácter anisotrópico del ión Bi generalmente se manifiesta en la estructura.

Por otra parte es sabido que los cationes que ocupan los sitios A y B de la capa perovskita pueden ser sustituidos parcialmente, por ejemplo en el compuesto  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (10) se encuentra interdifusión de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  entre los sitios catiónicos de la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  y en el sitio A de la capa de perovskita, esto se debe a la similitud del tamaño de ambos cationes y de sus configuraciones electrónicas. Ha sido estudiada la influencia que tienen los sustituyentes en las propiedades del compuesto  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  según se sustituya el sitio A o B de la capa perovskita (11). Los sustituyentes estudiados son Na por Ca y Ti por Bi, se observa solución sólida en todo el rango de concentraciones para el Na y sólo un 8% de los átomos de Nb puede ser sustituido por Ti. Este estudio permite comprobar que los efectos de los sustituyentes sobre las propiedades del compuesto no son equivalentes, dependen del sitio dopado y de las características del dopante.

El efecto de la sustitución de oxígeno por halógenos (Cl, F) también fue estudiado. El estudio de la estructura por difracción de rayos X del compuesto  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  (12) [y sus isomorfos  $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ ,  $\text{Bi}_2(\text{O},\text{F})_2\text{Nb}(\text{O},\text{F})_4$ ] no permitió precisar la ubicación del flúor que sustituye al oxígeno, se lo supone tanto en la capa perovskita  $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_4$ , como en la capa  $\text{Bi}_2(\text{O},\text{F})_2$ . Esto se debe a que O y F no pueden ser distinguidos a partir de datos de difracción de rayos X, o a partir de consideraciones cristalográficas debido a la similitud tanto de su radio como de su poder de dispersión. Un trabajo posterior (13) mediante cálculos de estructura de bandas en este compuesto, arriba a la conclusión que la introducción de F en la estructura permite la estabilización de la misma lo que da por resultado la obtención del compuesto puro. Además establece que los átomos de F se encuentran en la posición apical del octaedro distorsionado Nb-O<sub>6</sub> y que se crean vacancias de oxígeno en la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ .

La sustitución de oxígeno por cloro en el compuesto  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  (14) mostró la aparición de una nueva estructura donde hay una capa tipo sillenita  $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Cl}]^{1+}$  por cada media celda de la fase de Aurivillius. La nueva celda unidad está orientada perpendicular al eje c y tiene la secuencia  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{NbO}_4)(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{Cl})$ , debido a esta sustitución se observa una distorsión en los octaedros  $(\text{NbO}_4)$ , en la figura I.3 se muestran las estructuras idealizadas para n=1, 2 y 3.





**Figura I.3:** Estructuras ideales de un sistema mixto: A para  $n=1$ , B  $n=2$ , C  $n=3$ .

Estas fases presentan una gran variedad de relaciones estequiométricas y por lo tanto diversidad de estructuras.

También se conoce la posibilidad de dopar el sitio de Bi en la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Ejemplo de ello es el estudio del compuesto  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{SrNb}_2\text{O}_y$  donde  $0 < x < 2$  (15) en que los autores observan que existe solución sólida en todo el rango de concentraciones, ya que los parámetros de red muestran una variación continua en función del incremento de la concentración de Pb, se observa un cambio de simetría de ortorrómbico a monoclinico. La diferencia de carga por la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Pb}^{2+}$  estaría compensada, probablemente, por la aparición de vacancias de oxígeno en la estructura.

Otro ejemplo de este tipo de sustituciones es la sustitución por La en el compuesto  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$  (16). Se observa la existencia de solución sólida para  $0 < x < 0.4$  y la aparición de una nueva fase también en capas en el rango 0.4 - 1.0. Por análisis de los espectros Raman se deduce que la estructura de la nueva fase consiste en capas de  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_2$  y de tetraedros  $\text{WO}_4$  que no tienen oxígenos en común en lugar de los octaedros  $\text{WO}_6$  asociados al compuesto no dopado. La explicación de este cambio de estructura puede asociarse al



hecho que el La no posee el par de electrones no ligados. Para otros lantánidos se da el mismo cambio de estructura aunque desde valores más bajos que  $x = 0.4$ .(17)

Mediante la técnica de EXAFS (18) aplicada al estudio estructural del compuesto  $Ba_{1-x}Sr_xBi_2Nb_2O_9$  se ha observado que existe un cambio en las distancias Bi-Bi debido a la inclinación de las pirámides cuadradas de dicha capa causada por el distinto volumen que ocupan el Sr y el Ba, del mismo modo ocurre una inclinación y distorsión en la unidad perovskita.

Las sustituciones son posibles siempre que no deformen tanto la estructura como para que deje de ser estable. Estudios sobre sustituciones en perovskitas permitieron arribar a valores de factores de tolerancia (t) entre los radios de los átomos A, B y O que forman la estructura  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , sólo teniendo en cuenta los factores geométricos, tal que:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

En perovskitas este factor puede variar entre 0,77 y 0,99 (4). Estos valores pueden diferir si se trata de cationes de distinto estado de oxidación.

En los compuestos tipo fases de Aurivillius el rango de estos valores decrece a medida que aumenta el número de unidades de perovskitas entre capas de Bi-O ya que todas las capas tienen que conformar la misma dimensión lateral (6), de modo que se encuentra:

| n | t           |
|---|-------------|
| 2 | 0.81 - 0.93 |
| 4 | 0.85 - 0.89 |
| 5 | 0.86 - 0.87 |

La imposibilidad de sintetizar compuestos puros con diversidad de sustituyentes o gran número de capas tipo perovskita entre capas de Bi-O se explica teniendo en cuenta estos factores geométricos, las constantes de red y las energías de deformación.(19)

Como se puede deducir de lo expuesto una parte esencial de la ciencia de materiales se basa en el análisis estructural y en el estudio de las implicancias que la estructura tiene en las propiedades de los materiales. En función de este conocimiento sería factible diseñar materiales con propiedades dadas.

En el caso de la estructura perovskita se sabe que hay sólo tres grados de libertad:

- a) desplazamiento de los cationes A y B del centro de sus poliedros de coordinación,
- b) distorsión del poliedro aniónico que coordina los iones A y B.
- c) rotación del octaedro  $\text{BO}_6$  respecto de uno, dos o tres ejes.

El primero es el más importante para la existencia de ferroelectricidad, ya que a la separación de centros de carga positivo y negativo le corresponde un momento eléctrico dipolar (20). Por lo tanto haciendo uso de cálculos cuantitativos de desplazamientos catiónicos, distorsiones de los poliedros de coordinación y de la rotación de los octaedros juntamente con datos de radios iónicos standard podrían predecirse nuevos compuestos con propiedades ferroeléctricas.

Refinamientos recientes de las estructuras cristalinas de los compuestos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (21) difieren substancialmente de los refinamientos reportados previamente. De ellos se deduce que la principal causa de la ferroelectricidad en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  es el desplazamiento según el eje  $a$  del átomo de Bi que ocupa el sitio A de la perovskita con respecto a la cadena de octaedros unidos por el vértice de  $\text{TiO}_6$ , y no el hecho que los átomos que ocupan el sitio B en la perovskita se desplacen hacia un borde del octaedro, ya que el dopaje por cationes divalentes en el sitio de Bi modifican fuertemente el comportamiento ferroeléctrico.

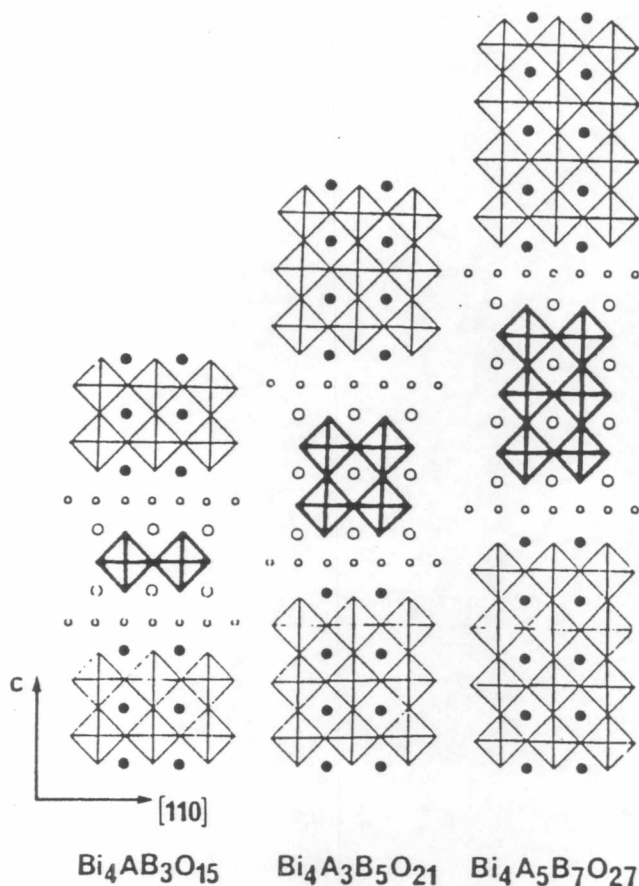
Mediante métodos más exactos que los anteriormente usados puede distinguirse entre la estructura correcta y aquella que es un falso mínimo en el proceso de refinamiento, por lo tanto concluyen que el origen de la ferroelectricidad fue incorrectamente explicado en los trabajos anteriores y que muchos datos merecen, por lo tanto, ser reelaborados.

Teóricamente podrían sintetizarse fases de Aurivillius con tantas unidades perovskitas entre planos Bi-O como se deseen, siempre que se respeten los condicionamientos geométricos de empaquetamiento iónico en la capa perovskita y que se de una correlación adecuada con las dimensiones laterales entre la capa perovskítica y la capa Bi-O. Sin embargo el resultado de las investigaciones demuestran que fases con  $m > 5$  son muy difíciles de sintetizar (6). Ocurre frecuentemente un intercrecimiento ordenado de

estructuras con distinto número de capas perovskita, dando una nueva familia de compuestos con capas mixtas, tal que su fórmula general es:

$$(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}) + (\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m'-1}\text{B}_{m'}\text{O}_{3m'+1})$$

Las estructuras ideales de los primeros tres miembros de esta nueva serie se muestra en la figura I.4.



*Figura I.4: Ilustración esquemática de los primeros tres miembros de un serie de estructuras mixtas en capas con fórmula general  $\text{Bi}_4\text{A}_{2n-1}\text{B}_{2n+1}\text{O}_{6n+9}$ .*

Varios de estos intercrecidos ordenados sintetizados como fases puras se enumeran en la tabla .

| Intercrecido | Compuesto                                                                                     |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| n=1 (1+2)    | $\text{B}_5\text{TiNbWO}_{15}$<br>$\text{Bi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$                       |
| n=2 (2+3)    | $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$<br>$\text{Bi}_6\text{SrTi}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ |
| n=3 (3+4)    | $\text{Bi}_8\text{SrTi}_7\text{O}_{27}$<br>$\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{CrO}_{27}$            |

Últimamente una amplia variedad de óxidos tipo fase de Aurivillius y fases relacionadas están siendo estudiados debido a que algunos de ellos presentan fases deficientes en oxígeno que son conductores iónicos por ión oxígeno de alta conductividad (22-26). La conductividad iónica en estos compuestos ocurre vía un mecanismo de “hopping” donde iones  $\text{O}^{2-}$  saltan de un lugar ocupado a una vacancia. Estas pueden producirse por sustituciones con cationes y a concentraciones adecuadas.

Los requerimientos tecnológicos de dispositivos con alta conductividad iónica y baja conductividad eléctrica que operen a temperaturas moderadas, unos cientos de grados centígrados ha hecho que se intensifiquen estos estudios, en particular dado que otros usos potenciales de estos conductores iónicos serían como sensores de oxígeno o catalizadores de oxidación (27,28)

Por todo lo expuesto y ya que no esta adecuadamente explicitada la estructura del  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  es de interés el estudio de este compuesto y sus derivados sustitucionales con La.

---

## **CAPITULO II - FUNDAMENTACION TEÓRICA**

---

En este capítulo se presenta brevemente algunos de los aspectos teóricos necesarios para la comprensión del presente trabajo.

### **II.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO**

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite medir pequeñas variaciones que se producen en la masa de las muestras, tanto orgánicas como inorgánicas, por efecto de la temperatura.

Se dispone de un equipo Mettler TG 50 que consiste en una termobalanza, formada por una microbalanza y un horno en su base, controlado por una unidad de control y evaluación, un procesador (TC 10 A). Se pueden analizar descomposiciones térmicas y deshidrataciones a temperaturas máximas de 1000°C en distintas atmósferas, con muy alta sensibilidad.

Durante el análisis de una muestra, tiene lugar una reacción química asociada con un intercambio de calor y materia con el entorno, ya sea la pérdida de moléculas de agua de un compuesto hidratado (deshidratación) o la descomposición de parte de la molécula con desprendimiento de productos gaseosos. Por otro lado también tienen lugar procesos físicos tales como adsorción, desorción o evaporación de componentes volátiles de la muestra. En todos los casos para obtener buenos resultados es muy importante la preparación de la muestra. Se requieren pocos miligramos del material perfectamente homogeneizado, en el caso de mezclas inhomogéneas es necesario hacer un muestreo adecuado o sea analizar distintas muestras pequeñas para obtener información sobre la homogeneidad del sistema. En general es suficiente 10 mg del material bien molido para incrementar el área superficial y aumentar la superficie de contacto con el crisol.

Se emplean generalmente crisoles de alúmina ya que son completamente inertes a la mayoría de los materiales. Para mejorar la uniformidad de la temperatura, en caso de que ésta sea muy alta, se pueden emplear crisoles de Pt, pero es necesario tener en cuenta el efecto catalítico del Pt sobre las reacciones en estudio.

## II.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y el análisis de toda clase de muestras ( metales, cerámicos, semiconductores, materiales biológicos y geológicos, etc.) proporcionando imágenes claras y definidas de su superficie con gran profundidad de campo: pueden obtenerse imágenes en foco de todos los puntos de una superficie irregular, como por ejemplo ,una superficie de fractura o tamaño de partícula y microestructura de granos de polvo.

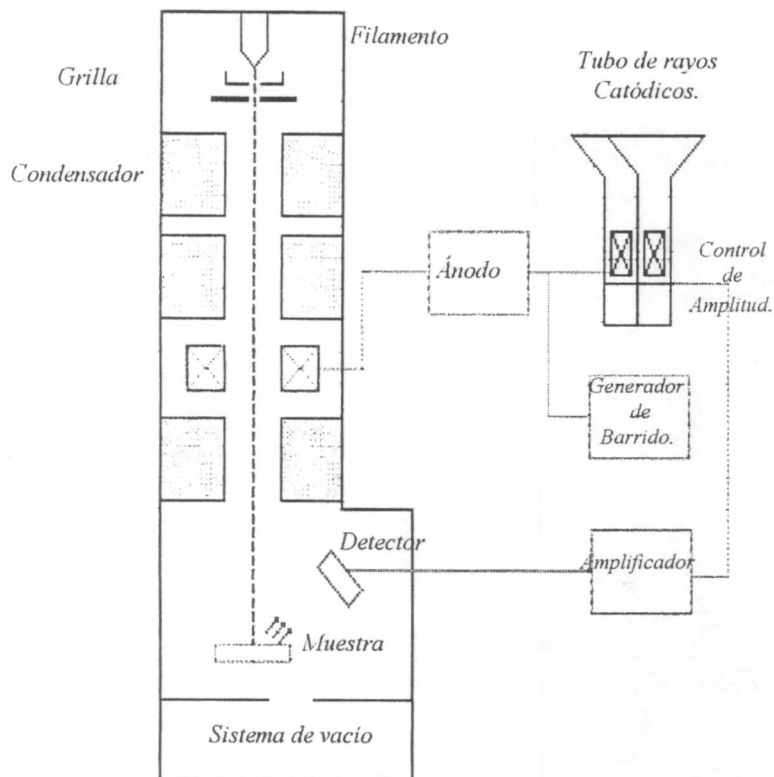
Las componentes principales de dicho microscopio son ( fig. II.2.1):

- 1) Un filamento que funciona como fuente de electrones .
- 2)Un dispositivo para enfocar un pequeño haz de electrones desde la fuente hasta la muestra, formado por lentes condensadoras.
- 3) Bobinas deflectoras, que permiten que el haz barra la superficie de la muestra.
- 4)Un sistema para detectar la respuesta de la muestra.
- 5) Una pantalla para visualizar la respuesta.

Una breve descripción del funcionamiento de un microscopio electrónico es la siguiente:

El filamento emite electrones. Estos electrones son acelerados por un potencial de aproximadamente 25 KV. Las lentes condensadoras hacen converger el haz sobre la superficie de la muestra, la cual puede ser barrida gracias a las bobinas deflectoras.

Un detector recibe los productos de la interacción entre los electrones y la muestra (que pueden ser electrones secundarios, rayos -X, etc.), (Fig. II.2.2)los cuales son enviados a un tubo de rayos catódicos de alta resolución para su registro fotográfico, a la vez que son visualizados a través de una pantalla de televisión.

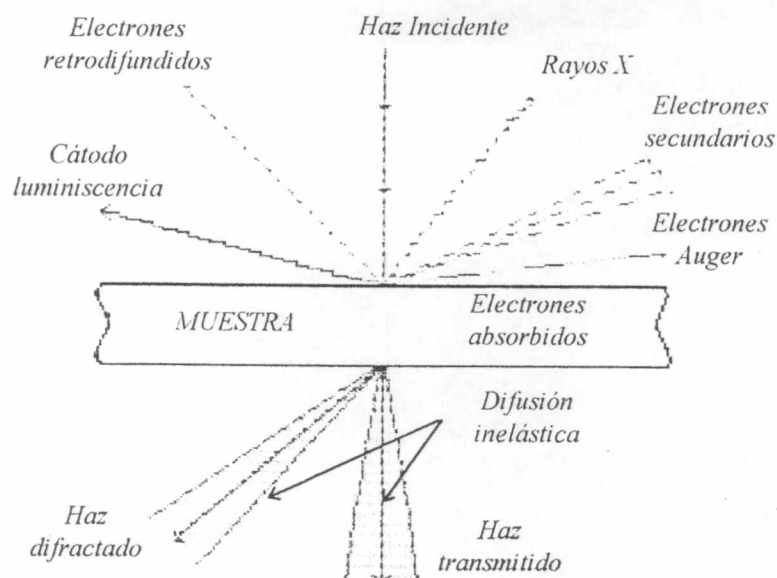


**Figura II.2.1 .** Esquema del microscopio electrónico de barrido.

Las muestras a observar se colocan en un portamuestra, se metalizan con una capa de grafito u oro para mejorar su conductividad y se colocan dentro de una cámara donde se hace vacío.

El rango de aumentos disponibles se extiende desde 12X hasta 8000X.





**Figura II.2.2.** Señales emitidas por una muestra cuando se incide con un haz de electrones

### II . 3. MICROANÁLISIS DISPERSIVO EN ENERGÍAS (EDAX)

Uno de los efectos que se producen al incidir un haz de electrones de alta energía (10 a 50 KeV) sobre la superficie de una muestra, es la transferencia parcial de su energía a los átomos del material, arrancando electrones de las distintas órbitas.

Las vacancias electrónicas que se crean, son inmediatamente llenadas por algún electrón de órbitas superiores y de la diferencia de energías entre ambos niveles es radiada en forma de fotones X. Dicha radiación es característica del átomo considerado, por lo cual, mediante su análisis, es posible identificar los elementos que constituyen la muestra.

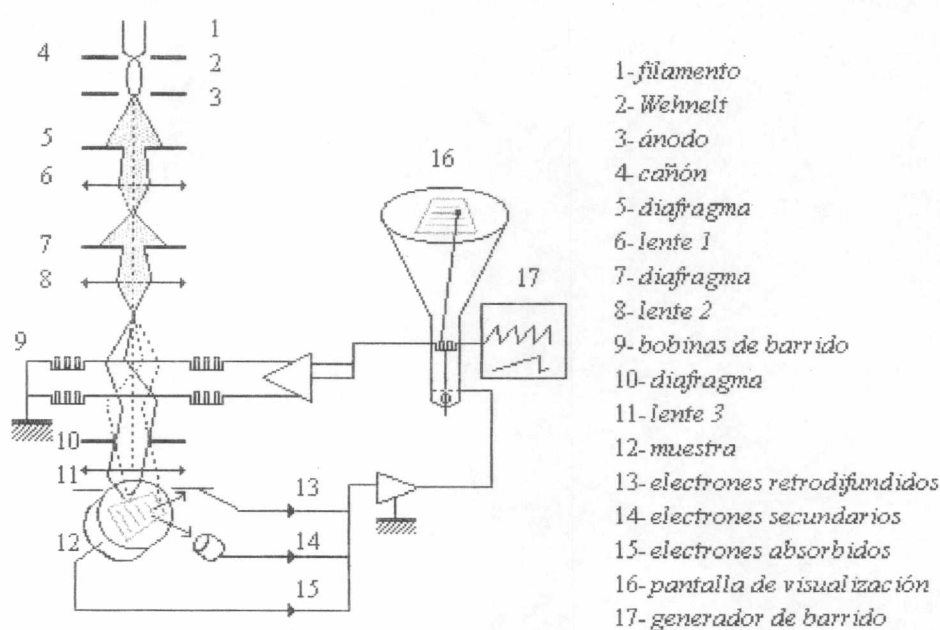
El sistema EDAX, identifica todos los elementos de la tabla periódica desde  $Z=11$  hasta  $Z=92$ . La mayor ventaja de este sistema, es la posibilidad de obtener, en forma rápida, el análisis de los elementos presentes en una zona muy pequeña ( volúmenes del material desde  $1\mu\text{m}^3$ ). Solo es necesario tener en cuenta que, en el caso de partículas muy pequeñas ( con  $r \leq 0.5 \mu\text{m}$  ) o concentraciones menor al 1 %, puede haber contribución de los elementos presentes en las zonas adyacentes.

## II.4. MICROSONDA ELECTRÓNICA

La Microsonda electrónica ha permitido avanzar considerablemente en el campo de la caracterización de materiales, permitiendo obtener información sobre composición química en volúmenes del orden de  $1\mu\text{m}^3$ .

La microsonda está constituida por una columna electrónica (cañón y sistema de lentes), una cámara portamuestras y un conjunto de detectores de señales, en condiciones de alto vacío (mejor que  $10^{-6}$  torr). (Fig II.4.1)

Un delgado haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial, establecida en el rango de 5 a 50 KV, es enfocado sobre la superficie de la muestra ( el diámetro de esta sonda electrónica puede ser reducido hasta aproximadamente 10 nm).



**Fig II.4.1.** Esquema del sistema electro-óptico de una microsonda electrónica.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia ( electrones secundarios y retrodifundidos, rayos-x característicos, fotones de varias energías, etc) (Ver fig II.3.2) suministran la información necesaria para la caracterización.

La gran profundidad de campo y alta resolución espacial de este equipo permite, a partir de la adquisición de imágenes electrónicas y de rayos X ( seguidas por un análisis de las mismas) obtener información sobre tamaño de partícula, granos y fases presentes.

Una muestra ideal en microanálisis debe presentar al haz electrónico una superficie plana y conductora, si la muestra es rugosa se introducirá un ángulo de emergencia incorrecto en el programa de corrección de datos.

La microsonda mide el porcentaje en peso de cada elemento, y una computadora calcula los porcentajes atómicos.

El objetivo del análisis cuantitativo consiste en obtener las concentraciones másicas,  $C_A$  de los elementos presentes, a partir del cociente  $I_A / I_{(A)}$  entre las medidas de intensidad emitida por la muestra y aquella emitida por un patrón, bajo las mismas condiciones experimentales. Esta relación de intensidades, generalmente notada como  $K_A$  (donde A es el elemento estudiado), es denominada como intensidad relativa, concentración en primera aproximación (cuando el patrón es el elemento puro).

La definición de concentración en primera aproximación surge del hecho que en un material constituido por elementos de  $n^\circ$  atómico medio o elevado, donde se utilizan para el análisis de rayos X de energía bastante elevada, las concentraciones aparentes  $K_A$  resultan una buena aproximación.

El método de correcciones ZAF es el método tradicionalmente utilizado en evaluaciones cuantitativas y consiste en tomar en cuenta, en forma independiente, los efectos de número atómico (Z), absorción (A) y emisión secundaria de fluorescencia (F) y transformar la concentración aparente  $K_i$  del elemento i en concentración másica  $C_i$ , luego el modelo de correcciones se define por una relación de la forma:

$$K_i = C_i \text{ ZAF } (C_A, \dots, C_i, \dots, C_N)$$

La composición de la muestra se alcanza a partir de un proceso iterativo que tiende a obtener al final del mismo las concentraciones aparentes medidas. Un análisis que cierra en un 100% en sus concentraciones no quiere decir que sea correcto. Un análisis que luego de iterar no cierra en un 100% debe ser sospechoso y por lo tanto no debe ser normalizado.

## II . 5. DIFRACCION DE RAYOS X

Los Rayos X son una radiación electromagnética cuyo rango de energía se encuentra aproximadamente entre 1 KeV y 1 MeV , es decir , entre los rayos ultravioleta y los rayos  $\gamma$

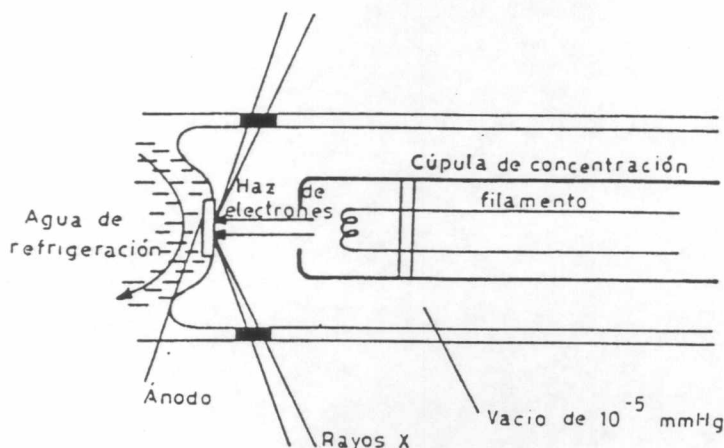
Sin embargo, el rango de utilidad en difracción de cristales es bastante más reducido, entre 4 y 60 KeV.

Como toda radiación electromagnética, los Rayos-X tienen una naturaleza dual, pueden ser interpretados como ondas ó fotones. En la difracción se manifiesta su naturaleza ondulatoria, mientras que la producción del espectro característico puede ser mejor interpretada en función de fotones.

Para producir rayos-X con propósitos de difracción es necesario un voltaje de algunas decenas de KV, suministradas entre un cátodo y un ánodo en vacío. Cuando por el filamento de tungsteno (cátodo) circula corriente, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío (del orden de  $10^{-5}$  mm de Hg ) por la gran diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. De esta manera los electrones ganan energía cinética y al golpear la lamina del metal (ánodo) se emiten rayos-X.

Aproximadamente el 98 % de la energía de los electrones se transforma en calor, lo cual obliga a la refrigeración del ánodo. Se utilizan comúnmente ánodos de Cu, Co, Fe, Cr, Mo, W, que además de emitir longitudes de onda adecuadas para experiencias de difracción tienen buena conducción térmica.

Los rayos-X salen a través de ventanas de Be , material muy poco absorbente.



*Figura II.5.1 Esquema de un tubo de rayos X.*

Hay muchas formas en las cuales se usa la difracción de rayos-X para estudiar materiales cristalinos, desde una sencilla identificación química de estructuras conocidas hasta la elucidación de nuevas estructuras a partir de estos resultados.

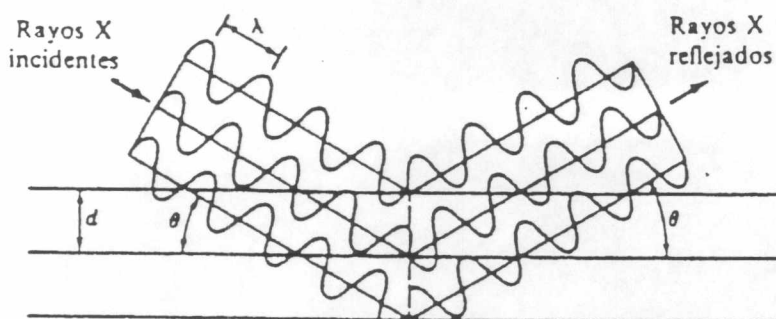
Puesto que las longitudes de ondas de los Rayos-X son comparables con las distancias entre planos de átomos de un sólido cristalino, se pueden observar efectos de difracción. ón.

Dos características fundamentales podemos rescatar de los haces difractados, su posición orientacional en el espacio y su intensidad. La primera es el resultado de las características geométricas que definen la red cristalina mientras que la segunda es debido a las posiciones que cada átomo ocupa dentro de la celda unitaria, o sea el motivo.

Para que la difracción ocurra, los haces de rayos-X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. Esto se denomina interferencia constructiva (ondas dispersadas en fase), fenómeno en el cual la diferencia de camino entre los haces de rayos-X adyacentes es algún número entero ( $n$ ) de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de radiación X. La relación que plantea esta condición es la ecuación de Bragg, que vincula aspectos geométricos de la red cristalina ( $d_{hkl}$ ) con la geometría espacial de los haces difractados ( $2\theta$ ).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

donde  $d_{hkl}$  es el espaciado entre los planos adyacentes del cristal y  $\theta$  es el ángulo de dispersión o comúnmente conocido como ángulo de Bragg.



*Figura II.5.2 Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.*

Tal como se mencionó anteriormente, la estructura cristalina está caracterizada por la existencia de un motivo asociado a cada punto de la red. Precisamente el arreglo de átomos dentro de la celda unitaria es responsable de cuán intensos sean cada uno de los haces difractados.

Para el cálculo de las intensidades de los haces difractados por un cristal, es necesario plantear la suma de las amplitudes dispersadas por cada átomo :

$$A_c(\vec{s}) = A_e \cdot \sum_j \sum_m f_m \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot \vec{s} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_m)}$$

donde  $A_e$  es la amplitud dispersada por un solo electrón,  $R_m$  representan las posiciones de los  $M$  átomos del motivo con origen en cada nodo  $j$  de posición  $r_j$  del cristal,  $s$  es un vector unitario que determina la dirección del haz dispersado y  $f_m$  es el factor de dispersión de cada átomo.

La estructura cristalina está constituida por un átomo o grupo de átomos alrededor de cada nodo de la red, de esta forma se observa que la ecuación anterior puede ser separada en dos partes, una suma sobre todos los nodos de la red cristalina ( $r_j$ ) y una segunda suma sobre los átomos del motivo ( $R_m$ ). La primera suma determina que los posibles vectores  $s$  de difracción están discretizados y pueden ser nombrados por un conjunto de tres índices  $hkl$  que se vinculan de manera muy sencilla con los índices de Miller. esta suma conduce a las relaciones de Laue o a su versión simplificada de la ley de Bragg. La segunda suma se denomina normalmente Factor de Estructura y determina la magnitud o intensidad de la reflexión  $hkl$ , pues la intensidad detectada es proporcional al cuadrado de la amplitud, consecuentemente proporcional al cuadrado del Factor de Estructura.

El Factor de estructura para una reflexión  $hkl$  queda definido como:

$$F(hkl) = \sum_{n_j} f_{n_j} \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot (h \cdot X_{n_j} + k \cdot Y_{n_j} + l \cdot Z_{n_j})}$$

Donde los  $hkl$  son los índices de la reflexión,  $X_{n_j}$ ,  $Y_{n_j}$ ,  $Z_{n_j}$  son las posiciones del átomo  $j$  en la celda y  $n$  es el tipo de átomo dispersante.

Si se tienen en cuenta los efectos de la vibración térmica, debe incluirse dentro del factor de estructura la corrección de Debye-Waller, obteniendo:

$$F(hkl) = \sum_{n_j} f_{n_j} \cdot e^{2 \cdot \pi \cdot i \cdot (h \cdot X_{n_j} + k \cdot Y_{n_j} + l \cdot Z_{n_j})} \cdot e^{(-8 \pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda)}$$

donde  $u_s^2$  es el valor cuadrático medio del desplazamiento atómico.

Tal como se mencionó anteriormente, la intensidad de un haz difractado es proporcional al factor de estructura al cuadrado:  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ . En las constantes de proporcionalidad están incluidas fundamentalmente aquellas relacionadas con el instrumental (factor de Lorentz) y método de detección de los haces difractados, en su mayoría constantes vinculadas con aspectos geométricos, y también la debida a un promedio de las posibles direcciones de polarización de los Rayos-X, denominada factor de polarización.

La intensidad en cuestión es la intensidad integrada, correspondiente a toda la reflexión hkl. En las experiencias de difracción se recoge un difractograma donde las reflexiones tienen un cierto ancho y además puede observarse radiación de fondo a lo largo de todo el difractograma. La intensidad integrada surge entonces de calcular el área debajo del máximo correspondiente a cada reflexión en el difractograma. En algunos casos este procedimiento se realiza teniendo en cuenta la intensidad  $Y_i$  detectada en cada paso a lo largo del difractograma y ajustando los parámetros que dependen del método de detección seleccionado, de la preparación de la muestra y de la estructura cristalina. Particularmente este procedimiento se realiza en el Método de Rietveld.

## II. 6. MÉTODO DE RIETVELD

El método de Rietveld se basa en el ajuste, por mínimos cuadrados, de un diagrama de Difracción experimental completo con otro teórico, calculado a partir de un modelo de la estructura del compuesto estudiado y parámetros experimentales ajustables.

Es importante destacar que este es un método de refinamiento y no es un método de resolución “per se”.

Utilizando este método se ajusta el fondo, forma del perfil de las reflexiones, parámetros de red, posiciones atómicas, factores de vibración térmica, factores de ocupación y otros, en forma simultánea. El proceso de ajuste es iterativo y en cada paso se realimenta con el modelo mejorado del paso anterior hasta obtener el mejor acuerdo entre el



diagrama ajustado (mejorado) y el experimental, tanto en intensidad como en posiciones de todas las reflexiones.

El diagrama de difracción de las muestras de polvo del compuesto es obtenido en forma digital como una intensidad numérica en cada uno de los pasos en que se dividió el diagrama completo. Estos pasos deben ser equiespaciados en  $2\theta$ .

La cantidad a minimizar es:

$$S = \sum_i w_i \cdot |Y_{io} - Y_{ci}|^2$$

donde  $s$  se denomina residuo,  $Y_{io}$  = intensidad observada en el paso  $i$ ,  $Y_{ci}$  = intensidad calculada en el paso  $i$  y  $w_i$  es el factor de peso y suele estar dado por  $w_i = 1/Y_{io}$

En general, muchas reflexiones contribuyen a la intensidad de un punto dado  $Y_i$  del diagrama. Las intensidades calculadas en el paso “ $i$ ” se determinan sumando las contribuciones de reflexiones vecinas ( dentro de un rango establecido), considerando factores y correcciones modelables y teniendo en cuenta el fondo.

El modelo teórico para el cálculo de intensidades es:

$$Y_{ci} = S \sum_h (L_h \cdot F_h^2 \cdot \omega(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot A_h \cdot T_h \cdot P_h) + Y_{bi}$$

donde  $S$  es el factor de escala,  $L_h$  contiene el factor de Lorentz, polarización y multiplicidad,  $F_h$  es el factor de estructura,  $A_h$  es la función de asimetría,  $T_h$  es el factor de transmisión,  $P_h$  describe la orientación preferencial de la muestra,  $\omega$  es la función que representa el perfil de reflexión que tiene en cuenta tanto los efectos instrumentales como algunos parámetros del espécimen,  $Y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el paso  $i$ .

Considerando este modelo para las intensidades calculadas, el refinamiento se convierte en un proceso de minimización del residuo,  $s$ , que conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran las derivadas de las intensidades calculadas ( $Y_{ci}$ ) respecto de cada uno de los parámetros variables o ajustables y que se resuelven invirtiendo la matriz normal ( $M_{jk}$ ), cuyos elementos vienen dados por:

$$M_{jk} = - \sum_i 2 \cdot w_i \cdot [(Y_{oi} - Y_{ci}) \cdot \frac{\partial^2 Y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - (\frac{\partial Y_{ci}}{\partial x_j}) \cdot (\frac{\partial Y_{ci}}{\partial x_k})]$$



donde  $x_j$  y  $x_k$  son parámetros ajustables. En este algoritmo es usual aproximar los elementos de matriz despreciando el primer término. Como resultado se obtiene una matriz de  $m \times m$ , con  $m$  el número de parámetros refinables.

Como el residuo es una función no lineal en la mayoría de sus parámetros, la solución se halla por procesos iterativos en los cuales se calculan los incrementos de las variables:

$$\Delta x_k = \sum_j M_{jk}^{-1} \cdot \frac{\partial S}{\partial x_k}, \text{ estos son luego aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el}$$

modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia.

Precisamente debido a esta no linealidad de las relaciones entre los parámetros y el residuo, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto para poder alcanzar el mínimo global, que en caso contrario debería aplicarse un procedimiento de cuadrados mínimos no lineal, utilizar diferentes algoritmos a lo largo del proceso de refinamiento o refinar sobre diferentes conjuntos de datos (Rayos-X y neutrones) para evitar caer en falsos mínimos.

El modelo seleccionado para el cálculo de intensidades  $Y_{ci}$  admite o contempla distintas posibilidades para seleccionar la forma y ancho del perfil de la reflexión, factores correctivos por errores producidos por el desplazamiento de la muestra o corrimiento de cero instrumental, parámetros refinables para corregir la asimetría de los perfiles a bajo ángulo, el fondo y la orientación preferencial de la muestra.

La intensidad del fondo en el paso  $i$ -ésimo,  $Y_{bi}$ , puede ser obtenida mediante una tabla de intensidades, de una interpolación lineal o de una función específica para el fondo. En nuestro caso se utilizó una función polinómica que permite ajustar el fondo con coeficientes de hasta orden 5 ( $m=5$ ) y cuyo origen de expansión polinomial (BKPOS) puede ser elegido:

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

Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones son variadas y corresponden generalmente a Gaussianas, Lorentzianas, Lorentzianas modificadas, Pearson VII, Pseudo Voigt, siendo esta última una de las más utilizadas para datos de Rayos-X.

$$\text{Gaussiana (G)} \quad \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \cdot \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2) \quad C_0 = 4 \cdot \ln 2$$

$$\text{Lorentziana (L)} \quad \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \cdot 1/[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}] \quad C_1 = 4$$

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad \eta = NA + NB \cdot (2\theta)$$

$$\text{Pearson VII} \quad \frac{C_4}{H_K} \cdot [1 + 4 \cdot (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}]^{-m}$$

$$C_4 = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)}{\sqrt{(m - 0.5)\pi}^{1/2}}$$

El ancho  $H_K$  de las reflexiones suele medirse por el ancho a mitad de altura (FWHM), el cual resulta bien modelado por:  $H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ , donde U, V y W son parámetros refinables.

La orientación preferencial aparece cuando los cristales tienen una fuerte tendencia a acomodarse de una manera o conjunto de maneras determinadas. Esto sucede, por ejemplo, cuando el material tiene un fuerte clivaje o su hábito de crecimiento lo orienta al colocarlo en el portamuestras. El resultado de la orientación preferencial es alterar las intensidades relativas de las reflexiones, sin embargo es posible corregir estos efectos mediante el uso de las funciones de orientación preferencial como la siguiente:

$$P_K = G_2 + (1 - G_2) \cdot e^{(-G_1 \cdot \alpha_K^2)}$$

donde  $G_1$  y  $G_2$  son parámetros refinables y  $\alpha_K$  es el ángulo crítico entre el vector de dispersión y los cristallitos normales.

Como se ha mencionado varias veces, el método de Rietveld es un proceso que ajusta parámetros refinables hasta que el residuo es mínimo. Para evaluar la calidad del refinamiento y poseer un criterio de ajuste se desarrollaron varios índices o indicadores "R", muchos de ellos reacondicionados para polvo, a partir de métodos de cristal único. La siguiente tabla muestra los más utilizados.

$$\text{Factor R o de acuerdo de Bragg} \quad R_B = \frac{\sum |I_K("obs") - I_K(cal)|}{\sum I_K("obs")}$$

|                                                |                                                                                                  |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Factor R o de acuerdo del difractograma        | $R_p = \frac{\sum  Y_i(obs) - Y_i(cal) }{\sum Y_i(obs)}$                                         |
| Factor R o de acuerdo del difractograma pesado | $R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (Y_i(obs) - Y_i(cal))^2}{\sum w_i (Y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$ |
| Factor R o de acuerdo de estimado              | $R_e = [(N - P) / \sum w_i Y_{oi}^2]^{1/2}$                                                      |
| Bondad del ajuste                              | $S = R_{wp} / R_e,$                                                                              |

Todas estas figuras de mérito son sumamente útiles porque son bastante sensibles a errores en el modelo o diferencias no despreciables en el ajuste. Algunos de estos factores, en particular R de Bragg, intentan estar vinculados con los existentes en métodos de cristal único para establecer una relación intuitiva. Debe tenerse en cuenta que el R de Bragg no considera las verdaderas intensidades observadas sino que deduce estas con la ayuda del modelo y por lo tanto las intensidades “observadas” se encuentran influenciadas por el modelo utilizado. Desde un punto de vista puramente matemático,  $R_{wp}$  es el más significativo de los factores de acuerdo, porque su numerador es el residuo del proceso de minimización; por este motivo es el que refleja mejor los progresos en el refinamiento.

Otro estimador numérico es la bondad del ajuste S (que no debe confundirse con el residuo). El valor idealmente esperado es 1. Un alto valor de S es indicativo que se debe mejorar el modelo. Por otro lado, un pequeño valor de S indica una baja estadística de conteo o un alto fondo en el difractograma.

---

## CAPITULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES

---

En el presente capítulo se describirán los materiales de partida, el proceso de preparación del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  y todos sus derivados sustitucionales con La ,

$\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), el tratamiento térmico seguido para las síntesis, la caracterización por difracción de rayos X, por Microsonda electrónica, por microscopía electrónica de barrido y EDAX, así como las técnicas computacionales utilizadas (Fullprof) para el proceso de refinamiento por el método de Rietveld.

### III.1 CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X

Los difractogramas de las distintas muestras fueron tomados en un difractometro Philips modelo XPERT PW 3710 con monocromador y radiación  $\text{Cu K}\alpha$ .

El difractómetro es un equipo que esta formado por (Fig III.1.1.a):

Un generador de rayos-X,

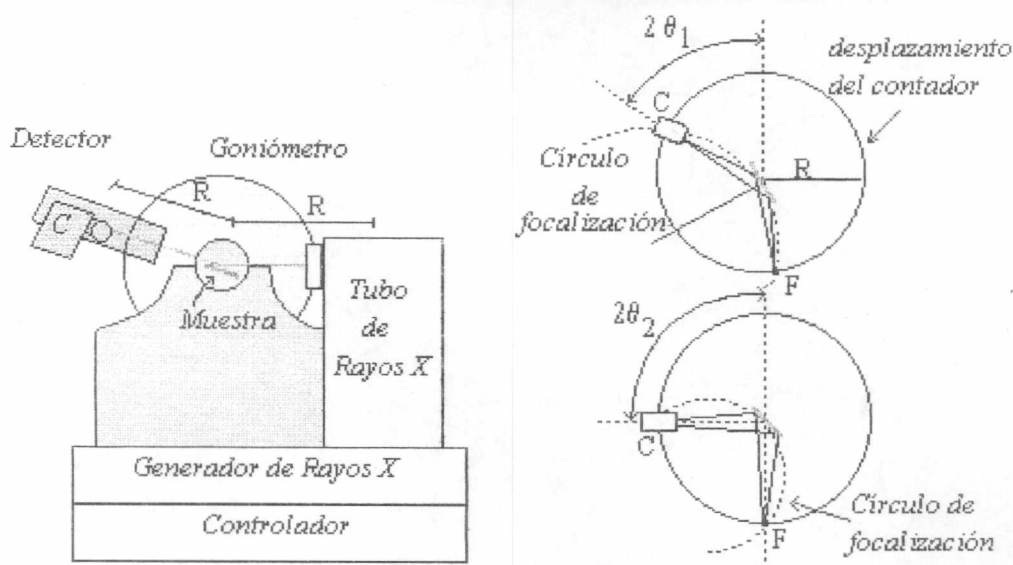
Un goniómetro

Electrónica de detección

Controlador

Computadora y software.

El controlador regula tanto al goniómetro como a la electrónica de detección y es a su vez controlado por la computadora. Las intensidades son recogidas por el controlador quien las pasa luego a la computadora junto con las posiciones angulares para que sean procesadas.



**Figura III.3.1 (a)** Esquema de un Difractómetro de Rayos X.

**(b)** Esquema del goniómetro a dos ángulos de difracción diferentes.

Lo esencial de este equipo es que combina una parte mecánica, el goniómetro, el cual mide los ángulos de difracción con gran precisión ( $0.005^\circ$  en  $2\theta$ ) con tres partes electrónicas, lo cual permite la detección y grabado de las intensidades en función del ángulo, en forma muy rápida y eficiente.

La muestra plana se coloca en el centro del círculo del detector (círculo del goniómetro) que es el mismo círculo de la línea focal del tubo de rayos X. Los movimientos del detector y la muestra están acoplados con una relación de velocidades 2:1. (Fig III.1.1.b).

El manejo del equipo de difracción se realiza por medio de una computadora, que utiliza el software PC-APD, Automated powder diffraction, que permite determinar las condiciones requeridas para la adquisición de los datos.

Para la caracterización por difracción de las distintas muestras de compuesto, se arma un portamuestra de aluminio (original del equipo), la muestra se deposita en la parte de atrás del portamuestra para evitar los efectos de orientación preferencial en los cristalitas del polvo.

En particular para estas muestras se recogieron los difractogramas entre  $10^\circ$  y  $60^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  y tiempo de conteo de 1 s por paso para su identificación. Este programa no sólo permite definir los parámetros del difractómetro (System preparation), sino que cuenta con un menú principal de opciones de las cuales se pueden editar nuevos programas de medidas (Edit), graficar y comparar distintos difractogramas (Grafic), hacer un tratamiento de datos (Pattern treatment), con una lista de todos los picos con el espaciado entre planos.

Para la identificación de los compuestos presentes en cada difractograma, se utilizó el conjunto de programas PC-IDENTIFY versión PW 1876 que compara la secuencia de reflexiones de un dado difractograma con los contenidos en la base de datos PDF1 del ICDD (29). Este programa está compuesto de tres partes:

**1) Preparación:** que nos permite editar las restricciones de las bases de datos; es decir permite definir sistemas cristalinos, grupos funcionales, elementos químicos, tipo de compuestos (minerales, aleaciones, compuestos orgánicos e inorgánicos).

**2) Comparación:** permite comparar un diagrama de difracción con la base de datos existente, el resultado de esta investigación es un listado de todos los diagramas de referencia seleccionados de la base de datos que se parecen al diagrama de difracción en estudio.

**3) Análisis de los resultados:** por medio del diagrama de difracción del compuesto en estudio y comparando con la lista de referencia se determinan los posibles compuestos presentes en la muestra.

Los diagramas de difracción para refinamiento de la estructura por método Rietveld fueron tomados entre  $5^\circ$  y  $100^\circ$  con pasos de  $0.020^\circ$ , con tiempo de conteo de doce segundos por paso.

La caracterización completa demandó que se hicieran cinco difractogramas del compuesto puro utilizando distintas condiciones de síntesis, diez del compuesto dopado con La, y once de los mismos para refinamiento por método Rietveld.

### III.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSONDA ELECTRÓNICA

Para la caracterización de las muestras del compuesto en estudio, se utilizó una Microsonda electrónica CAMECA MX50.

Se prepararon un total de once pastillas sin hacerles ningún tratamiento térmico para evitar que se modificara la composición, por lo cual fueron comprimidas en una prensa hidráulica con una presión de 5 toneladas.

Las muestras se prepararon de dos maneras:

**a)** Pegando trozos de las pastillas con pintura de Ag sobre portamuestras del equipo. Los resultados obtenidos fueron muy dispersos y alejados de los valores esperados, posiblemente debido a la rugosidad superficial de las muestras y a que los patrones y las muestras por tener distinta altura no estaban ubicados en un mismo plano.

**b)** Para optimizar la preparación de las muestras se procedió a incluir trozos de las pastillas en una resina acrílica “Araldit” haciendo vacío para evitar las burbujas y el mal contacto entre el material y el acrílico, para ello se diseñó un pequeño sistema en el que es posible verter la resina sobre el portamuestras manteniendo el vacío.

Una vez secas las muestras fueron pulidas con papeles de carburo de silicio con granulometría de 320, 400, 600  $\mu\text{m}$ , pasta de diamante de 7 $\mu\text{m}$  y 1 $\mu\text{m}$  respectivamente para obtener una superficie bien plana y luego fueron metalizadas con oro.

**c)** Se usaron patrones de Bi y Nb metálicos. Como patrón de La se sintetizó el compuesto  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  por reacción en estado sólido a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y CuO con un tratamiento térmico de 24 hs a 1100 °C y para Ba se usó el  $\text{BaCO}_3$  que resultó ser adecuado también como patrón de Oxígeno (O).

Las muestras incluidas y pulidas fueron las que mostraron mejor comportamiento para su medición. En todas se realizaron mediciones puntuales, se escogieron distintas zonas para tener mejor estadística de los resultados con el objetivo de estudiar su composición y grado de homogeneidad existente en las mismas.

No fue posible medir a todas las muestras por el poco tiempo que se disponía para las mediciones.



### **III.3. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y EDAX.**

Para la caracterización por Microscopía electrónica de barrido y análisis dispersivo de energía de rayos- X (EDAX) , se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Philips 500 modelo PSEM-500.

Se prepararon un total de 11 muestras del compuesto tomando una pequeña cantidad de los polvos con los que se venía trabajando inicialmente, los cuales fueron colocados en cinta adhesiva doble faz sobre portamuestras tratando de que la superficie quedara libre de polvo sueltos.

Después de esto fueron metalizadas con grafito para el respectivo análisis semicuantitativo y estudio de su homogeneidad.

Se realizaron mediciones sobre las muestras haciendo una ventana en una zona de su superficie que presentaba ser mas plana.

A todas las muestras se le hizo un espectro con un tiempo de conteo entre 30 y 40 segundos para su respectiva comparación, un espectro ampliado entre 1.5 y 6.5 KeV y mapeos haciendo análisis de los elementos Nb, Bi, Ba en algunos ; Bi, Ba, La en otros y para el compuesto que no tenia Ba análisis de los elementos La , Nb, Bi.

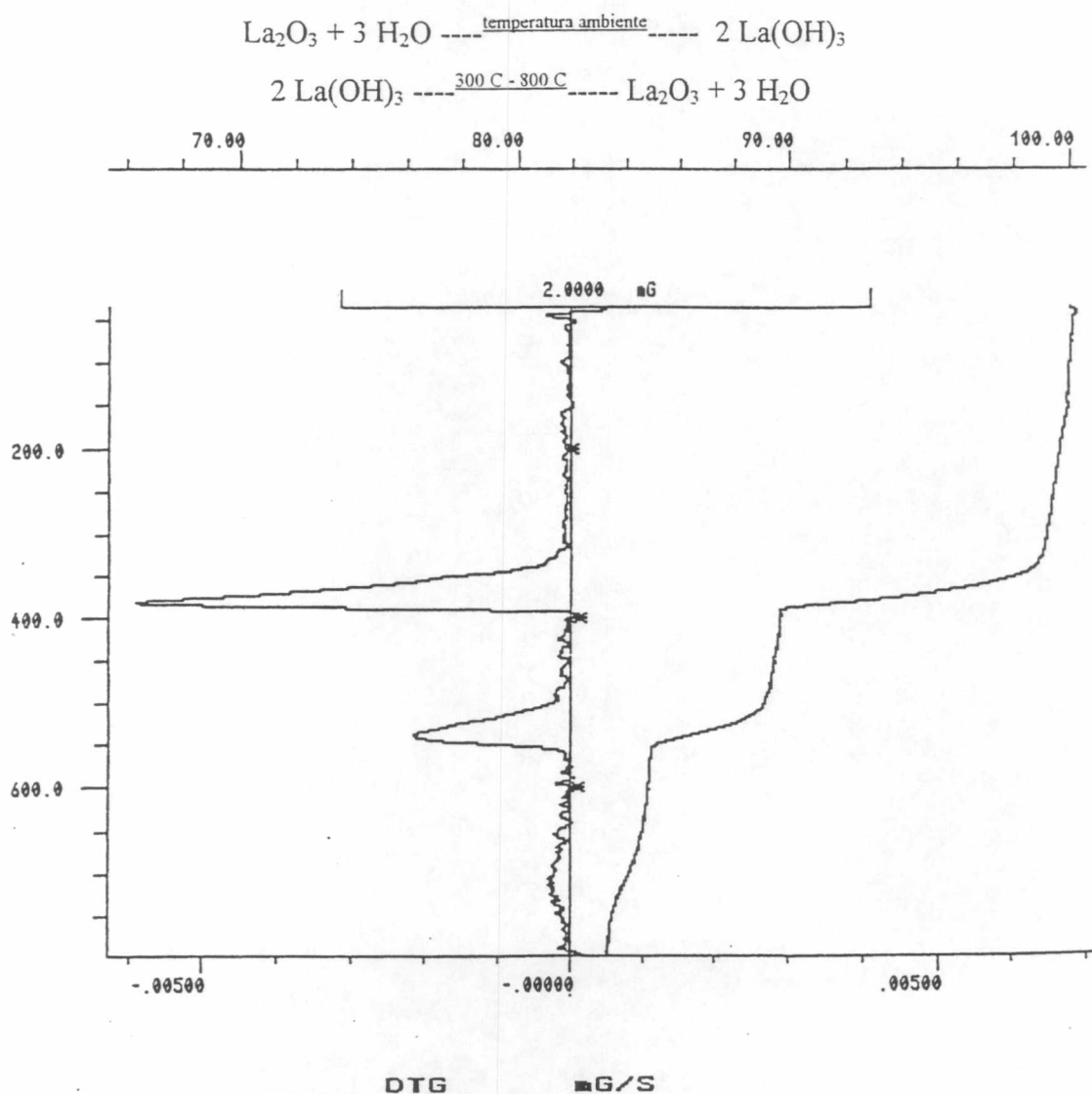
### **III.4 - PROCESO DE PREPARACIÓN DEL COMPUESTO**

#### **III. 4. 1 Materiales de partida**

Para la fabricación de las muestras se utilizaron reactivos de alta pureza de:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $\text{BaCO}_3$  .

Para obtener la relación deseada del compuesto es necesario tener un correcto conocimiento de los contenidos de Bi, Ba, Nb, La en los óxidos y carbonatos de partida. Por tal motivo se hizo la caracterización de los reactivos mediante Análisis Térmico Diferencial utilizando una balanza Termogravimétrica Mettler TA-3000 y difracción de rayos X de polvo en un difractómetro Philips 3710.

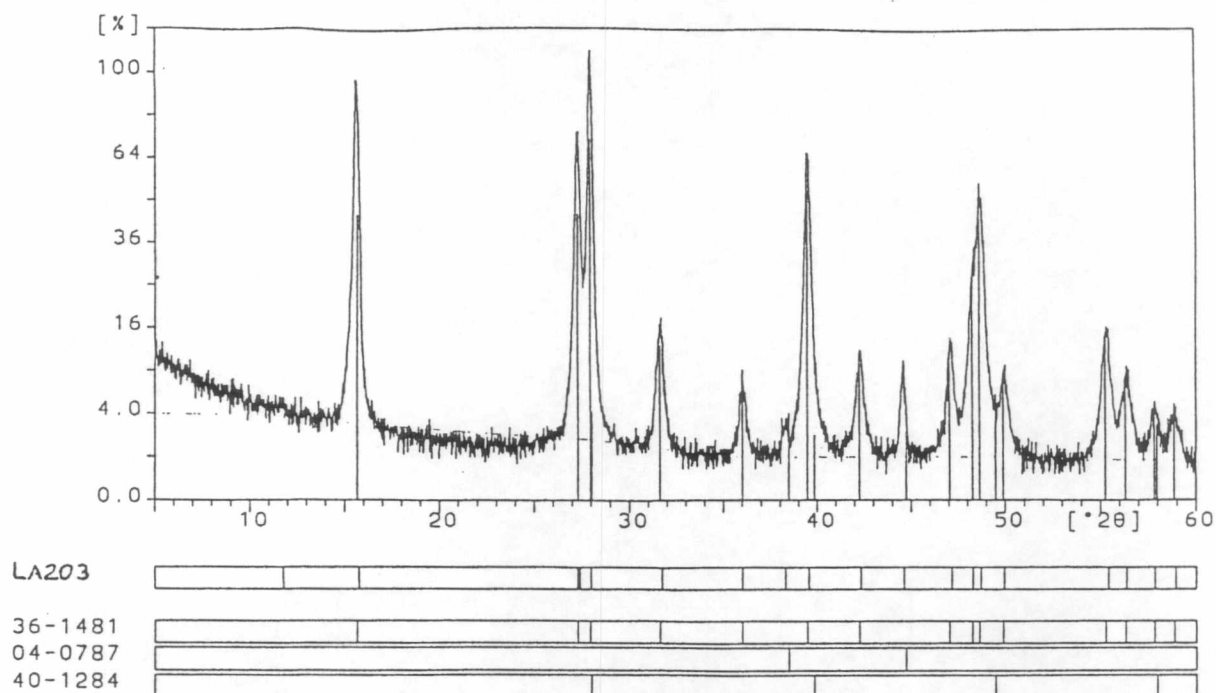
Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  (figura III.4.1) tiene una pérdida de masa de 16.5% en varios pasos entre 300° y 800° C correspondiente a la reacción de descomposición del  $\text{La}(\text{OH})_3$ , producto de la interacción del reactivo con la humedad del aire según la siguiente reacción:



*Figura III.4.1* Análisis termogravimétrico del reactivo  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

En la figura III.4.2 se muestra la identificación de un difractograma de polvo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en el que se observan dos fases  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  además de los picos correspondientes al Al del portamuestra. La relación semicuantitativa entre estas dos fases del La muestra una mayor proporción de  $\text{La}(\text{OH})_3$  que de  $\text{La}_2\text{O}_3$  lo que evidencia que la reacción de hidratación en superficie es muy importante y transcurre durante la preparación de la muestra y la toma del difractograma, sin embargo por el resultado del análisis

termogravimétrico podemos evaluar exactamente el contenido de La que usamos en las síntesis, agregando a la cantidad estequiométrica calculada un exceso del 16.5 %.



**Figura III.4.2** Difractograma de polvo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  donde la ficha número 36-1481 corresponde a  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 04-0787 corresponde a Al, 40-1284 corresponde a  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Este análisis aplicado al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  demostró la existencia de una pérdida de masa de aproximadamente 3 % debido a una impurificación del óxido (fig III.4.3). Por difracción de rayos-X se pudieron identificar estas impurezas como  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)$  y  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$  las que por calentamiento se descomponen dando nuevamente el óxido. (ver figura III.4.4). Las impurezas citadas se deben probablemente a la carbonatación del óxido por efecto del ambiente.

Por lo tanto en el momento de determinar los pesos de partida de los reactivos citados, se tuvo en cuenta la corrección por la pérdida de masa con la temperatura.

Tanto el  $\text{BaCO}_3$  como el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostraron ser de pureza adecuada, en la figura III.1.4, III.1.5. se reproducen los resultados de los difractogramas correspondientes y del análisis térmico se deduce que no hay pérdidas de masa significativas.

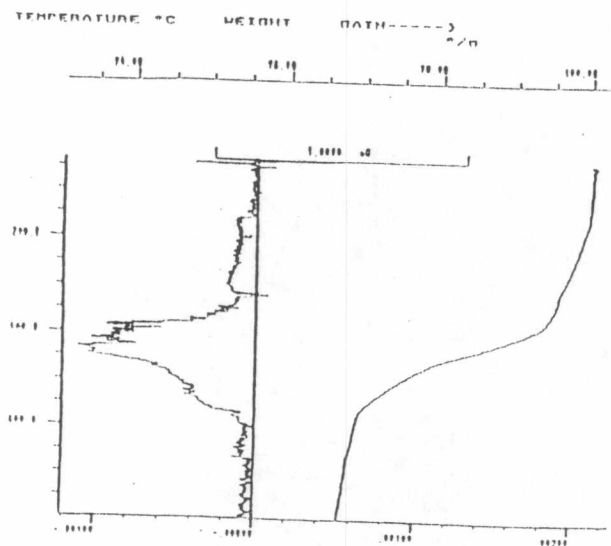


Figura III.4.3. Analisis Termogravimétrico del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

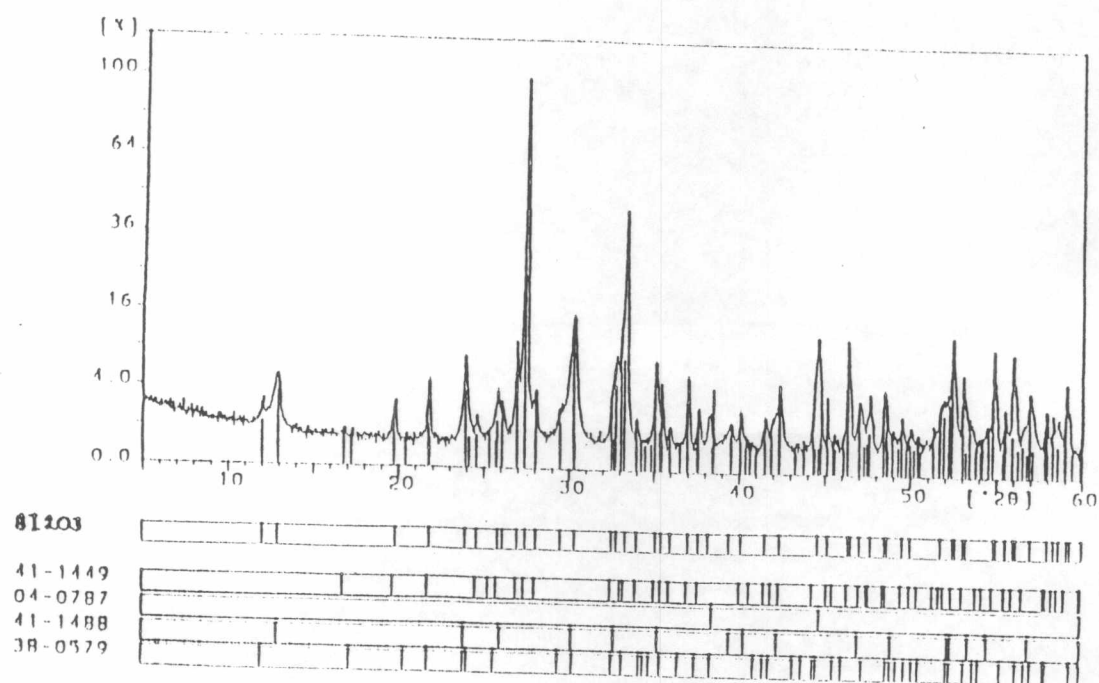


Figura III.4.4 Difractograma de polvo del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , donde la ficha número 41-1429 corresponde a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 04-0787 corresponde a Al, 41-1488 es  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , 38-0579 corresponde a  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

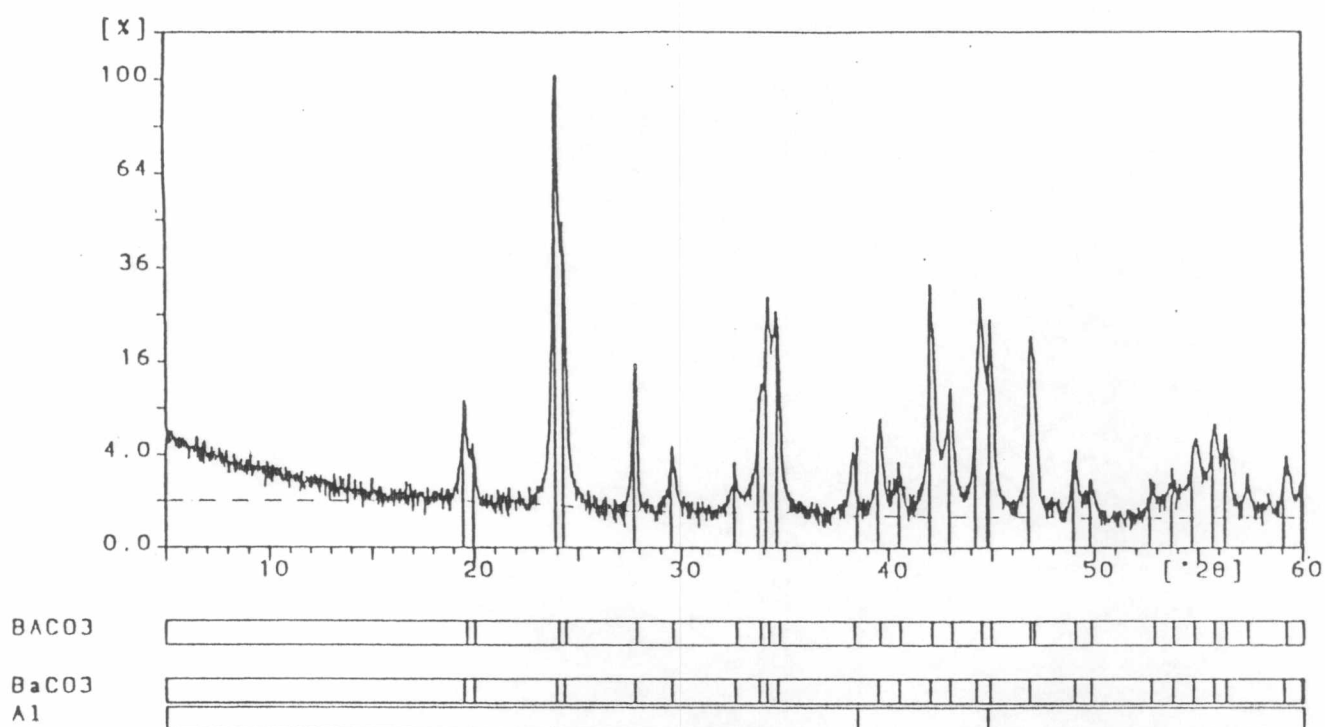


Figura III.4.5 Difractograma de polvo del  $\text{BaCO}_3$ .

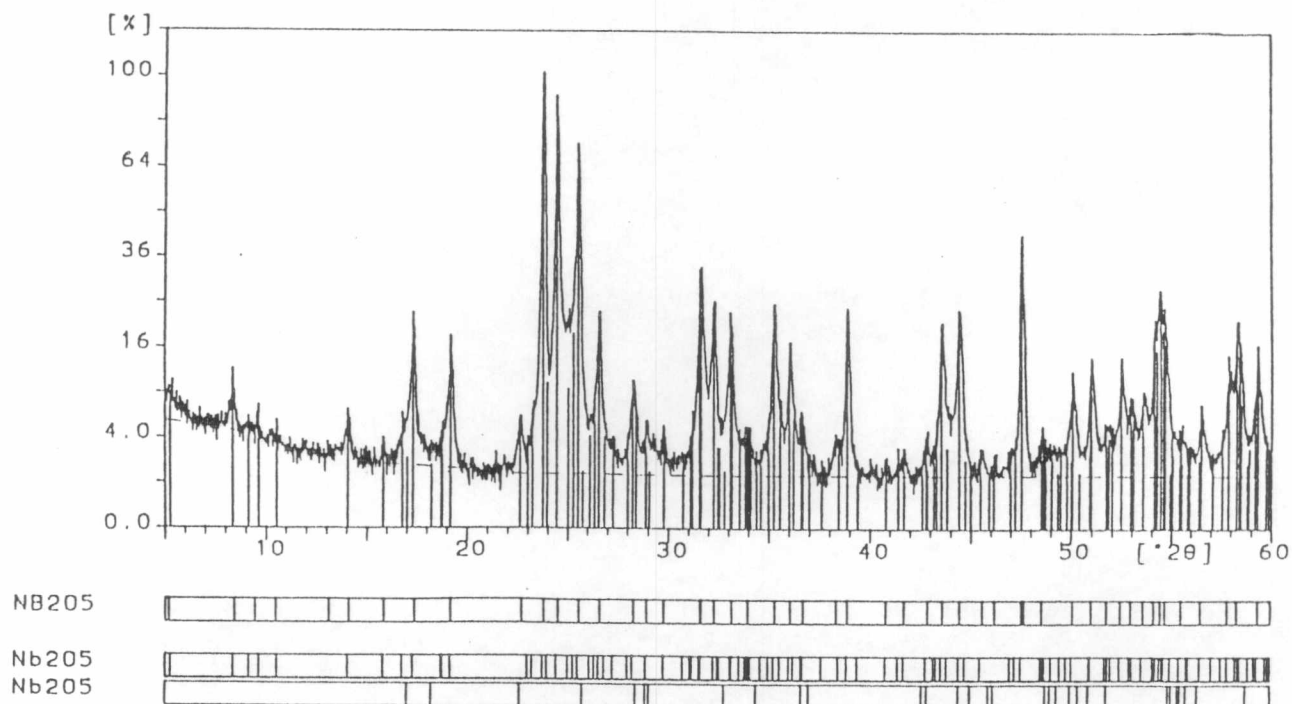


Figura III.4.6. Difractograma de polvo del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde la ficha número 37-1468 corresponde a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclinico, 30-0873 corresponde a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrómbico.

### III .4. 2. Método de preparación

Para la preparación de todas las muestras del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  y sus derivados sustitucionales se utilizó el método de reacción en estado sólido a partir de los reactivos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , los cuales fueron cuidadosamente pesados en una balanza analítica digital (Mettler AJ 150).

Las mezclas estequiométricas de los reactivos fueron sometidos a molienda en un mortero de ágata hasta obtener una homogeneización adecuada y luego colocadas en crisoles o navecillas para someterlas a tratamiento térmico en un horno de alta temperatura tipo mufla (Thermolyne modelo 46200) en atmósfera de aire.

Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de síntesis se modificaron los siguientes parámetros:

- a) tipos de crisoles (platino, alúmina, cuarzo)
- b) distintos tratamientos térmicos
- c) estequiometría del Bi.

Después del tratamiento térmico las muestras fueron nuevamente molidas en el mortero de ágata. Fracciones de las mismas fueron utilizadas para su caracterización por diversas técnicas.

| Síntesis | Relación estequiométrica de:<br>Bi: Ba:Nb:La | Tratamiento Térmico | Material del crisol o navecilla  |
|----------|----------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 1        | 2 : 1:2                                      | 1100 C ,8 hs.       | Pt                               |
| 2        | 2:1:2                                        | 1000 C, 8hs.        | $\text{Si}_2\text{O}_3$          |
| 3        | 2:1:2                                        | 1000 C, 8hs.        | $\text{Al}_2\text{O}_3$          |
| 4        | 2,2:1:2                                      | 1000 C, 8hs.        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ sin tapa |
| 5        | 2:1:2                                        | 1000 C, 8hs.        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ con tapa |

*Tabla III .4.1 Condiciones de síntesis*

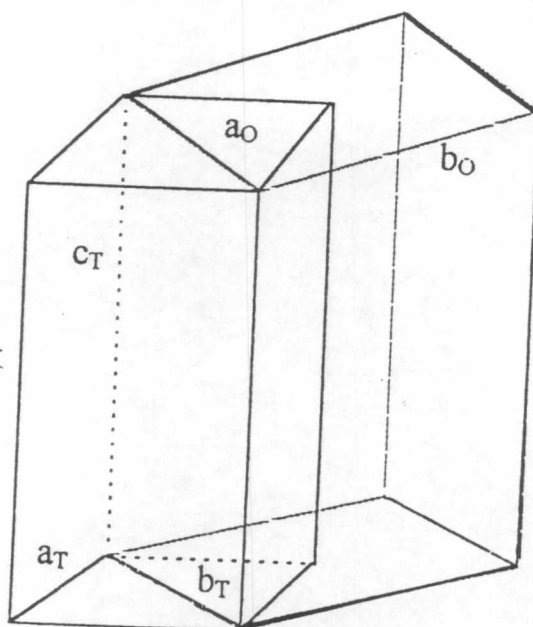
Se realizaron un total de 15 síntesis, 5 del compuesto puro y las otras 10 con contenido creciente de La manteniendo la estequiometría  $\text{Bi}_2(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_y$  con  $0 < x \leq 1$ .

### III.5 REFINAMIENTO POR MÉTODO DE RIETVELD DE LA FAMILIA

#### $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ .

En la tarea del refinamiento estructural el punto de partida consiste en hallar el modelo adecuado, para esto la búsqueda bibliográfica y el cálculo teórico de diagramas de polvo de estructuras modelos resulta imprescindible.

Los compuestos en estudio pertenecen a la familia de las fases de Aurivillius. A través de los años han aparecido varios modelos estructurales para estas fases, en su mayoría estos modelos presentan dos posibles celdas unitarias. La primera, perteneciente al sistema tetragonal, es centrada en el cuerpo, mientras que la segunda, perteneciente al sistema ortorrómbico, es centrada en las caras. La relación geométrica entre estas dos celdas es sencilla puesto que la diagonal de la base de la celda tetragonal se convierte en uno de los lados de la celda ortorrómbica (fig.III.5.1). De esta manera se comprende porque la celda tetragonal centrada en el cuerpo se transforma en una ortorrómbica centrada en las caras. En esta transformación el volumen de la celda se duplica perdiendo simetría.



*Figura III. 5. 1. Muestra la relación entre la celda ortorrómbica y la tetragonal*



Por otro lado, además del tamaño y sistema de la celda, aparecen diferentes posibilidades en la selección del grupo espacial. Aurivillius (1949) (1,3) propuso una celda ortorrómbica cuyo grupo espacial era  $Fmmm(69)$ , por otra parte Nelson, D., Scheetz B., Zellmer, L., (1989) han utilizado el grupo espacial  $I4/m(87)$  para la tetragonal, y en general un número significativo de subgrupos del  $I4/mmm$  han sido utilizados para modelar esta familia de compuestos. En compuestos muy similares al que se está estudiando (5,10,15) se utilizó con éxito una celda ortorrómbica perteneciente al grupo espacial  $A2_1am(36)$ , que es una descripción no convencional del grupo espacial  $Cmc2_1(36)$ .

El uso de la descripción no convencional es muy útil para poder comprender las posiciones atómicas de la fase ortorrómbica a partir de la tetragonal manteniendo el mismo eje "c".

Por otra parte, la comparación de los difractogramas obtenidos para las muestras en estudio con los contenidos en la base de datos PDF1 del ICDD, arrojaron la posibilidad de varias impurezas como se mostrará más adelante.

Para la elección de un modelo adecuado, tanto de la componente mayoritaria como de las impurezas se realizaron cálculos teóricos de los difractogramas. Posteriormente para refinar el modelo seleccionado, hasta alcanzar la estructura que mejor ajusta el difractograma, se utilizó el método de Rietveld.

Todos los cálculos se realizaron con el programa FULLPROF (29), que permite calcular difractogramas teóricos a partir de los datos estructurales y los refinamientos por método de Rietveld. Para utilizar dicho programa fue necesario adecuar los archivos de datos difractométricos llevándolos a un formato adecuado para ser leído por el mismo. Por otra parte, un segundo archivo provee los datos estructurales de entrada y la información necesaria para que el programa realice los cálculos deseados. Ver apéndice 2 (Formato típico de archivo. pcr).

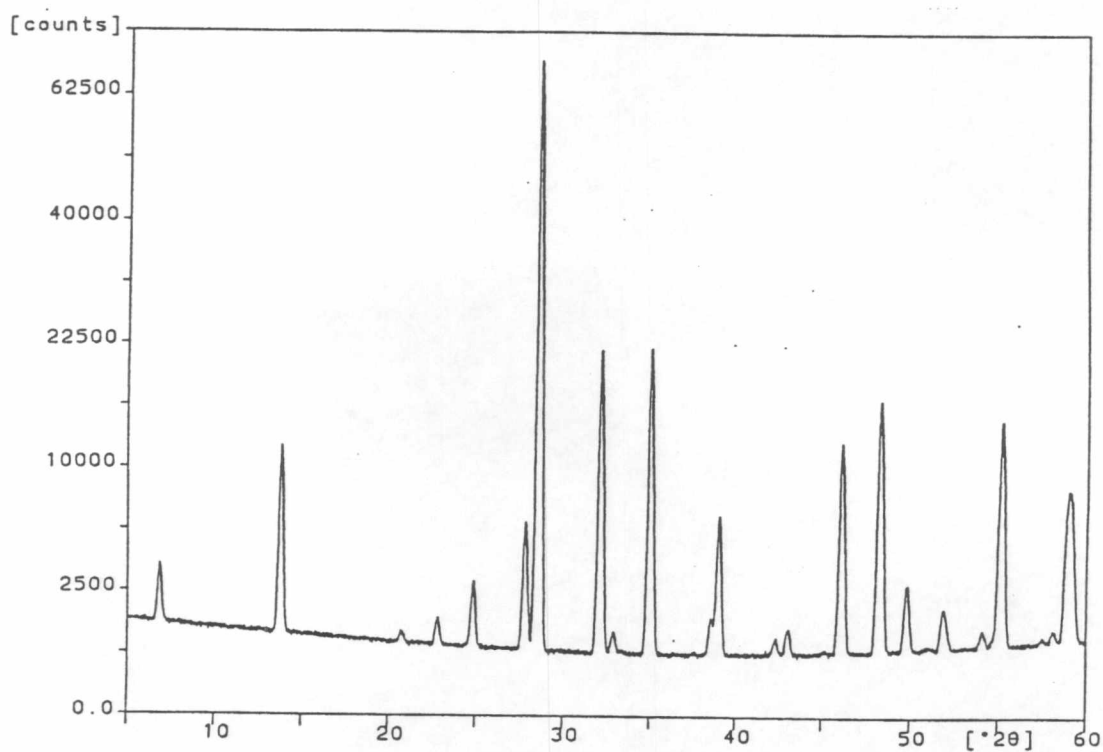
Los cálculos y refinamientos se basaron fundamentalmente sobre dos posibles modelos estructurales, el primero una fase tetragonal  $I4/m$  con parámetros de celda  $a: 3.9360$ ,  $c: 25.6130\text{\AA}$  y el segundo una fase ortorrómbica  $A2_1am$  con parámetros de celda  $a: 5.45$ ,  $b: 5.48$ ,  $c: 24.90$ .

La modelo tetragonal fue considerado similar a la que se encuentra en la bibliografía donde las posiciones atómicas son (Tabla III.5.1):

|                | X      | Y       | Z      |
|----------------|--------|---------|--------|
| Ba             | 0.0000 | 0.0000  | 0.0000 |
| Bi             | 0.0000 | 0.0000  | 0.2019 |
| Nb             | 0.0000 | 0.0000  | 0.4110 |
| O <sub>1</sub> | 0.0000 | 0.0000  | 0.5000 |
| O <sub>2</sub> | 0.0000 | 0.0000  | 0.3290 |
| O <sub>3</sub> | 0.0000 | 0.5000  | 0.2500 |
| O <sub>4</sub> | 0.0000 | 0.50000 | 0.0749 |

*Tabla III.5.1 Posiciones atómicas del modelo tetragonal.*

El diagrama de polvo teórico del modelo tetragonal se muestra en la Fig. III.5.2



*Figura III.5.2 Diagrama de polvo del modelo tetragonal.*

Para la segunda estructura modelo debieron recalcularse las posiciones atómicas y adecuar las operaciones de simetría del grupo espacial convencional  $Cmc2_1$  al grupo espacial  $A2_1am$ . Las operaciones de simetría de este grupo son (tabla III.5.2):

| x         | y           | z           |
|-----------|-------------|-------------|
| x         | $y + 1/2$   | $z + 1/2$   |
| $x+1/2$   | $-y + 1/2$  | - z         |
| $x+1/2$   | - y         | $- z + 1/2$ |
| $x + 1/2$ | $- y + 1/2$ | z           |
| $x + 1/2$ | - x         | $z + 1/2$   |
| x         | y           | - z         |
| x         | y           | $- z + 1/2$ |

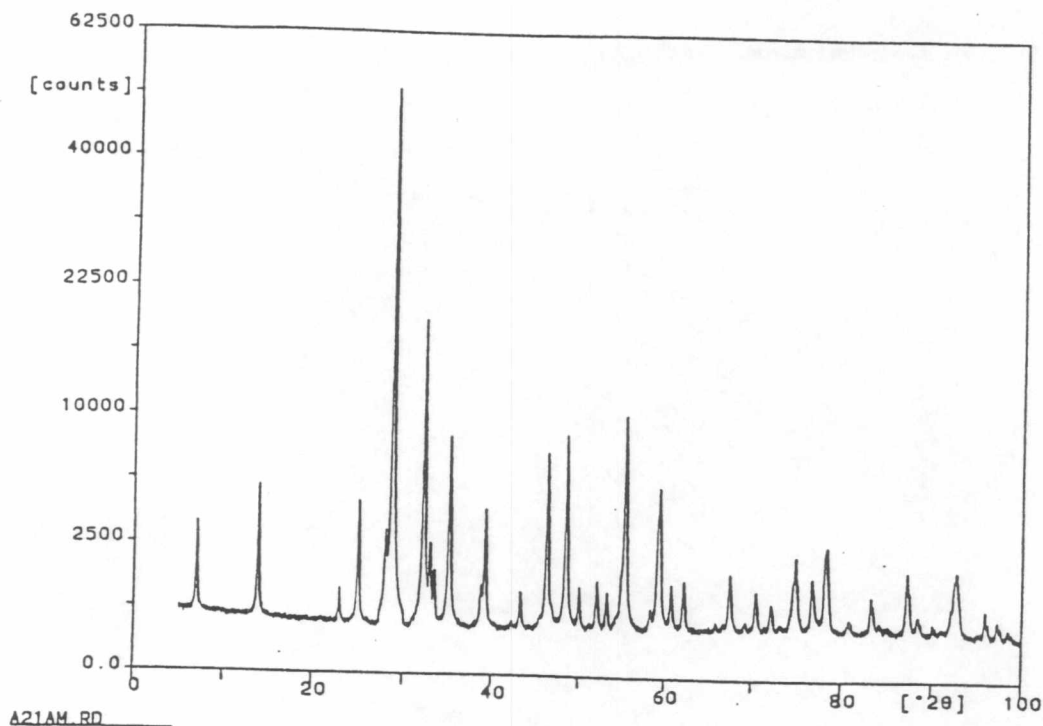
**Tabla III.5.2** Operaciones de simetría del grupo espacial  $A2_1am$ .

Por otro lado las posiciones atómicas del modelo ortorrómbico son (Tabla III.5.3):

|                | X    | Y     | Z     |
|----------------|------|-------|-------|
| Ba             | 0    | 0     | 0     |
| Bi             | 0    | 0     | 0.2   |
| Nb             | 0    | 0     | 0.412 |
| O <sub>1</sub> | 0    | 0     | 0.5   |
| O <sub>2</sub> | 0    | 0     | 0.324 |
| O <sub>3</sub> | 0.25 | 0.25  | 0.25  |
| O <sub>4</sub> | 0.25 | 0.25  | 0.088 |
| O <sub>5</sub> | 0.25 | -0.25 | 0.088 |

**Tabla III.5.3** Posiciones atómicas del modelo ortorrómbico.

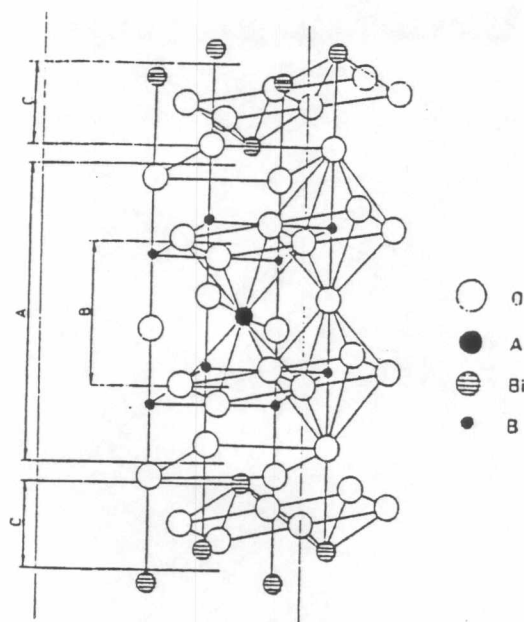
El diagrama de polvo del modelo ortorrómbico se muestra en la Fig (III.5.3).



*Figura III.5.3 Diagrama de polvo del modelo ortorrómbico.*

Tal como se mencionó en capítulos anteriores, estas estructuras poseen capas de óxido de bismuto, intercaladas con capas perovskíticas dobles en las cuales hay dos capas de octaédros de O alrededor del Nb (fig. III.5.4). La elección de la fase ortorrómbica  $A2_{1am}$  brinda la oportunidad de varios grados de libertad a muchos de los átomos, por ejemplo el Nb puede desplazarse del centro de los octaédros y los octaédros pueden rotar, inclinarse y deformarse apicalmete entre otras posibilidades.

Luego de la elección del modelo se inicia la tarea del refinamiento estructural. En este paso se desarrolla una secuencia de refinamientos en los cuales se refinan las variables hasta su convergencia. Comenzando por el factor de escala se incluye en ciclos posteriores el fondo, los parámetros de celda, el ancho de línea, el corrimiento de cero instrumental, las posiciones atómicas, los factores térmicos isotrópicos, los factores de ocupación, y en algunos casos la asimetría de los picos y la orientación preferencial. La mayoría de estas variables son no lineales, convirtiéndose el refinamiento en un proceso iterativo.



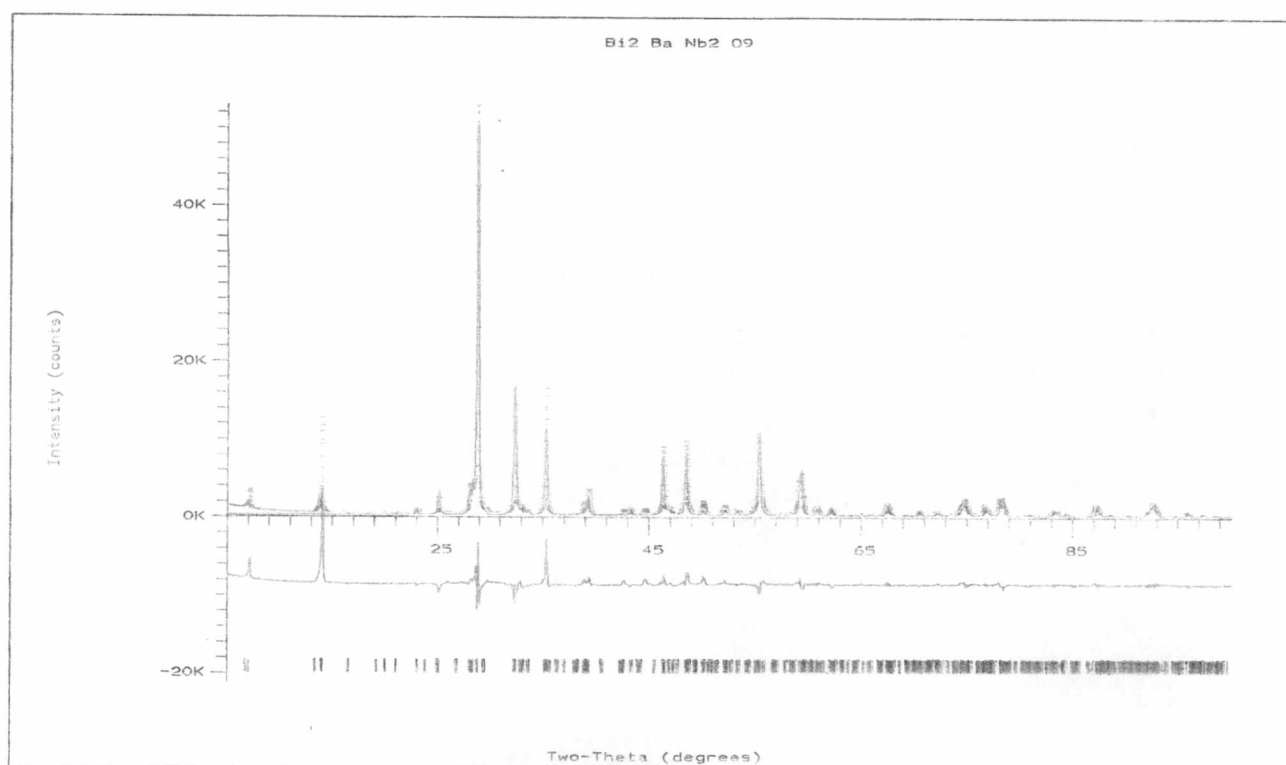
**Figura III.5.4.** Estructura del compuesto  $\text{Bi}_2 \text{A B}_2 \text{O}_9$  perteneciente a la familia de las fases de Aurivillius.

En todos los refinamientos fueron consideradas ambas fases, tetragonal y ortorrómbica, pudiendo acceder de esta forma a un análisis cuantitativo.

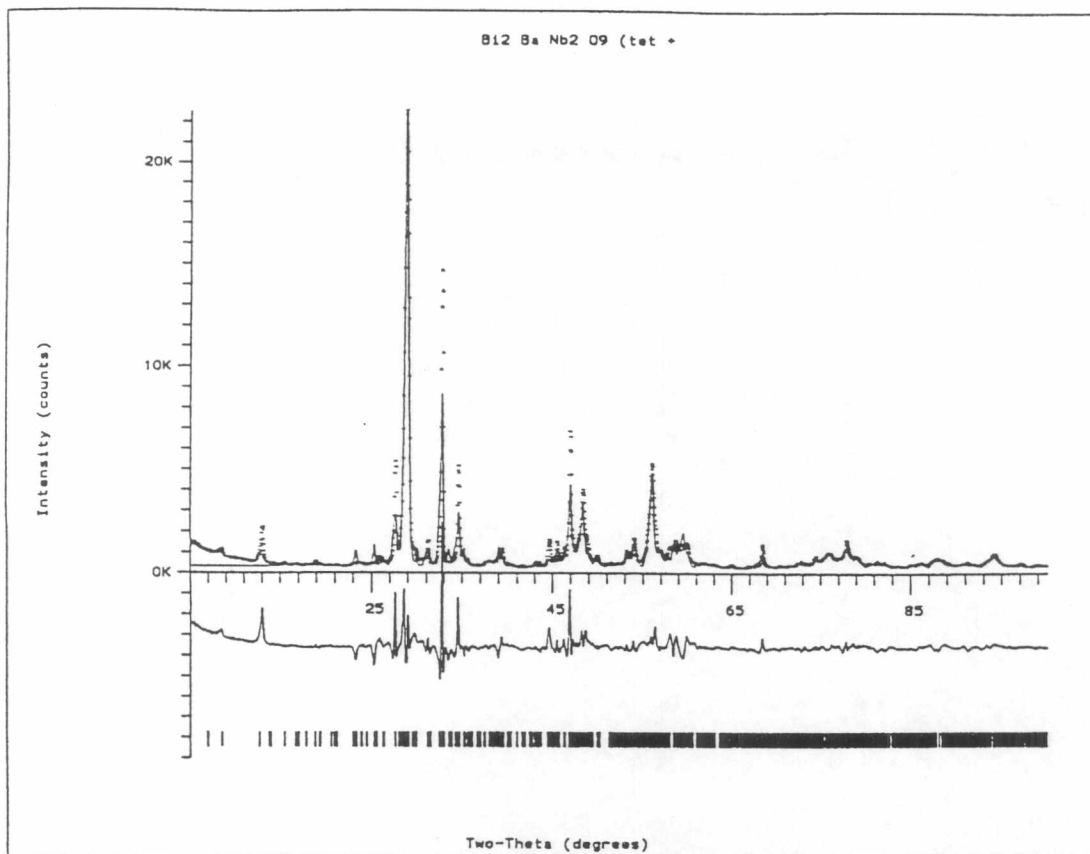
En estos procesos iterativos de refinamientos se van incluyendo nuevas variables en cada paso a la espera de un mejor ajuste. En algunas ocasiones fue necesario incluir un “doping factor” que al refinar permite dar distintos valores al factor de Ocupación de ciertos átomos; en este caso fue a los oxígenos. En general se decidió excluir la zona entre  $5^\circ$  y  $15^\circ$ , pues a bajo ángulo la determinación experimental tiene un gran error en intensidad. Debió considerarse el hecho que los oxígenos pesan muy pocos frente al Bi, Ba, Nb; por lo que se colocaron restricciones para mantener las distancias y ángulos en valores razonables. Sin embargo esto no siempre da un buen resultado, en más de una ocasión el refinamiento resulta divergente o estancado obligando a volver varios pasos para atrás.

No siempre la espera de convergencia decide que el refinamiento debe culminarse. En ocasiones la convergencia no es alcanzada porque algunas variables pueden oscilar en su valor, provocando dispersiones altas, fruto de un mínimo “chato” tipo valle. Los criterios para finalizar el refinamiento combinan la inspección visual del difractograma ajustado y su error, la convergencia de las variables y el examen de los índices de ajuste, particularmente  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_B$  y  $S$ .

Las Fig III.5.5 y la Fig III.5.6 muestran un modelo de diagramas de polvo refinado por el método de Rietveld del compuesto puro y del compuesto dopado con 10% de La respectivamente (la zona de 5° a 15° fue excluida del refinamiento).



*Figura III.5.5 Diagrama de polvo refinado por el método de Rietveld del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ .*



**Figura III.5.6** Diagrama de polvo refinado por el método de Rietveld del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

En estos refinamientos no se puede distinguir entre el La y Ba por tener muy pequeña diferencia en el número atómico, por lo que no se puede localizar a que sitios se va el La, excepto que se vaya al lugar del Bi (9).

---

## CAPITULO IV- RESULTADOS

---

### IV.1 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

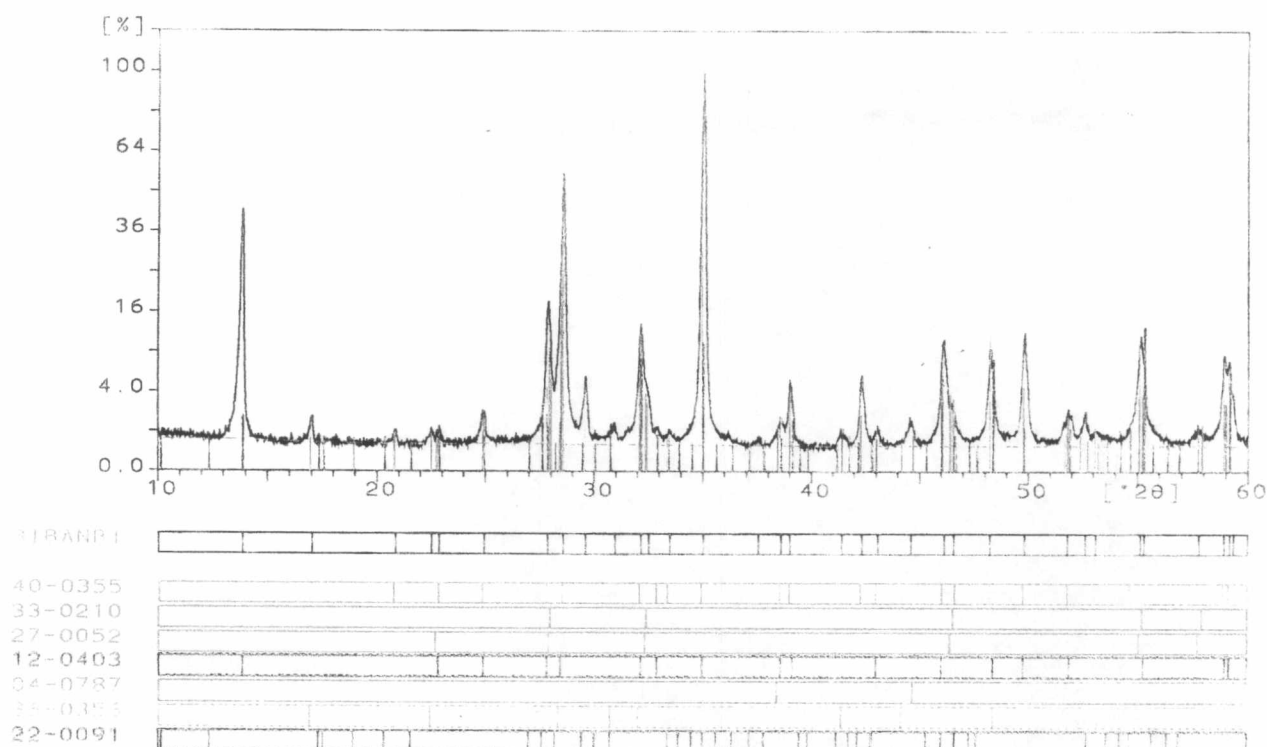
La reactividad de los compuestos de partida a la temperatura de síntesis hizo imprescindible que se evalúe la interacción de los mismos con el material del crisol o navecilla que los contiene, ya que es posible la aparición de impurezas debido a reacciones químicas entre los mismos.

**Crisol de Pt:** Se comprobó que el material sintetizado en crisol de platino (síntesis 1) se contaminaba superficialmente, evidencia de ello es la tonalidad grisácea que se aprecia en la superficie de contacto con el crisol. Por análisis de difracción de rayos X se encontró la existencia de impurezas que pudieron ser identificadas como  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ . No pudo establecerse con precisión la composición de la fase que contiene platino debido a su baja proporción en la muestra, se presume que sería el óxido mixto  $\text{Ba}_4\text{PtO}_6$ . En la figura IV.1.1 se reproduce el difractograma con la identificación de las fases reconocidas.

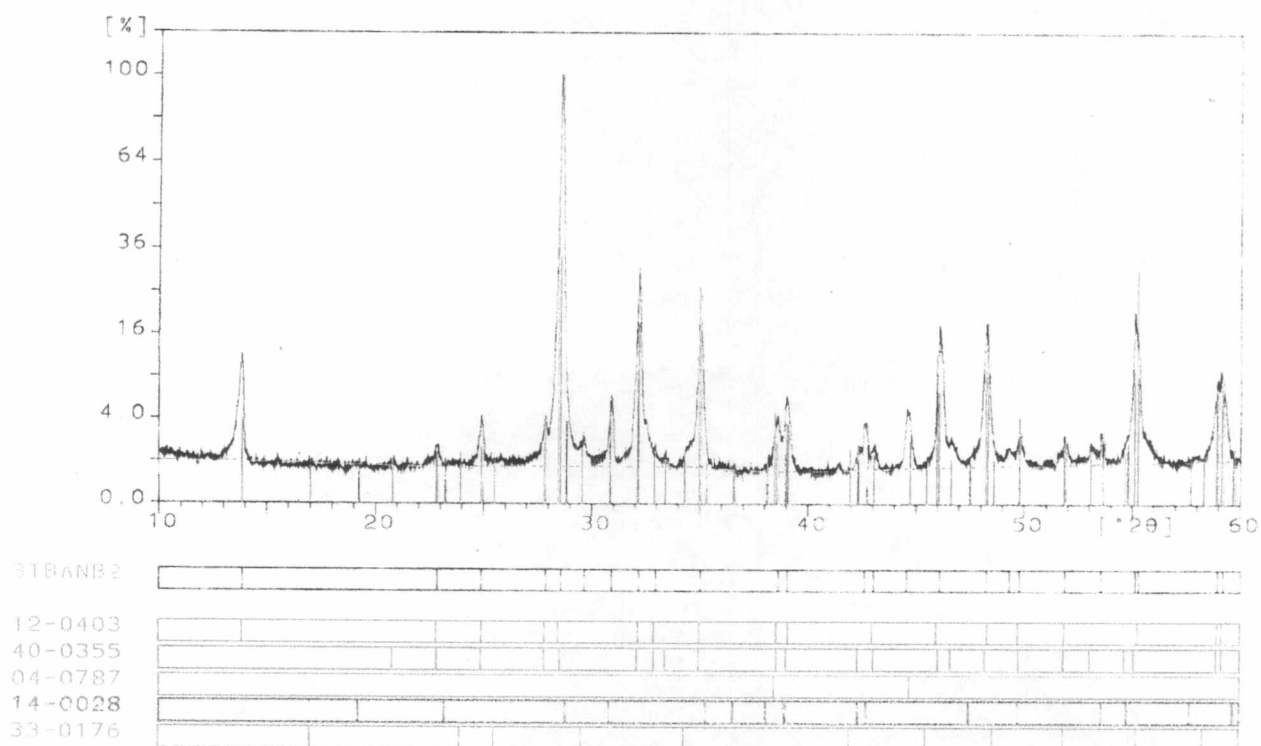
**Crisol de  $\text{SiO}_2$ :** En la síntesis 2 se comprobó que el crisol de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) resultó atacado químicamente por los reactivos observándose un deterioro importante en la superficie del mismo y por lo tanto una contaminación con Si en el producto obtenido. Por análisis de difracción de rayos -X se identificaron impurezas que corresponden a  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  y  $\text{BaSiO}_3$ , en la figura IV.1.2 se reproducen estos resultados.

**Crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :** De los resultados de la síntesis 3 se deduce que el crisol más adecuado fue el de alúmina ya que el análisis por difracción de rayos X no mostró impurezas productos de la interacción con el crisol ni evidencias de ataque en la superficie en contacto con la muestra, se observan impurezas identificadas como  $\text{BaNbO}_6$  y  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , que pueden observarse en la figura IV.1.3.

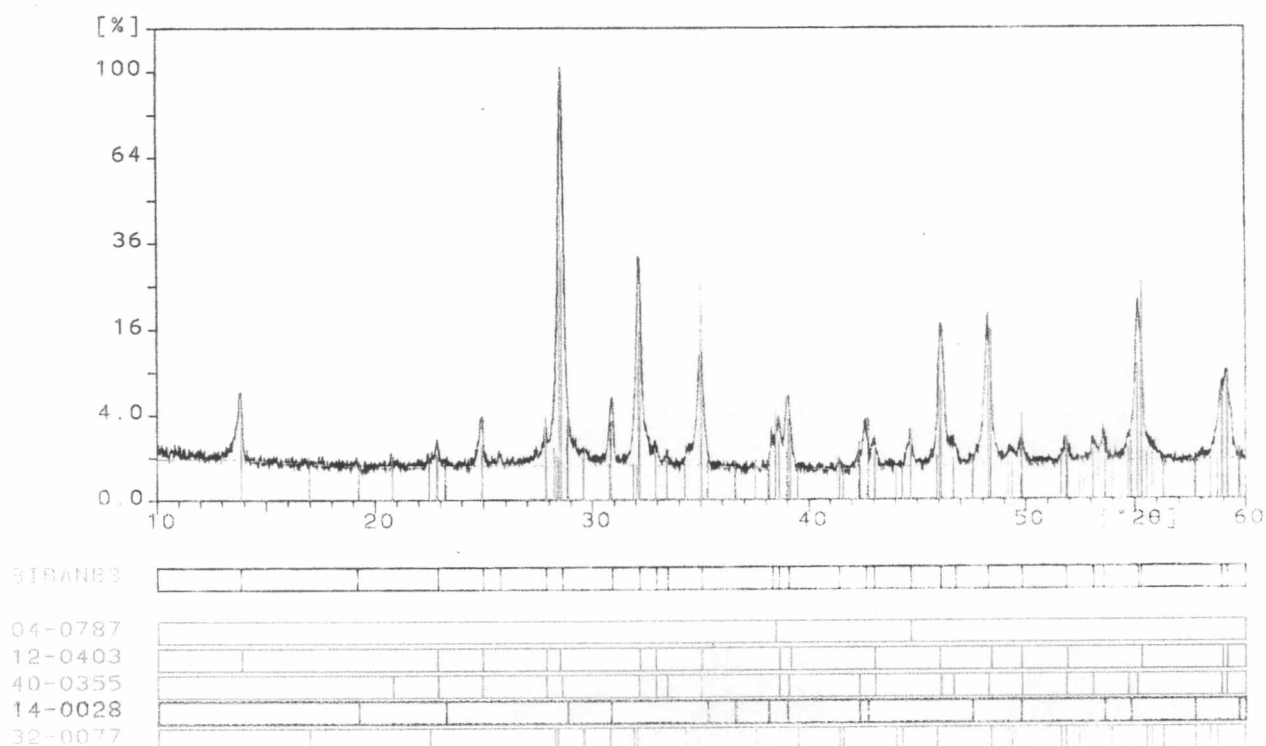




**Figura IV.1.1.** Espectro de difracción de rayos X correspondiente al producto sintetizado en crisol de platino, donde la ficha número 40-0355 corresponde a  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  (Tetr), 33-0210 es  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$ , 27-0052 es  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 12-0403 es  $\text{Bi-BaNb}_2\text{O}_9$  (Ort), 04-0787 es Al, 36-0356 es  $\text{BaNb}_2\text{O}_9$ , 22-0091 es  $\text{Ba}_3\text{PtO}_{10}$ .



**Figura IV.1.2** Espectro de difracción de rayos X de la muestra sintetizada en crisol de  $\text{SiO}_2$ , donde la ficha número 12-0403 corresponde a  $\text{Bi-BaNb}_2\text{O}_9$  (Ort), 40-0355 corresponde a  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  (Tetr), 04-0787 es Al, 14-0028 es  $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , 33-0176 es  $\text{BaSiO}_3$ .



**Figura IV.1.3.** Difractograma correspondiente a la muestra sintetizada en crisol de alúmina, donde la ficha número 04-0787 corresponde a Al, 12-0403 es Bi<sub>2</sub>BaNb<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Ort), 40-0355 es Bi<sub>2</sub>BaNb<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Tetr), 14-0028 es Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, 32-0077 es Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

En estos difractogramas es posible observar también los picos correspondientes al aluminio debido a la difracción del portamuestras.

Para minimizar la presencia de las fases Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> y BaNb<sub>5</sub>O<sub>16</sub> debido a la pérdida de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sublimación a alta temperatura y al porcentaje de pérdida de masa por el carbonato e hidroxycarbonato presentes en el reactivo se decidió trabajar aumentando en un 10 % el contenido estequiométrico del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal como se enunció en el Capítulo Experimental. Se estudió también el efecto que causa el tapar el crisol sin agregar exceso del reactivo mencionado.

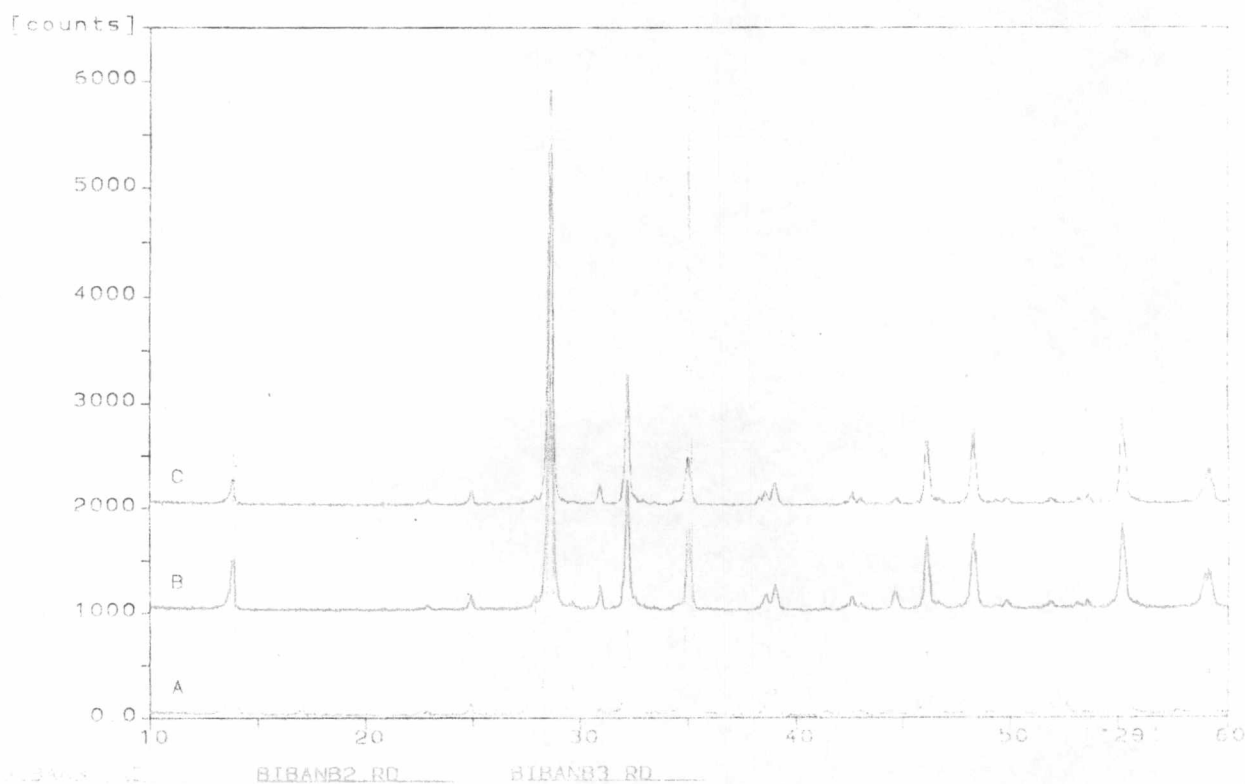
Se observó que el aumento del 10 % en el contenido del reactivo Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y efectuar el tratamiento térmico sin tapar el crisol era adecuado para minimizar el contenido de impurezas (síntesis 4).

La tabla IV.1.1 resume el análisis de los difractogramas de rayos X para las distintas síntesis.

| Síntesis | Análisis de los difractogramas de Rayos X.                                                                                                  |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|          | Componente mayoritario e impurezas                                                                                                          |
| 1        | $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ , $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |
| 2        | $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , $\text{BaSiO}_3$                                             |
| 3        | $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , $\text{BaNb}_2\text{O}_6$                                    |
| 4        | $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (muy baja proporción)                                          |
| 5        | $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , $\text{BaNb}_2\text{O}_6$                                    |

*Tabla IV.1.1 Análisis de los difractogramas de rayos- $\lambda$  de las distintas síntesis.*

La figura IV.1.4 muestra las diferencias en los difractogramas obtenidos con los distintos crisoles (síntesis 1,2,3).



*Figura IV.1.4 Difractogramas obtenidos del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  utilizando distintos crisoles. A) crisol de Pt, B) crisol de  $\text{SiO}_2$ , C) crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

Se analizó la influencia de la temperatura máxima del tratamiento térmico, se efectuaron síntesis a 1100 y 1000 °C., tal como se mencionó en el Capítulo Experimental. El tratamiento térmico más conveniente es el realizado a 1000 °C durante 8 hs en atmósfera de aire, programando el descenso de temperatura en forma gradual dentro del horno, con este tratamiento se obtiene el mínimo de impurezas.

De este análisis se pudo verificar que las condiciones de síntesis más convenientes son las correspondientes a la síntesis 4, por lo tanto esas son las utilizadas para la síntesis de los derivados sustitucionales (ver tabla III.1).

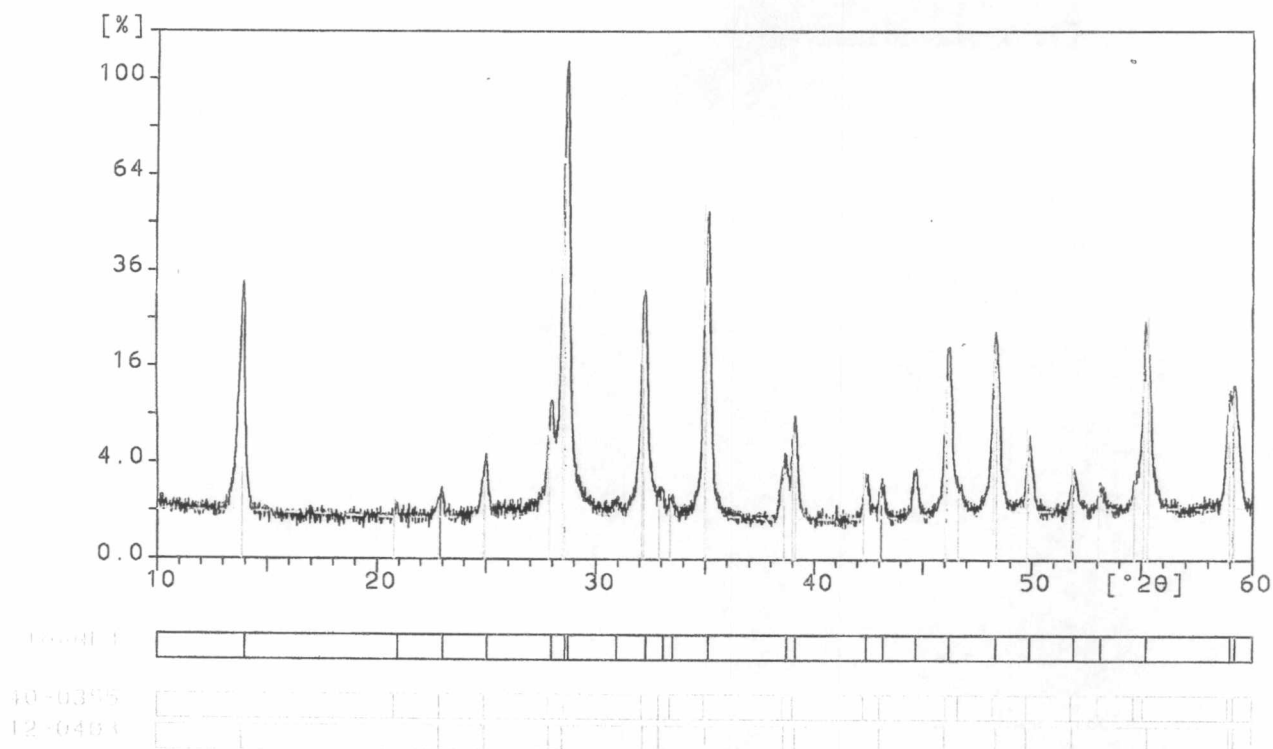
#### **IV.2 CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS- X**

Como ya se mencionó en el Capítulo anterior se hicieron diagramas de difracción de rayos X a las once muestras del compuesto en estudio, alcanzandose los siguientes resultados.:

##### **a) Compuesto puro.**

El compuesto bajo estudio se encuentra en dos fases, la primera corresponde a la fase tetragonal con grupo espacial I4/mmm y la segunda a una fase ortorrómbica con un grupo espacial que no esta unívocamente determinado.

Analizando el difractograma de rayos X obtenido del compuesto puro resulta muy difícil poder asignarlo a una sola de las fases pura, ya que algunas reflexiones podían ser justificadas por una sola de las fases y otras, por ambas fases (fig IV.2.1).



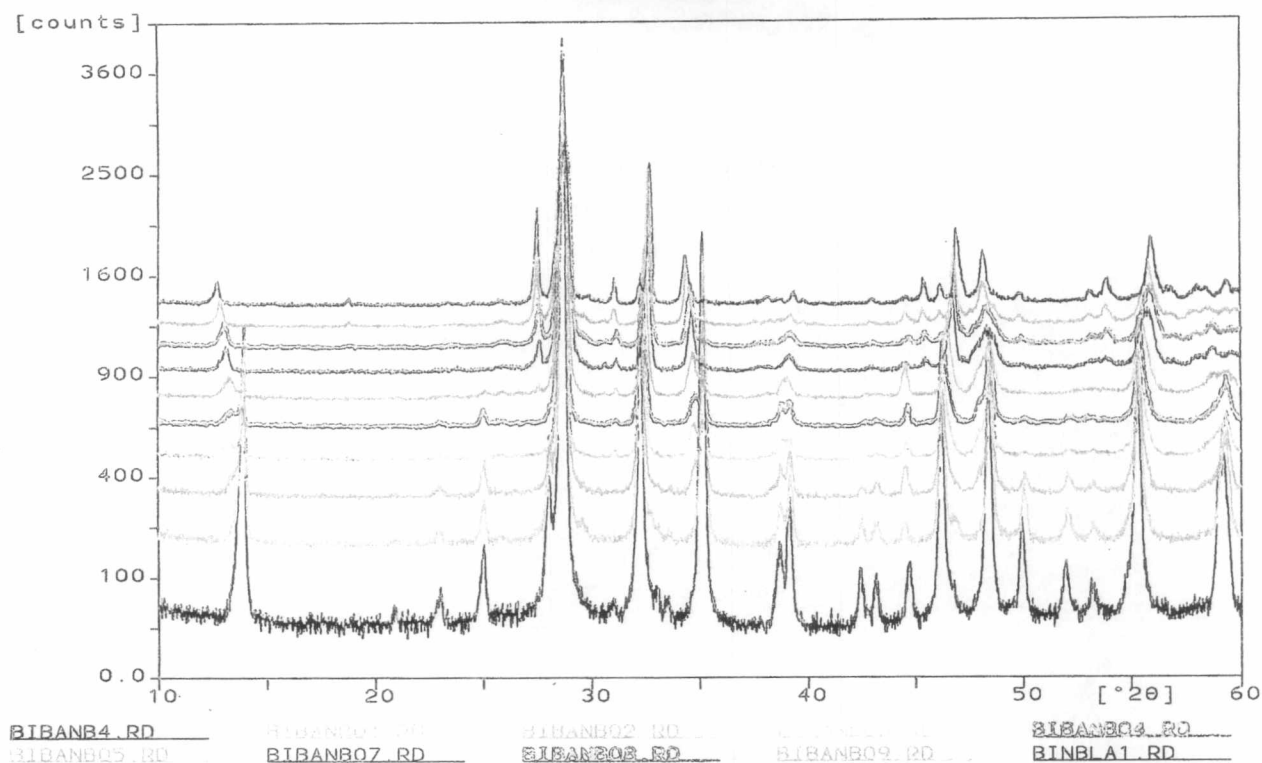
**Figura IV.2.1.** Difractograma de polvo del compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ , se puede distinguir la mezcla de las dos fases.

#### b) Derivados sustitucionales $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

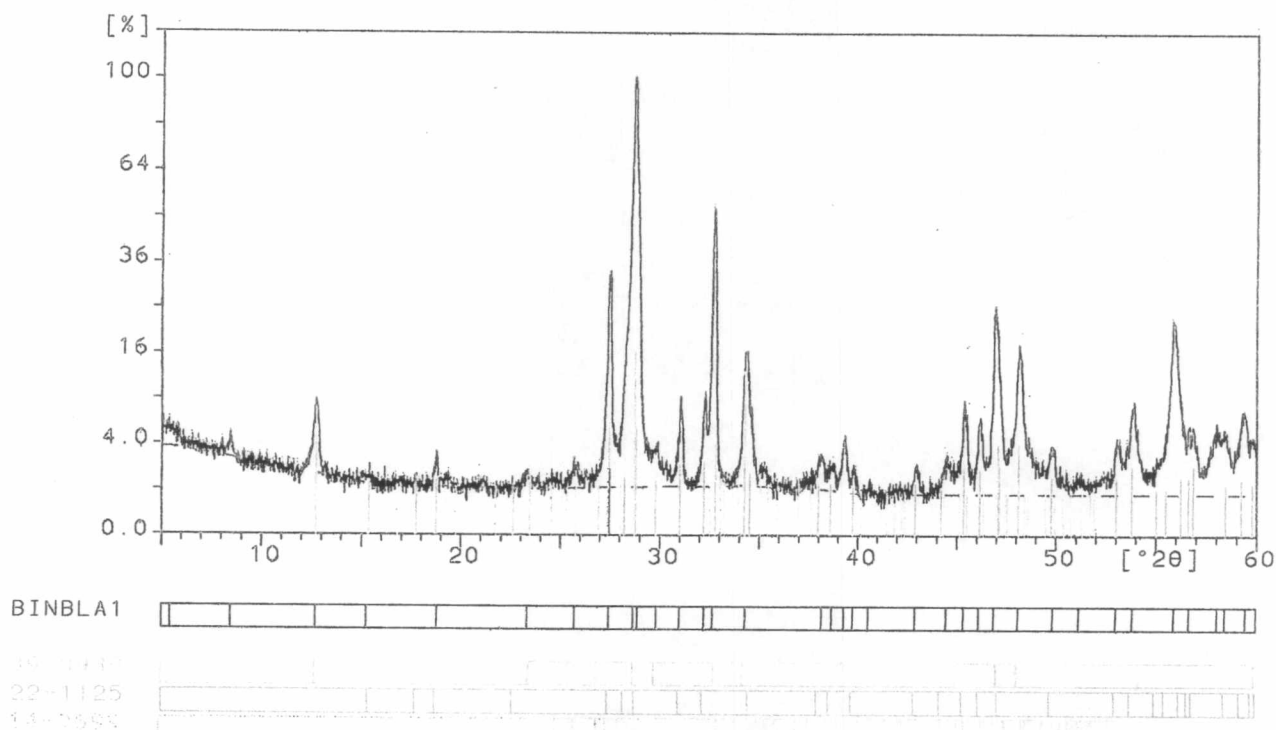
Los diagramas de difracción de las distintas muestras del compuesto dopado con La muestran para las mismas reflexiones cambios en intensidad y cambios en posición, tal como se observa en la figura IV.2.2. Estos corrimientos graduales en las posiciones de varias reflexiones junto con cambios graduales en las intensidades pone de manifiesto modificaciones estructurales a medida que se aumenta el contenido nominal de La.

La identificación de los diagramas de difracción de las muestras del compuesto dopado con La, para concentraciones nominales menores al 40%, revelan como componente mayoritario al compuesto  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  con los pequeños corrimientos ya mencionados en algunas de las reflexiones.

Para concentraciones mayores al 40% se observó la presencia de alguna impureza en los difractogramas, caracterizada por la presencia de varias reflexiones que coexisten con las reflexiones del compuesto de interés. Estos picos extras en el difractograma fueron asignados en principio a impurezas debidas a los compuestos  $\text{LaNbO}_4$  y  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , tal como se observa en la figura IV.2.3.



**Figura IV.2.2.** Superposición de los difractogramas obtenidos para las muestras dopadas con La y el compuesto puro  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ , donde BIBANB4 es  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ , BIBANB01 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB02 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB03 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB04 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB05 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB07 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB08 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BIBANB09 es  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , BINBLA1 es  $\text{Bi}_2\text{LaNb}_2\text{O}_9$ .



**Figura IV.2.3.** Identificación de las impurezas  $\text{LaNbO}_4$  y  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , donde la ficha número 39-0939 corresponde a  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , 22-1125 es  $\text{LaNbO}_4$ , 14-0699 es  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

### IV.3 PARÁMETROS DE RED

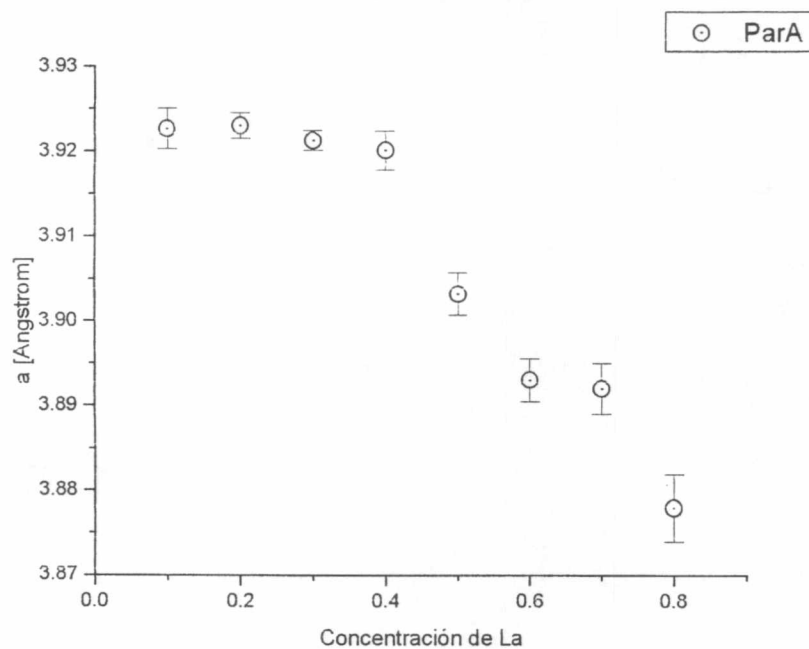
A partir de los corrimientos de algunas reflexiones que se observaron en la fig. IV.2.2, se realizaron cálculos preliminares de los parámetros de red utilizando el programa Pirum (31). Este programa permite calcular los parámetros de red mediante un proceso iterativo por método de mínimos cuadrados a partir de los espaciados obtenidos experimentalmente y de los parámetros de red del compuesto de partida.

Para esta etapa se supuso un sistema tetragonal, por simplicidad, y se consideraron los parámetros de red  $a$  y  $c$  junto con los espaciados observados para las distintas reflexiones. Como resultado de este ajuste preliminar se obtuvieron un conjunto de parámetros de red refinados, cuyos valores figuran en la tabla IV.3.1.

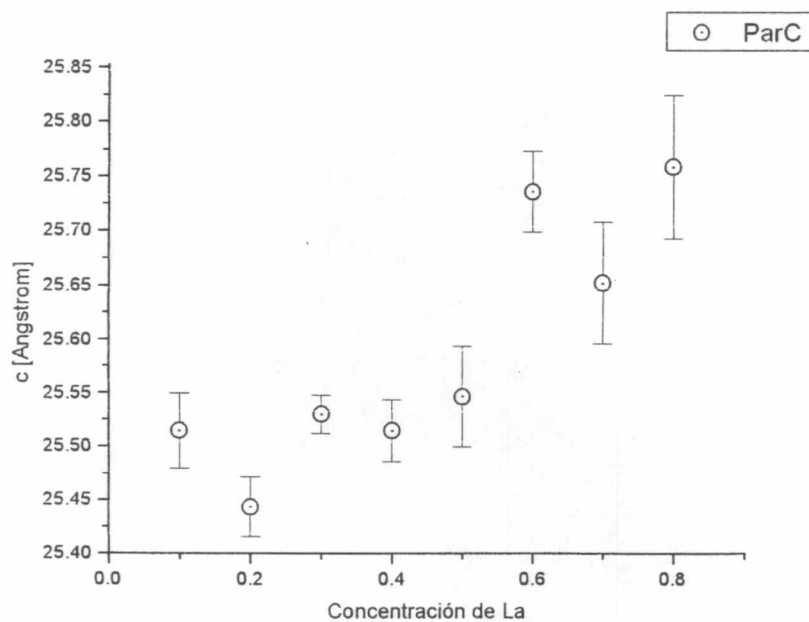
| Síntesis | $a$ (Å) | $c$ (Å) |
|----------|---------|---------|
| 0.1 La   | 9293.   | 25.559  |
| 0.2 La   | 3.929   | 25.558  |
| 0.3 La   | 3.919   | 25.594  |
| 0.4 La   | 3.915   | 25.655  |
| 0.5 La   | 3.907   | 25.816  |
| 0.6 La   | 3.899   | 25.887  |
| 0.7 La   | 3.892   | 25.912  |
| 0.8 La   | 3.884   | 25.940  |

*Tabla IV.3.1 Parámetros de red calculados con el programa Pirum, considerando una celda Tetragonal.*

Estos valores de parámetros de red pueden ser graficados tal como se presentan en la figura IV.3.1 y IV.3.2, donde se observan la evolución de  $a$  y  $b$  con la concentración de La respectivamente.



**Figura IV.3.1** Gráfico del parámetro de celda  $a$  en función de la concentración nominal de La



**Figura IV.3.1** Gráfico del parámetro de celda  $a$  en función de la concentración nominal de La

Estos primeros resultados reflejan una disminución en  $a$ - $b$  y un aumento en  $c$ , por lo que puede esperarse el ingreso de La en la celda.



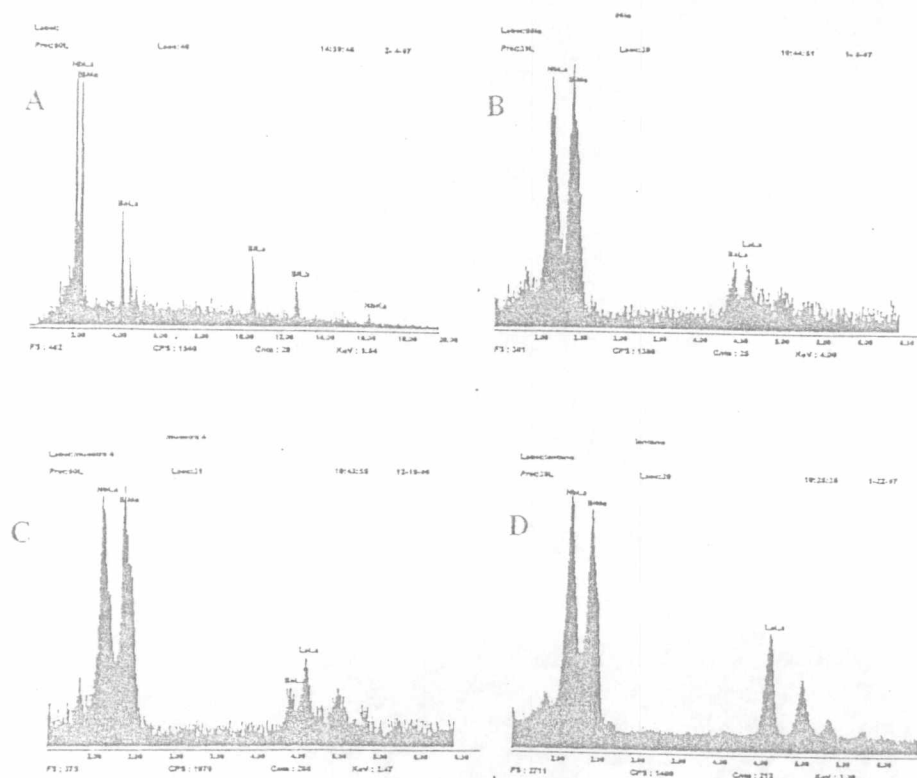
Los resultados definitivos de los parámetros de red se podrán observar cuando se presenten los resultados de los refinamiento por método Rietveld.

#### IV.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDAX.

Se analizaron los compuestos con distinto contenido de La con la técnica EDAX, sobre muestras incluidas y pulidas como ya se ha explicado en el capítulo Experimental.

Se observó que la diferencia entre los valores de energía de las líneas del Ba(L $\alpha$ ) y La (L $\alpha$ ) es muy pequeña  $\Delta L\alpha = 0.177$  KeV. La resolución al tomar los espectros de energía es de 0.40 Kev, esto hace que sea muy difícil interpretar los espectros en la zona entre 4 KeV y 5 KeV donde estan las líneas características L $\alpha$  del Ba y La y correlacionar las intensidades de estas líneas con los contenidos nominales de los mismos en cada una de las muestras, ya que estas se superponen.

Sin embargo hay mediciones en las que se observa que la línea del La (L $\alpha$ ) va creciendo en intensidad a medida que va creciendo el contenido nominal de La en las muestras con la correspondiente disminución en la línea de Ba (L $\alpha$ ), en forma concordante con sus concentraciones nominales respectivas , como se aprecia en la figura IV.4.1.



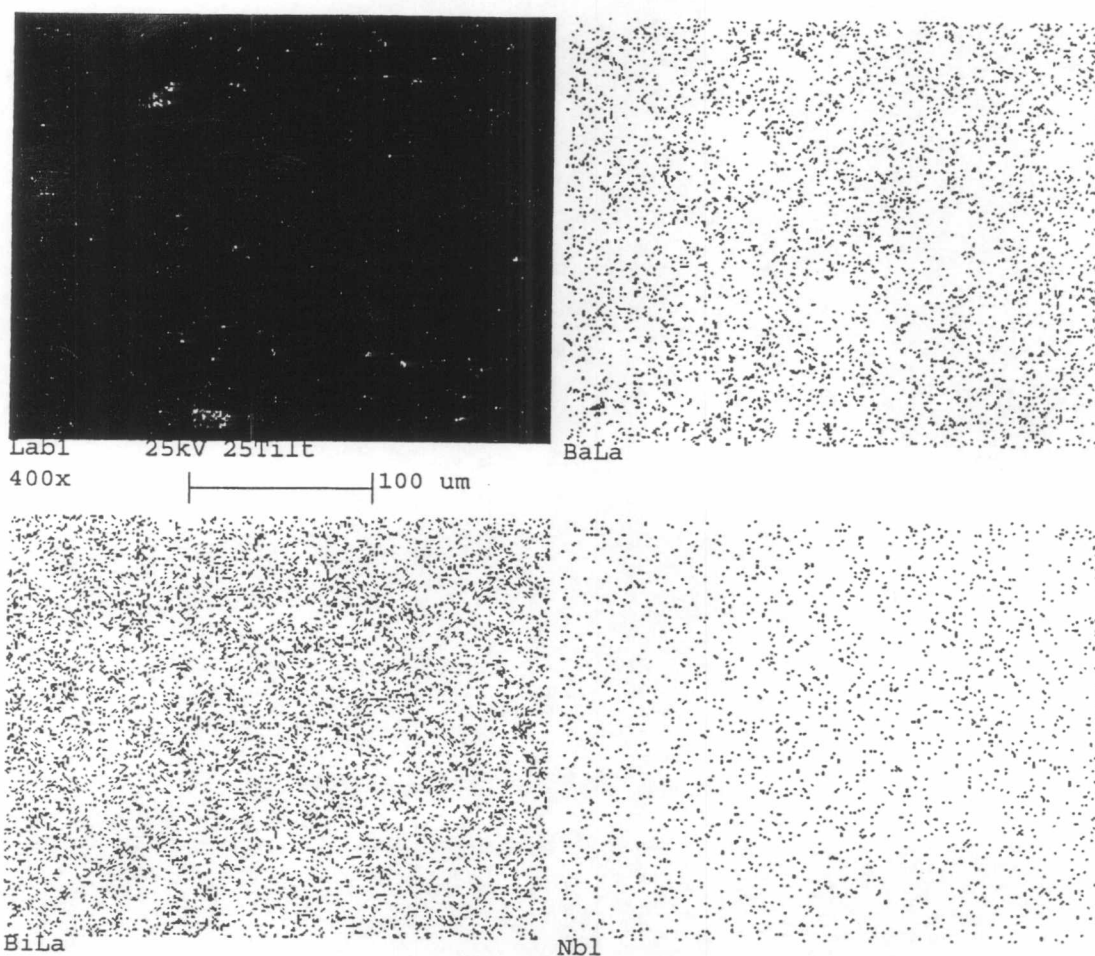
**Figura IV.4.1** Espectros obtenidos con el EDAX para las síntesis con composiciones nominales de La , A :0, B:0.5, C:0.6, D:1.

Se hicieron mapeos considerando solo tres de los elementos constitutivos, en algunos casos se tomaron Nb, Bi, Ba y en otros Bi, Ba, La.

En la figura IV.4.2 se muestran algunos mapeos de rayos X de los elementos Bi, Ba, La, realizados con EDAX en los cuales se puede ver:

a) Que para el aumento utilizado los elementos analizados parecían estar distribuidos homogéneamente, aunque conocemos la existencia de otras fases determinadas por difracción de rayos X no se puede evidenciar la segregación. Esto puede deberse a que los distintos compuestos presentan una granulometría similar y deben estar homogéneamente distribuidos.

b) Se observan zonas claras que no representan carencia del compuesto sino que son sombras de algunos aglomerados de granos del polvo de mayor tamaño que han quedado sobre la superficie; ésta no es plana ya que estas muestras, como se dijo en el cap III, son polvos y no fueron incluidas en resina acrílica ni pulidas.



*Figura IV.4.2. Reproducción de mapeo de los elementos Bi,Ba,La obtenido con el EDAX para la muestra con 80% de contenido nominal de La.*

A continuación se presenta la tabla IV.4.1 con los valores de porcentajes en peso semicuantitativos medidos para cada elemento en cada una de las muestras del compuesto dopado con La, se incluyen los valores esperados calculados según la estequiometría catiónica sin considerar el oxígeno de modo que

$$[ \text{Nb} ] + [ \text{Bi} ] + [ \text{Ba} ] + [ \text{La} ] = 100 \%.$$

|       | Nb (% en peso) |        | Bi (%en peso) |        | Ba (%en peso) |        | La (%en peso) |        |
|-------|----------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
|       | V. EXP         | V. TEO | V. EXP        | V. TEO | V. EXP        | V. TEO | V. EXP        | V. TEO |
| 0 La  | 22.464         | 25.07  | 58.441        | 56.39  | 19.905        | 18.53  |               |        |
| 0.1La | 21.255         | 25.130 | 61.820        | 56.53  | 14.775        | 16.72  | 2.150         | 1.878  |
| 0.2La | 21.528         | 25.123 | 60.587        | 56.52  | 7.958         | 14.858 | 9.932         | 3.757  |
| 0.3La | 21.934         | 25.06  | 62.873        | 56.4   | 9.853         | 12.96  | 5.341         | 5.619  |
| 0.4La | 20.421         | 25.05  | 59.625        | 56.349 | 11.613        | 11.10  | 8.342         | 7.49   |
| 0.5La | 21.135         | 25.05  | 59.316        | 56.33  | 9.406         | 9.25   | 10.143        | 9.36   |
| 0.6La | 22.65          | 25.035 | 58.05         | 56.30  | 5.745         | 3.7    | 13.544        | 14.96  |
| 0.7La | 20.546         | 25.04  | 64.923        | 56.31  | 14.208        | 5.55   | 0.353         | 13.11  |
| 0.8La | 23.396         | 25.035 | 59.164        | 56.30  | 3.115         | 3.7    | 14.325        | 14.96  |
| 0.9La | 22.375         | 25.03  | 58.780        | 56.29  | 1.546         | 1.85   | 17.299        | 16.83  |
| La    | 22.735         | 25.023 | 54.365        | 56.27  |               |        | 22.899        | 18.70  |

*Tabla IV.4.1. Porcentajes en peso obtenidos experimentalmente con el Edax de los elementos Nb,Bi, Ba, La y los porcentajes en peso teóricos .*

Del análisis de los valores presentados en la tabla IV.4.1 se puede decir que no se observan las tendencias esperadas en función de la composición. Hay un comportamiento variado en los valores obtenidos para el Ba y La respecto de la concentración nominal de las muestras.

Los valores de las mediciones de Nb siempre dieron dispersos, sin mostrar tendencia alguna. En el caso del Bi siempre el valor medido fue mayor que el valor teórico excepto en el que tiene el 100% de La.

Debe recalcar que el EDAX sólo permite mediciones semicuantitativas en composición y con un error mayor al 5% en peso. Esto hace que los resultados obtenidos sólo sean indicativos de la presencia de un determinado elemento (su abundancia debe ser >1% en peso para ser detectado).

#### IV.5. MICROSONDA ELECTRÓNICA

En esta sección se informan los resultados de los análisis realizados con microsonda electrónica sobre muestras con composición nominal creciente de La.

Se midió el porcentaje de los siguientes componentes Nb,Bi,Ba,La,O en varios puntos de cada muestra, elegidos por ser los puntos de mayor reflectividad, probablemente de tamaño cristalino mayor y superficie mejor pulida.

Los datos de cada muestra fueron agrupados según la similitud de los resultados.

Las tablas siguientes expresan el porcentaje de cada uno de los elementos citados para cada punto medido, el valor promedio de estas mediciones (VM) y los porcentajes calculados para cada la composición estequiométrica (VE) de la fase que más se aproxima a dicho valor medio.

##### **Muestra de composición nominal $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$**

Se observó homogeneidad en los valores correspondientes a todos los puntos medidos sobre esta muestra, dichos valores se corresponden con los de la fase  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

Los resultados de los siete puntos medidos se presentan en la tabla IV.5.1

| Medida      | Nb          | Bi          | Ba          | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| 1           | 22.00       | 47.12       | 14.42       | 1.58       | 14.29       |
| 2           | 19.87       | 52.34       | 12.20       | 1.28       | 15.61       |
| 3           | 19.95       | 50.28       | 12.18       | 1.32       | 15.83       |
| 4           | 21.66       | 46.04       | 14.17       | 1.57       | 14.11       |
| 5           | 21.66       | 46.81       | 13.92       | 1.91       | 15.35       |
| 6           | 21.53       | 47.29       | 13.18       | 1.81       | 16.39       |
| 7           | 21.93       | 47.66       | 13.56       | 1.64       | 15.83       |
| <b>V.M.</b> | <b>21.2</b> | <b>48.2</b> | <b>13.4</b> | <b>1.6</b> | <b>15.3</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>21.0</b> | <b>47.2</b> | <b>14.0</b> | <b>1.6</b> | <b>16.3</b> |

*Tabla IV.5.1 Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado de cada uno de los elementos de la muestra con contenido nominal 0.1 La.*

### Muestra de composición nominal $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

En la tabla IV.5.2 se presentan los resultados de los ocho puntos medidos en esta muestra.

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba          | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| 1           | 21.10       | 46.61       | 13.11       | 2.74       | 15.69       |
| 2           | 21.50       | 47.07       | 13.12       | 2.82       | 15.64       |
| 3           | 22.07       | 45.75       | 13.52       | 2.66       | 15.81       |
| 4           | 21.26       | 48.40       | 11.44       | 2.64       | 15.43       |
| 5           | 21.42       | 46.35       | 13.28       | 2.59       | 15.87       |
| 6           | 23.00       | 45.13       | 13.57       | 3.15       | 15.06       |
| 7           | 21.43       | 47.00       | 12.96       | 2.51       | 15.30       |
| 8           | 21.72       | 46.45       | 13.36       | 2.70       | 15.37       |
| <b>V.M.</b> | <b>21.7</b> | <b>46.6</b> | <b>13.0</b> | <b>2.7</b> | <b>15.5</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>21.0</b> | <b>47.2</b> | <b>12.4</b> | <b>3.1</b> | <b>16.3</b> |

*Tabla IV.5.2 Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado(VE) para la composición  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .*

Se observa una buena correspondencia entre el promedio de los valores medidos en los puntos elegidos para su análisis y el esperado para la composición nominal sintetizada, de estos resultados se podría deducir que se trata de una muestra monofásica cuya composición coincide con la nominal.

### Muestra de composición nominal $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

En esta muestra se midieron ocho puntos, sus resultados se reflejan en cuatro tablas organizados según su similitud. Se observa que el V.M.de una de ellas corresponde a la estequiometría del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_9$  y las otras a la estequiometría de los compuestos  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y una posible fase mixta del tipo  $\text{Bi}_4(\text{Ba},\text{La})\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .

Los valores reportados en la tabla IV.5.3 corresponden a dos puntos de composición similar.

| Medición   | Nb          | Bi          | Ba          | La         | O           |
|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| 1          | 20.49       | 52.25       | 9.36        | 3.05       | 15.28       |
| 2          | 20.70       | 49.75       | 10.35       | 3.50       | 15.43       |
| <b>V.M</b> | <b>20.6</b> | <b>51.0</b> | <b>9.9</b>  | <b>3.3</b> | <b>15.4</b> |
| <b>V.E</b> | <b>21.0</b> | <b>47.2</b> | <b>12.4</b> | <b>3.1</b> | <b>16.3</b> |

*Tabla IV.5.3 Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , sitio del Ba dopado por La.*

Se observa que los valores promedio de Nb y La coinciden aproximadamente con los esperados para la composición correspondiente para  $\text{La}=0.2$ , sin embargo parecería que si bien la suma de los porcentajes de Bi y Ba es la esperada, los valores individuales difieren. De esto se podría deducir que en el sitio dodecaédrico de la estructura está parcialmente sustituido el Ba por Bi.

En la tabla siguiente se presentan las mediciones de dos puntos cuya composición es próxima a la de la fase  $\text{Bi}_4\text{Nb}_3(\text{Ba},\text{La})\text{O}_{15}$ .

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 3           | 19.83       | 53.75       | 8.68       | 2.00       | 15.04       |
| 4           | 20.31       | 54.22       | 8.32       | 1.37       | 15.00       |
| <b>V.M.</b> | <b>20.1</b> | <b>54.0</b> | <b>8.5</b> | <b>1.7</b> | <b>15.0</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>19</b>   | <b>56</b>   | <b>9</b>   |            | <b>16</b>   |

*Tabla IV.5.4 Los valores medios tienen alguna relación con los porcentajes correspondientes a una fase mixta  $\text{Bi}_4\text{Nb}_3(\text{Ba},\text{La})\text{O}_{15}$ .*

Como se ha descrito en la introducción estas fases mixtas consisten en un apilamiento ordenado de fases de Aurivillius con distinto número de unidades perovskitas entre capas Bi-O.

En la tabla IV.5.5 se reproducen los valores de dos puntos de composición cercana a la nominal sintetizada.

| Medición   | Nb          | Bi          | Ba          | La          | O           |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 5          | 21.55       | 42.61       | 14.20       | 5.21        | 15.30       |
| 6          | 21.91       | 44.91       | 13.65       | 5.14        | 15.48       |
| <b>V.M</b> | <b>21.7</b> | <b>43.8</b> | <b>13.9</b> | <b>5.17</b> | <b>15.4</b> |
| <b>V.E</b> | <b>21.0</b> | <b>47.2</b> | <b>10.8</b> | <b>4.7</b>  | <b>16.3</b> |

*Tabla IV.5.5 Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , sitio dodecaédrico ocupado por Bi, Ba y La.*

La correspondencia de los valores medidos y el esperado es evidente si pensamos que el sitio dodecaédrico puede ser ocupado tanto por Ba como por Bi y La.

Los restantes dos valores medidos se muestran en la tabla IV.5.6, se refleja la similitud de los V.M. con los porcentajes de masas correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$ , donde parte del Bi que ocupa el sitio dodecaédrico está sustituido por átomos de Ba.

| Medición   | Nb          | Bi          | Ba           | La           | O           |
|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| 7          | 19.52       | 60.39       | 4.52         | 0.72         | 14.83       |
| 8          | 19.23       | 59.03       | 5.42         | 0.63         | 15.03       |
| <b>V.M</b> | <b>19.4</b> | <b>59.7</b> | <b>5.0</b>   | <b>0.7</b>   | <b>14.9</b> |
| <b>V.E</b> | <b>19.4</b> | <b>65.5</b> | <b>-----</b> | <b>-----</b> | <b>15.0</b> |

*Tabla IV.5.6 Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado para el compuesto  $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$ .*

#### **Muestra de composición nominal $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_9$**

En esta muestra fueron medidos seis puntos que pueden clasificarse en dos conjuntos: correspondientes a los compuestos  $\text{Bi}_4\text{BaNb}_3\text{O}_{14.5}$  y  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .

Los valores de cinco de los puntos medidos que corresponderían a la fase mixta  $\text{Bi}_4\text{BaNb}_3\text{O}_y$  se informan en la tabla IV.5.7



| Medición | Nb    | Bi    | Ba   | La    | O     |
|----------|-------|-------|------|-------|-------|
| 1        | 18.97 | 64.15 | 1.41 | 0.63  | 16.02 |
| 2        | 19.73 | 64.18 | 1.81 | 0.02  | 15.17 |
| 3        | 18.83 | 64.79 | 1.48 | 0.03  | 15.50 |
| 4        | 19.22 | 64.53 | 1.25 | 0.04  | 15.86 |
| 5        | 19.02 | 64.7  | 1.34 | 0.03  | 15.59 |
| V.M.     | 19.2  | 64.5  | 1.5  | 0.15  | 15.7  |
| V.E.     | 18.7  | 56.1  | 9.0  | ----- | 15.6  |

**Tabla IV.5.7** El valor esperado expresado en esta tabla se refiere al correspondiente para el compuesto  $Bi_4BaNb_3O_{14.5}$ .

Se observa una razonable correspondencia entre V.M. y V.E. si se considera que parte del Bi que ocupa el sitio dodecaédrico esta ocupado por Ba.

El sexto punto medido se compara con los porcentajes máxicos esperados para el compuesto  $Bi_5Nb_3O_{15}$ , el acuerdo es bueno como se puede apreciar en la tabla IV.5.8

| Medición | Nb    | Bi    | Ba    | La    | O     |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6        | 18.53 | 65.76 | 0.77  | 0.01  | 15.47 |
| V.E.     | 17.8  | 66.8  | ----- | ----- | 15.3  |

**Tabla IV.5.8** Porcentajes en peso medidos con la MEB y el valor esperado para el compuesto  $Bi_5Nb_3O_{15}$ .

#### **Muestra de composición nominal $Bi_2Ba_{0.4}La_{0.6}Nb_2O_y$**

Los análisis realizados sobre la muestra con contenido nominal de  $La=0.6$  se presentan en tres tablas, en ellas también se han agrupado las mediciones según la similitud de sus resultados.



| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 1           | 20.24       | 51.29       | 6.78       | 6.03       | 15.916      |
| 2           | 20.15       | 49.26       | 7.41       | 7.54       | 17.62       |
| 3           | 19.94       | 57.28       | 3.98       | 5.44       | 15.55       |
| 4           | 20.24       | 50.07       | 6.85       | 6.92       | 16.74       |
| 5           | 19.90       | 51.73       | 6.23       | 7.10       | 16.96       |
| 6           | 21.26       | 45.74       | 10.04      | 7.97       | 16.96       |
| 7           | 19.65       | 51.20       | 7.66       | 6.03       | 17.14       |
| 8           | 19.87       | 51.41       | 6.94       | 6.34       | 19.69       |
| 9           | 19.93       | 50.81       | 7.40       | 6.99       | 16.78       |
| <b>V.M.</b> | <b>20.1</b> | <b>51.0</b> | <b>7.0</b> | <b>6.7</b> | <b>17.5</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>20.9</b> | <b>47.2</b> | <b>9.3</b> | <b>6.3</b> | <b>16.3</b> |

*Tabla IV. 5.9. Porcentajes en peso medidos por la MEB que corresponden a la estequiometría del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .*

En la tabla IV 5.9 se recopilan los resultados de nueve mediciones. Se observa una coincidencia razonable entre los valores medios y los correspondientes a la muestra cuyo contenido de La es igual a 0.4, excepto por el hecho de que el sitio dodecaédrico ocupado por el Ba estaría parcialmente sustituido por el Bi. La suma de los porcentajes másicos de Ba y Bi son bastante próximos y el aumento en el contenido de O se justifica plenamente teniendo en cuenta que el sustituyente tiene un estado de oxidación mayor ( $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$ ).

La tabla IV.5.10 refleja los resultados de los puntos con composición próxima al compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , en el que se observa que el Ba podría estar dopando el sitio del Bi.

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 10          | 17.85       | 62.03       | 4.22       | 0.69       | 18.60       |
| 11          | 18.90       | 62.37       | 3.32       | 0.69       | 16.25       |
| 12          | 19.26       | 66.47       | 0.66       | 0.00       | 14.47       |
| <b>V.M.</b> | <b>18.7</b> | <b>63.6</b> | <b>2.7</b> | <b>0.7</b> | <b>16.4</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>17.8</b> | <b>66.8</b> | -----      | -----      | <b>15.3</b> |

*Tabla IV.5.10 Porcentajes en peso medidos por la MEB, correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , Ba dopando sitio de Bi.*

Los resultados de otros cuatro puntos medidos se presentan en la tabla IV.5.11, la composición de los mismos correspondería a una fase mixta tipo  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  con un dopaje mixto de Ba y La en el sitio del Bi.

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 13          | 18.39       | 57.81       | 4.32       | 3.16       | 16.33       |
| 14          | 18.97       | 60.63       | 2.00       | 3.54       | 16.65       |
| 15          | 19.46       | 55.48       | 6.46       | 3.64       | 16.00       |
| 16          | 19.88       | 58.64       | 4.82       | 3.22       | 16.40       |
| <b>V.M.</b> | <b>19.2</b> | <b>58.1</b> | <b>4.4</b> | <b>3.4</b> | <b>16.4</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>17.8</b> | <b>66.8</b> | -----      | -----      | <b>15.3</b> |

*Tabla IV.5.11 Porcentajes en peso medidos por MEB en la muestra con 0.6 %La, correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , sitio del Bi parcialmente ocupado por Ba y La.*

#### **Muestra de composición nominal : $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_y$**

Sobre esta muestra se determinó la composición porcentual en siete puntos distintos, obteniéndose los siguientes resultados:

En la tabla IV.5.12 se presentan los valores obtenidos para un punto medido cuya relación porcentual sería:  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , composición no reconocida en la base de datos. Se conoce la existencia de una solución sólida (ss) reportada para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en que por cada mol de óxido de Bi habría como máximo un 23.5 % de óxido de niobio. La composición porcentual máxima de esa solución sólida es: Bi= 79.3%, Nb= 8.1% y

O= 12.6% , estos valores difieren de los medidos, por lo tanto no se trata de un punto de esa solución sólida ni de un compuesto puro que aparezca en la base de datos.

| Medición | Nb    | Bi    | Ba   | La   | O     |
|----------|-------|-------|------|------|-------|
| 1        | 11.82 | 75.01 | 0.15 | 0.17 | 13.61 |

*Tabla IV.5.12 Medición correspondiente a un punto cuya relación estequiométrica correspondería a  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  , compuesto cuya existencia no está reportada.*

En la tabla IV.5.13 se reproducen los valores de un punto medido que parecería corresponder a la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  , se observa una buena correspondencia de los V.M. con los esperados para esta fase.

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba    | La    | O           |
|-------------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|
| 2           | 18.22       | 66.33       | 0.41  | 0.23  | 14.32       |
| <b>V.E.</b> | <b>17.8</b> | <b>66.8</b> | ----- | ----- | <b>15.3</b> |

*Tabla IV.5.13 Medición de un punto correspondiente al compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .*

Los datos medidos en otros cinco puntos reportados en la tabla IV.5.14 parecerían ser similares a los del compuesto  $\text{Ba}_4\text{LaNb}_3\text{O}_{15}$ . En este caso habría que interpretar también ciertas sustituciones entre Bi, Ba y La.

| Medición    | Nb           | Bi           | Ba          | La           | O            |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| 3           | 19.75        | 55.40        | 1.62        | 7.93         | 16.56        |
| 4           | 20.31        | 51.60        | 3.51        | 10.19        | 16.35        |
| 5           | 20.42        | 52.80        | 1.34        | 10.44        | 17.07        |
| 6           | 20.82        | 52.16        | 0.82        | 11.34        | 17.04        |
| 7           | 20.35        | 51.33        | 2.33        | 10.64        | 16.57        |
| <b>V.M.</b> | <b>20.33</b> | <b>52.66</b> | <b>1.92</b> | <b>10.11</b> | <b>16.72</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>18.7</b>  | <b>56.0</b>  | -----       | <b>9.3</b>   | <b>16.0</b>  |

*Tabla IV.5.14 Composición aproximada correspondiente a la fase mixta de fórmula:*



### Muestra de composición nominal $\text{Bi}_2\text{LaNb}_2\text{O}_y$ .

En los presentes resultados se observa multiplicidad de fases en concordancia con los resultados obtenidos en la caracterización por rayos X de polvo. Los puntos caracterizados corresponden a las fases:  $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{NbO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{LaNb}_2\text{O}_{9.5}$ .

En la tabla IV.5.15 se presentan los resultados de tres puntos cuya composición sería  $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$ , este compuesto tiene la misma estructura que la fase de Aurivillius estudiada, donde el sitio dodecaédrico está ocupado por Bi. Los porcentajes medidos indicarían una posible sustitución de Bi por La.

Las medidas de los puntos de composición similar a  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  se reúnen en la tabla IV.5.16, el cálculo de la estequiometría a partir de los porcentajes da dicha composición, cuya existencia real no conocemos hasta el momento, tal como fue explicado en un párrafo anterior.

Se midieron también puntos con composición cercana a  $\text{Bi}_2\text{NbO}_6$ , esta impureza fue registrada por rayos X en polvo en distintas muestras, dichos valores se presentan en la tabla IV.5.17.

En la tabla IV.5.18 se pueden ver los resultados correspondientes a la fase  $\text{Bi}_2\text{LaNb}_2\text{O}_{9.5}$ , los porcentajes calculados (V.E.) para esta composición coinciden bastante bien con las medidas efectuadas en 4 puntos de la muestra. Esta fórmula corresponde a la estructura de Aurivillius estudiada donde el sitio dodecaédrico estaría ocupado por el La. El estado de oxidación 3+ del La justifica el exceso de O.

| medición | Nb    | Bi    | Ba    | La    | O     |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1        | 19.89 | 60.62 | 0.00  | 5.08  | 15.59 |
| 2        | 18.97 | 59.83 | 0.00  | 6.50  | 17.24 |
| 3        | 19.56 | 61.27 | 0.00  | 4.81  | 16.32 |
| V.M.     | 19.5  | 60.6  | 0.0   | 5.5   | 16.4  |
| V.E.     | 19.4  | 65.5  | ----- | ----- | 15.0  |

**Tabla IV.5.15** Porcentajes en peso medidos con la MEB de la muestra con contenido nominal 100 % de La correspondientes a la fase  $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$  donde el Bi que ocupa el sitio dodecaédrico está parcialmente sustituido por La.

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La         | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 4           | 11.70       | 74.80       | 0.00       | 0.25       | 14.63       |
| 5           | 11.94       | 74.11       | 0.04       | 0.45       | 13.99       |
| 6           | 11.69       | 75.90       | 0.03       | 0.97       | 14.25       |
| 7           | 11.65       | 75.73       | 0.00       | 0.13       | 14.54       |
| 8           | 12.13       | 75.11       | 0.01       | 0.37       | 14.19       |
| <b>V.M.</b> | <b>11.8</b> | <b>75.1</b> | <b>0.0</b> | <b>0.4</b> | <b>14.3</b> |

*Tabla IV.5.16 Mediciones correspondientes a la relación estequiométrica  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$   
(composición no reportada)*

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba           | La           | O           |
|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| 9           | 17.97       | 66.96       | 0.00         | 0.12         | 15.76       |
| 10          | 13.57       | 69.36       | 0.00         | 0.06         | 16.34       |
| <b>V.M.</b> | <b>15.8</b> | <b>68.2</b> | <b>0.0</b>   | <b>0.1</b>   | <b>16.0</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>15.3</b> | <b>68.9</b> | <b>-----</b> | <b>-----</b> | <b>15.8</b> |

*Tabla IV.5.17 Mediciones correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_2\text{NbO}_6$*

| Medición    | Nb          | Bi          | Ba         | La          | O           |
|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| 11          | 19.00       | 51.00       | 0.00       | 13.86       | 17.57       |
| 12          | 21.65       | 42.45       | 0.00       | 19.40       | 17.57       |
| 13          | 20.08       | 50.21       | 0.00       | 14.23       | 16.66       |
| 14          | 19.78       | 54.84       | 0.00       | 10.55       | 16.30       |
| <b>V.P</b>  | <b>20.1</b> | <b>49.6</b> | <b>0.0</b> | <b>14.5</b> | <b>17.0</b> |
| <b>V.E.</b> | <b>20.8</b> | <b>46.7</b> | <b>0.0</b> | <b>15.5</b> | <b>17.0</b> |

*Tabla IV.5.18 Los porcentajes expresados en la fila correspondiente al valor esperado se refieren a la composición  $\text{Bi}_2\text{LaNb}_2\text{O}_{9.5}$*

Hay que mencionar que no se consideraron todas las mediciones de los distintos puntos que se tomaron en las muestras, sino que se hizo una selección de las mediciones obtenidas y se consideraron solo las que el total del total analítico ( la suma de la concentración del % en peso) daban muy aproximado al 100%.

Debe aclararse que estas determinaciones no nos permiten cuantificar el contenido de cada una de las fases en una muestra dada ya que los puntos a medir no fueron elegidos al azar, además sería necesaria una mayor estadística imposible de efectuar por las características particulares de la superficies de la muestras.

En las tablas se puede observar que los valores obtenidos en promedio no difieren mucho de los valores esperados. Esto era de esperarse ya que sabemos que la microsonda electrónica respecto al microscopio electrónico de barrido, por utilizar patrones de los elementos, tiene mas precisión en las mediciones; sin embargo la dispersión de los valores observados podría deberse a que no contamos con la situación ideal de una superficie tipo espejo de la muestra debido a sus características particulares, en especial a la baja cohesión de los granos por no tratarse de pastillas sintetizadas.

#### **IV.6 Refinamientos por el Método de Rietveld.**

Los resultados obtenidos por el método de Rietveld permitirán estudiar la estructura cristalina del compuesto  $(\text{Bi}_2(\text{Ba}_{x-1}-\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_9)$  obtenido con diferente contenido de La ( $0 \leq x \leq 1$ ), por otra parte permitirían cuantificar las fases presentes en cada una de las muestras.

Puesto que los resultados de difracción de Rayos-X, en la etapa de identificación, mostraron la existencia de dos fases (tetragonal y ortorrómbica), se trató de ajustar los primeros espectros de difracción obtenidos considerando esas dos fases. Como ya se mencionó en el capítulo de Técnicas Experimentales, el proceso de refinamiento se inició con las siguientes variables: factor de escala, fondo, parámetros de celda, ancho de las reflexiones y corrimiento de cero, hasta llegar a convergencia. Posteriormente se incluyeron las posiciones atómicas como variables del proceso de refinamiento buscando un mejor acuerdo en intensidad. Fue muy difícil, en general imposible, alcanzar convergencia en esta etapa y los índices de ajuste no mostraban resultados muy satisfactorios. A pesar de esto, se intentó refinar factores térmicos isotrópicos para cada uno de los átomos. Como resultado de estos intentos se alcanzaron valores negativos de los mismos sin observar mejoras evidentes en el ajuste, razón por la cual solamente se consideró un factor térmico común e igual para todos los átomos ( $B_{\text{ov}}$ ).

Se realizaron muchos intentos para mejorar los ajustes, uno de ellos fue refinar los factores de ocupación de los átomos pesados buscando indicios acerca de las discrepancias del ajuste, pero esto no condujo a ningún tipo de mejora. Por otra parte también se intentó la posibilidad de dopar el sitio de Ba con Bi o el sitio de Bi con Ba, como surge de algunos resultados de microsonda electrónica, pero estos intentos también resultaron infructuosos.

Otros intentos, como modelar la asimetría de los picos, no produjo mejora en la forma del perfil del pico y por consiguiente en el ajuste.

A pesar de obtener altos índices de acuerdo, indicio de un pobre ajuste, la comparación visual del diagrama calculado con el experimental no parecía tan desajustado. Aunque era necesario mejorar el acuerdo entre varias intensidades, el acuerdo visual era razonable.

Del análisis del comportamiento de algunas variables se consideró oportuno un refinamiento por bloques, permitiendo el refinamiento de las variables que influían en la posición de los picos mientras se mantenían constantes las que modificaban la intensidad de los mismos durante una primera serie de ciclos de refinamiento y en los siguientes se mantuvieron constantes las variables que modifican la posición mientras se refinan aquellas que influyen en las intensidades. Este proceso de varias etapas fue repetido hasta alcanzar el mínimo factor de acuerdo posible.

A partir de estos primeros resultados se comenzó un segundo proceso de refinamiento, refinando las estructuras de aquellas muestras que contenían hasta el 50% de contenido nominal de La, considerando las mismas dos fases que antes, siguiendo la secuencia inicial en el proceso de refinamiento y excluyendo la zona de  $5^\circ$  a  $15^\circ$  que origina mucho error, hasta alcanzar el mínimo factor de acuerdo.

Se observó que las posiciones atómicas de los oxígenos variaban mucho de un ciclo a otro, a modo de un proceso oscilatorio, por este motivo se consideró oportuno colocar restricciones en las posiciones de los mismos, obligando que las distancias y ángulos entre ellos sean adecuados para el octaédro que determinan.

Cuando en estas condiciones se alcanzó un mínimo en el factor de acuerdo, se relajaron las restricciones a valores de mejor acuerdo sin grandes distorsiones, a modo de un proceso convergente.

Los resultados alcanzados de esta manera se resumen en un conjunto de tablas en las cuales se presentan las posiciones de todos los átomos del modelo ortorrómbico ( $x_o, y_o, z_o$ ) y



del modelo tetragonal ( $z_t$ ). Las coordenadas  $x_t$ ,  $y_t$  del modelo tetragonal no se incluyen en las tablas porque son fijas por simetría (todos los átomos están en posición especial).

La tabla IV.6.1 presenta los resultados para el compuesto sin La, siendo los números entre paréntesis el error en cada coordenada.

Las tablas IV.6.2, IV.6.3, IV.6.4, IV.6.5 y IV.6.6 presentan los resultados para las muestras que contienen nominalmente 10, 20, 30, 40, y 50% de La respectivamente.

|                | $z_t$    | $x_o$     | $y_o$    | $z_o$     |
|----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Ba             | 0.00000  | 0.027(5)  | 0.496(5) | 0.50000   |
| Bi             | 0.202(1) | 0.001(1)  | 0.497(2) | 0.7038(1) |
| Nb             | 0.409(2) | -0.024(2) | 0.007(5) | 0.5898(2) |
| O <sub>1</sub> | 0.5000   | 0.10 (1)  | -0.00(1) | 0.50000   |
| O <sub>2</sub> | 0.344(2) | 0.077(9)  | 0.01(2)  | 0.685(1)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000  | 0.252(9)  | 0.25(1)  | 0.217(1)  |
| O <sub>4</sub> | 0.422(1) | 0.30(1)   | 0.24(1)  | 0.585(2)  |
| O <sub>5</sub> |          | 0.29(1)   | -0.24(1) | 0.584(2)  |

**Tabla IV.6.1** Posiciones atómicas del compuesto  $Bi_2BaNb_2O_9$ .

|                | $z_t$    | $x_o$     | $y_o$    | $z_o$     |
|----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Ba             | 0.00000  | 0.0194(4) | 0.495(2) | 0.50000   |
| Bi             | 0.196(1) | 0.002(2)  | 0.491(1) | 0.7036(1) |
| Nb             | 0.413(1) | -0.019(2) | 0.013(2) | 0.5899(1) |
| O <sub>1</sub> | 0.5000   | 0.115(9)  | -0.01(1) | 0.50      |
| O <sub>2</sub> | 0.358(2) | 0.09(1)   | 0.06(1)  | 0.695(1)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000  | 0.239(9)  | 0.25(1)  | 0.215(1)  |
| O <sub>4</sub> | 0.432(1) | 0.321(8)  | 0.28(1)  | 0.594(2)  |
| O <sub>5</sub> |          | 0.309(8)  | -0.26(1) | 0.593(2)  |

**Tabla IV.6.2:** Posiciones atómicas de la fase tetragonal y ortorrómbica para el compuesto  $Bi_2Ba_{0.9}La_{0.1}Nb_2O_9$ .



|                | $z_t$    | $x_o$     | $y_o$    | $z_o$     |
|----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Ba             | 0.00000  | 0.012(4)  | 0.500(3) | 0.50000   |
| Bi             | 0.200(1) | -0.001(1) | 0.491(1) | 0.7035(1) |
| Nb             | 0.404(2) | -0.011(4) | 0.007(3) | 0.5898(1) |
| O <sub>1</sub> | 0.5000   | 0.111(9)  | -0.00(1) | 0.50000   |
| O <sub>2</sub> | 0.342(2) | 0.112(9)  | 0.06(1)  | 0.688(1)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000  | 0.248(9)  | 0.24(1)  | 0.226(1)  |
| O <sub>4</sub> | 0.420(1) | 0.308(8)  | 0.26(1)  | 0.588(2)  |
| O <sub>5</sub> |          | 0.29(1)   | -0.25(1) | 0.586(1)  |

*Tabla IV.6.3: Posiciones atómicas de la fase tetragonal y ortorrómbica para el compuesto  $Bi_2Ba_{0.8}La_{0.2}Nb_2O_9$ .*

|                | $z_t$     | $x_o$     | $y_o$    | $z_o$     |
|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Ba             | 0.00000   | 0.028(3)  | 0.514(5) | 0.50000   |
| Bi             | 0.2026(2) | -0.002(2) | 0.492(3) | 0.7031(2) |
| Nb             | 0.4097(4) | 0.012(4)  | 0.009(6) | 0.5886(3) |
| O <sub>1</sub> | 0.50000   | 0.07(1)   | -0.05(1) | 0.50000   |
| O <sub>2</sub> | 0.3749(2) | 0.06(1)   | -0.03(2) | 0.629(2)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000   | 0.250(9)  | 0.251(9) | 0.246(3)  |
| O <sub>4</sub> | 0.416(1)  | 0.49(1)   | 0.04(1)  | 0.518(2)  |
| O <sub>5</sub> |           | 0.314(9)  | -0.31(1) | 0.562(2)  |

*Tabla IV.6.4: Posiciones atómicas de la fase tetragonal y ortorrómbica para el compuesto  $Bi_2Ba_{0.7}La_{0.3}Nb_2O_9$ .*

|                | $z_t$     | $x_o$     | $y_o$     | $z_o$     |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ba             | 0.00000   | -0.011(6) | 0.502(8)  | 0.50000   |
| Bi             | 0.2004(6) | -0.003(3) | 0.504(3)  | 0.7034(3) |
| Nb             | 0.4060(9) | -0.01(1)  | -0.004(8) | 0.5890(5) |
| O <sub>1</sub> | 0.50000   | 0.01(1)   | 0.12(1)   | 0.50000   |
| O <sub>2</sub> | 0.346(2)  | 0.09(2)   | -0.10(1)  | 0.666(2)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000   | 0.248(8)  | 0.246(8)  | 0.236(2)  |
| O <sub>4</sub> | 0.422(1)  | 0.275(9)  | 0.25(1)   | 0.594(2)  |
| O <sub>5</sub> |           | 0.290(9)  | -0.20(1)  | 0.557(2)  |

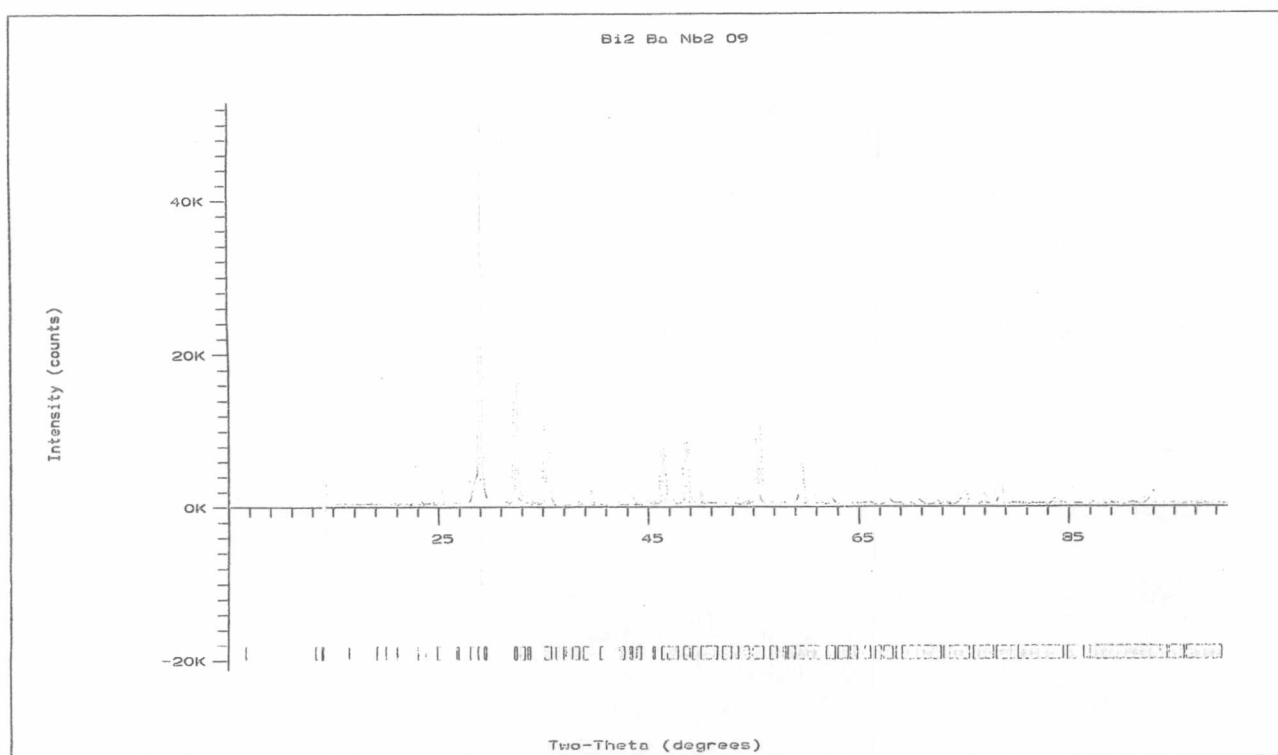
**Tabla IV.6.5:** Posiciones atómicas de la fase tetragonal y ortorrómbica para el compuesto  $Bi_2Ba_{0.6}La_{0.4}Nb_2O_9$ .

|                | $z_t$     | $x_o$    | $y_o$    | $z_o$     |
|----------------|-----------|----------|----------|-----------|
| Ba             | 0.00000   | 0.05(1)  | 0.506(7) | 0.50000   |
| Bi             | 0.2020(4) | 0.0000   | 0.489(3) | 0.7051(3) |
| Nb             | 0.4084(6) | 0.07(1)  | 0.005(8) | 0.5929(5) |
| O <sub>1</sub> | 0.50000   | 0.07(1)  | -0.15(1) | 0.50000   |
| O <sub>2</sub> | 0.355(2)  | 0.08(2)  | 0.08(2)  | 0.661(2)  |
| O <sub>3</sub> | 0.25000   | 0.254(9) | 0.253(9) | 0.232(2)  |
| O <sub>4</sub> | 0.426(1)  | 0.34(1)  | 0.20(1)  | 0.554(3)  |
| O <sub>5</sub> |           | 0.29(1)  | -0.29(1) | 0.589(2)  |

**Tabla IV.6.6:** Posiciones atómicas de la fase tetragonal y ortorrómbica para el compuesto  $Bi_2Ba_{0.5}La_{0.5}Nb_2O_9$ .

El resultado de los refinamientos puede ser observado visualmente en figuras que muestran el espectro experimental ( en línea de puntos) y el espectro teórico (línea llena ) así como la diferencia entre ambas (en la parte inferior).

Como muestra de ello en la figura IV.6.1 se presenta uno de los diagramas refinados correspondiente al compuesto con el 10 % de concentración nominal de “La” . Este tipo de figura es similar a los hallados para las muestras con contenido nominal de “La” desde 0% hasta 50%.



**Figura IV.6.1:** Diagrama del refinamiento por el método de Rietveld del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

A partir del 40% se ponen en evidencia serias dificultades entre el diagrama calculado y el experimental como puede observarse el figura IV.6.2 que muestra el diagrama de refinamiento obtenido para la muestra con el 50% de contenido nominal de La. Esta discrepancia está directamente vinculada con la observación de fases parásitas en la muestra, tal como se podía esperar de los resultados de microsonda electrónica.

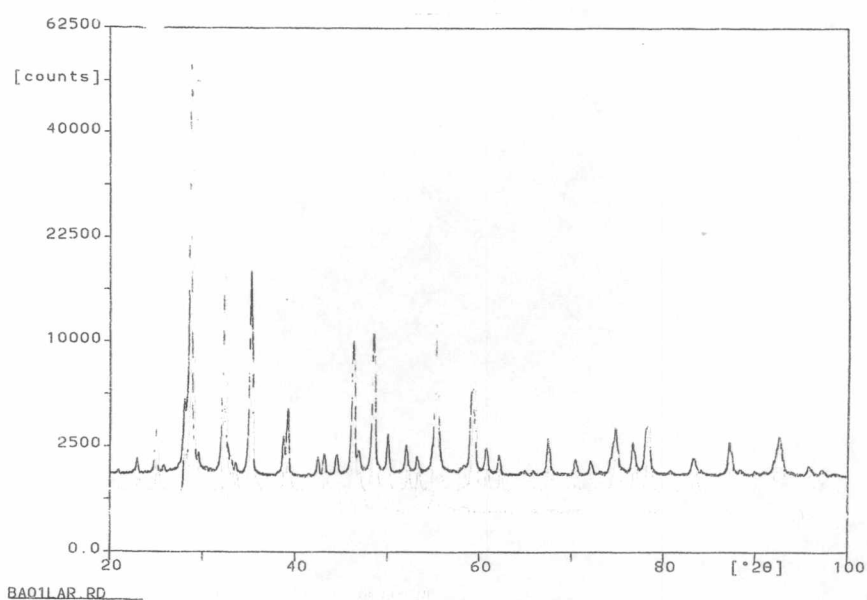


Por último, estos refinamientos permiten observar los porcentajes de cada una de las fases presentes en estos compuestos. Dichos resultados se presentan en la tabla IV.6.8.

| Contenido de La | % de fase ortorrómbica | %de fase tetragonal |
|-----------------|------------------------|---------------------|
| 0               | 90.28                  | 9.72                |
| 0.1             | 91.94                  | 8.06                |
| 0.2             | 90.18                  | 9.82                |
| 0.3             | 57.56                  | 42.44               |
| 0.4             | 58.62                  | 41.38               |
| 0.5             | 58.31                  | 41.69               |

**Tabla IV.6.8** Porcentajes de fase ortorrómbica y tetragonal en función del contenido nominal de La.

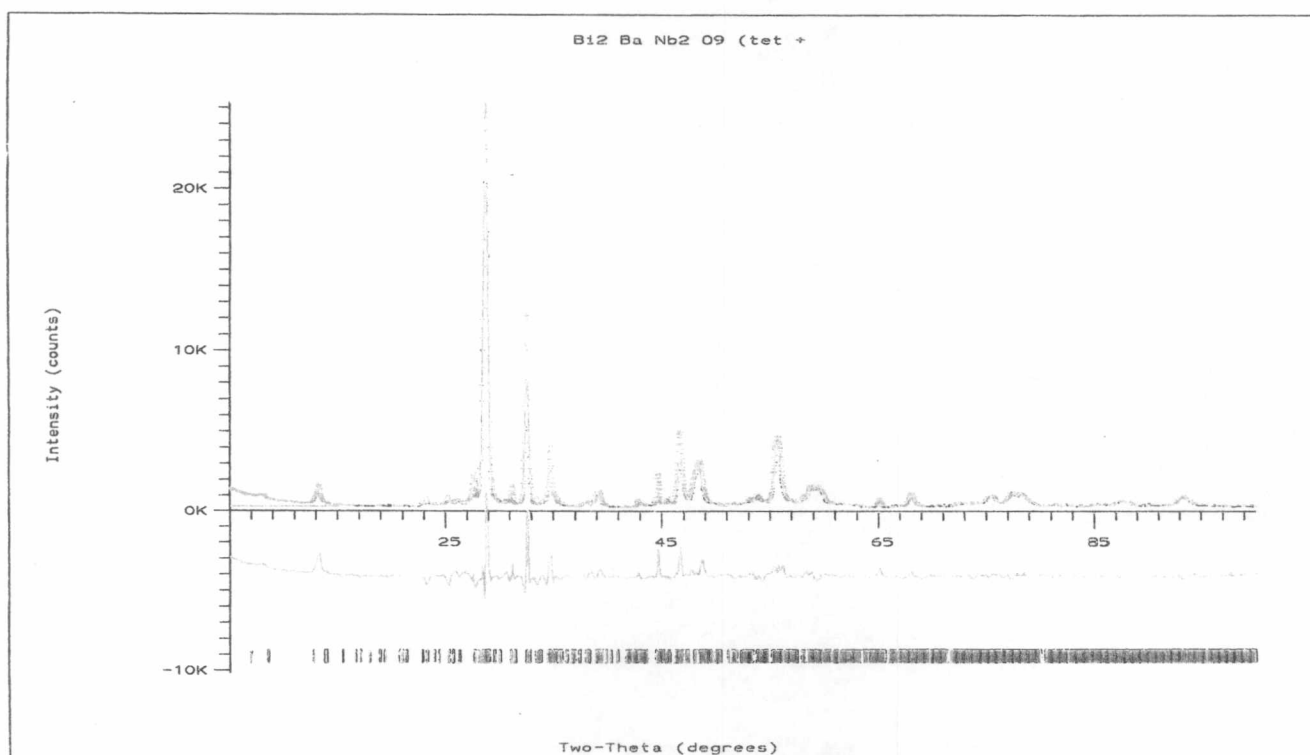
Esta misma información puede ser observada visualmente, por ejemplo en la figura IV.6.3 se presenta el diagrama experimental obtenido para el compuesto ( $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) con contenido nominal de La del 10 %, así como los difractogramas calculados para la fase tetragonal y ortorrómbica. Como puede observarse el contenido de la fase tetragonal es bastante bajo.



**Figura IV.6.3:** Difractograma experimental del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_9$  . junto con los difractogramas calculados de la fase tetragonal y ortorrómbica

Los refinamientos de los espectros de difracción de rayos-X de las síntesis con contenido nominal de La desde 60 % hasta 100%, estos fueron más complicados. Tal como podía preverse, no pueden ajustarse estos diagramas de difracción con la presencia de tan solo las fases ortorrómbica y tetragonal. En la etapa de identificación se observó la presencia de otras fases y estas, a su vez, fueron confirmadas por microsonda electrónica. Las dos fases presentes que podrían tener mayor preponderancia son:  $\text{LaNbO}_4$ , con celda monoclinica y grupo espacial  $I2/c$  y  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  celda tetragonal con grupo espacial  $P4/m$ .

La inclusión de estas fases llevó a refinar cuatro estructuras cristalinas simultáneamente. Este aumento en el número de variables refinables produjo una disminución inicial en el acuerdo, pero ninguno de los refinamientos puede considerarse bueno. La figura IV.6.4 muestra el resultado, después de alcanzar el menor factor de acuerdo, para la muestra con 60% de contenido nominal de La.



**Figura IV.6.4:.** Resultados de refinamiento por Método de Rietveld en el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

Al igual que antes, se alcanzaron valores refinados de los parámetros de red para las cuatro fases, los cuales se resumen en la tabla IV.6.9, donde  $a_{T1}$ ,  $c_{T1}$  son los parámetros de red en la celda tetragonal con grupo espacial  $I4/m$ ;  $a_o$ ,  $b_o$ ,  $c_o$  son los parámetros de red de la celda ortorrómbica con grupo espacial  $A21am$ ;  $a_M$ ,  $b_M$ ,  $c_M$  son los parámetros de red de

la celda monoclinica con grupo espacial I2/c y  $a_{T2}$ ,  $b_{T2}$ , los parámetros de red correspondientes a la celda tetragonal con grupo espacial P4/m.

| Parámetros de red | 0.6La      | 0.7La       | 0.8La     | 0.9La      | La          |
|-------------------|------------|-------------|-----------|------------|-------------|
| $a_{T1}$          | 3.8895(1)  | 3.88344(1)  | 3.881(1)  | 3.8771(8)  | 3.86699     |
| $c_{T1}$          | 25.837(1)  | 25.85903(1) | 25.896(7) | 25.9685(7) | 26.07364(4) |
| $a_O$             | 5.4959(6)  | 5.46333(7)  | 5.476(2)  | 5.475(3)   | 5.39875(8)  |
| $b_O$             | 5.50003(8) | 5.42633(8)  | 5.491(3)  | 5.481(4)   | 5.50337(7)  |
| $c_O$             | 25.430(2)  | 25.5818(3)  | 25.518(8) | 25.51(1)   | 25.3991(2)  |
| $a_M$             | 5.5439(5)  | 5.56437(5)  | 5.530(4)  | 5.546(2)   | 5.55955(1)  |
| $b_M$             | 11.5288(9) | 11.5003(1)  | 11.544(9) | 11.517(5)  | 11.50380(2) |
| $c_M$             | 5.1925(5)  | 5.19026(5)  | 5.197(4)  | 5.205(2)   | 5.198619(1) |
| $a_{T2}$          | 3.9051(1)  | 3.89877(1)  | 3.896(1)  | 3.889(1)   | 3.872979(1) |
| $c_{T2}$          | 20.9237(1) | 20.9954(1)  | 20.930(8) | 21.002(9)  | 20.94425(5) |

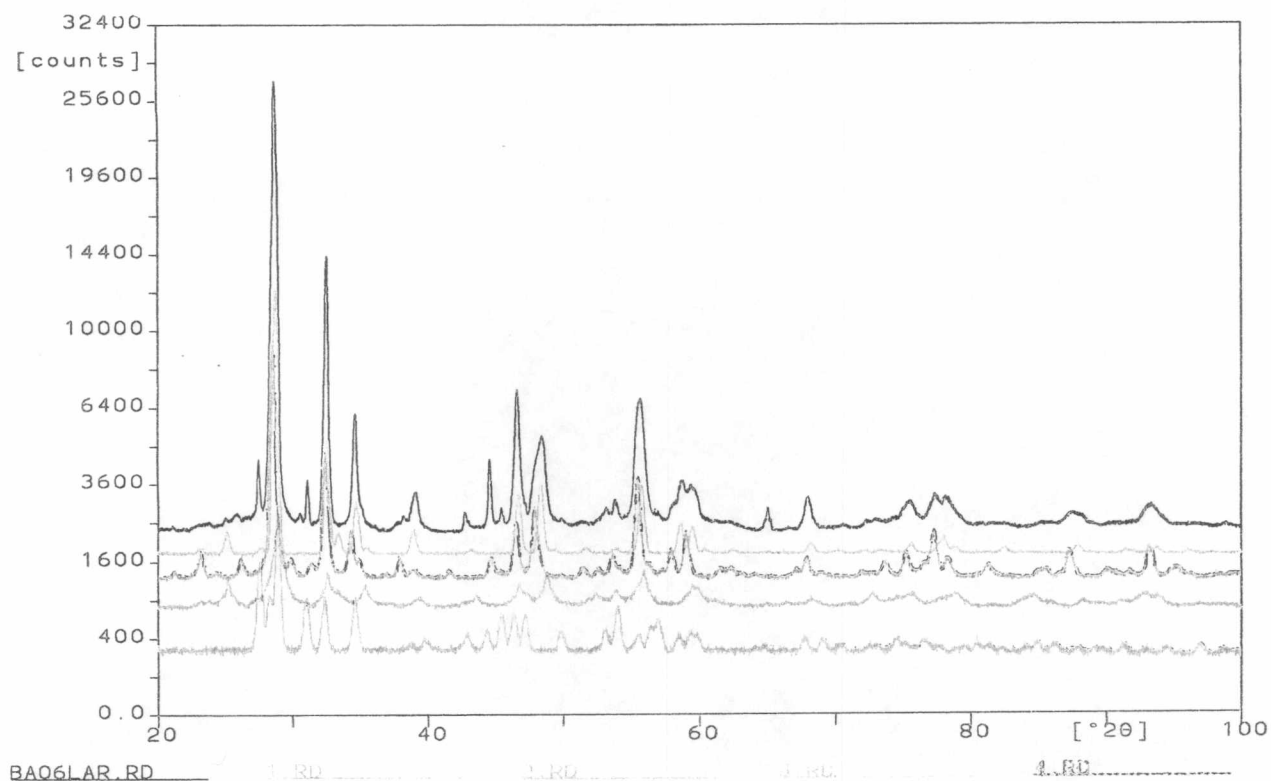
**Tabla IV.6.9:** Parámetros de red resultado de los refinamientos de las muestras con contenido nominal de "La" desde 60% hasta 100% considerando las cuatro fases.

Por otro lado, la tabla IV.6.10 muestra los resultados de los porcentajes de cada una de las fases alcanzados luego de los refinamientos.

| Contenido de La | % fase tetragonal | % fase ortorrómbica | % fase monoclinica $LaNbO_4$ | % fase Tetragonal $(Bi_5Nb_3O_{15})$ |
|-----------------|-------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 0.6             | 30.67             | 21.78               | 17.56                        | 29.99                                |
| 0.7             | 8.52              | 43.94               | 16.29                        | 31.24                                |
| 0.8             | 12.48             | 29.49               | 27.27                        | 30.76                                |
| 0.9             | 9.34              | 29.77               | 25.83                        | 35.06                                |
| 1               | 29.38             | 17.55               | 24.48                        | 28.59                                |

**Tabla IV.6.10:** Porcentajes de fases resultado de los refinamientos en función del contenido nominal de La

La figura IV.6.5 muestra un diagrama donde se puede observar el diagrama experimental para la síntesis con contenido nominal de La del 60 % así como los difractogramas calculados para cada una de las fases consideradas.



*Figura IV.6.5: Espectro de difracción del compuesto con el 60 % de contenido nominal de La y los espectros calculados para cada una de las cuatro fases consideradas.*

Por último, la tabla IV.6.11 muestra los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos para cada uno de los compuestos  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{x-1}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).



| Contenido de La | R-Factors | R <sub>wp</sub> |
|-----------------|-----------|-----------------|
| 0               | 12.0      | 17.3            |
| 0.1             | 13.5      | 17.4            |
| 0.2             | 13.7      | 18.2            |
| 0.3             | 14.7      | 19.4            |
| 0.4             | 16.6      | 20.8            |
| 0.5             | 19.4      | 25.3            |
| 0.6             | 15.4      | 20.3            |
| 0.7             | 18.5      | 25.5            |
| 0.8             | 17.3      | 23.2            |
| 0.9             | 18.1      | 25.2            |
| 1               | 15.1      | 21.4            |

**Tabla IV.6.11** Factores de acuerdo obtenidos como resultado de los refinamientos de cada una de las muestras en función del contenido nominal de "La".

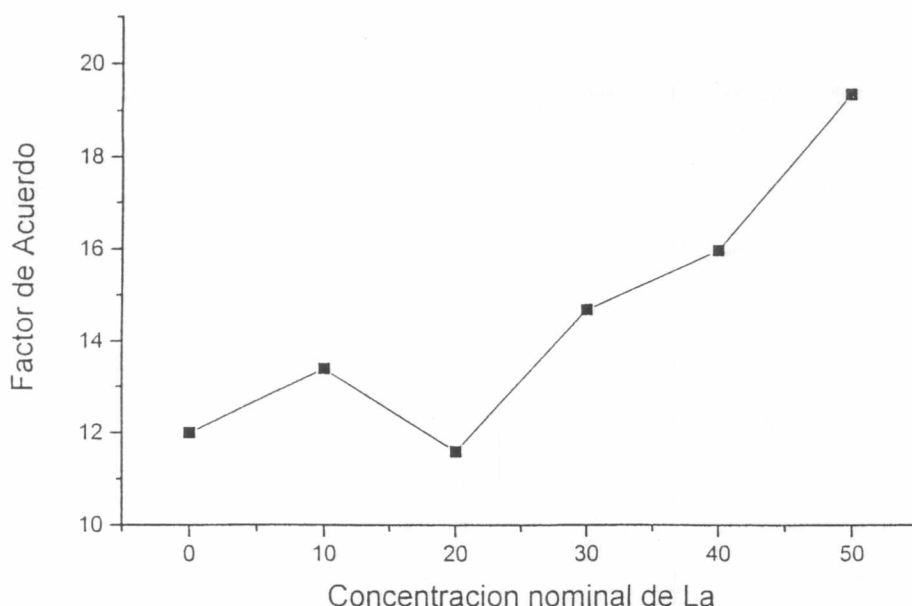
Como se puede observar los factores de acuerdo desde 0% hasta 50 % van aumentando a medida que aumenta el contenido nominal de La esto evidencia las dificultades que se fueron obteniendo a medida que se refinaban las de mayor contenido de La.

#### IV.7 Análisis y Discusión de Resultados.

De los resultados presentados es muy difícil hallar un comportamiento sistemático en función del contenido nominal de La para todo el rango de concentraciones.

Para iniciar el análisis podemos evaluar la evolución del factor de acuerdo (R) con el contenido de La, tal como se muestra en la figura IV.7.1

En dicha figura se observa un aumento abrupto en el acuerdo a partir de la muestra con 30% de La. Esto indicaría que no se pueden esperar buenos resultados para estas muestras de alto R, que claramente desajustan más cuanto mayor es el contenido nominal de La.



**Figura IV.7.1** Grafico de factores de acuerdo en función del contenido nominal de La.

Se analiza el porcentaje de fase tetragonal y ortorrómbica presente en cada muestra (tabla IV.6.8) se puede ver que nuevamente ocurre un salto abrupto para muestras conteniendo más del 30% de La. Aquellas muestras de menor contenido de La poseen alrededor del 10 % de fase tetragonal y 90% ortorrómbica, en cambio a partir del 30 % de La aparece alrededor del 40% de fase tetragonal y 60% de fase ortorrómbica

Del análisis de los datos medidos con microsonda electrónica se arriba a un resultado similar, solo son monofásicas las muestras que contienen hasta un 20% de La. Para concentraciones mayores al 30% de La las mediciones corresponden a estequiometrías variadas distintas de la composición buscada.

Se evalúa la evolución de los parámetros de red con el contenido de La (tabla IV.6.7) debe destacarse que la muestra que contiene menos del 30% de La posee dispersión en sus parámetros de red muy bajos, signo de muy buen ajuste posicional en las reflexiones mientras que aquellas muestras de más del 30 % de contenido de La evidencian dispersiones por lo menos en un orden de magnitud mayor.

Claramente son estas primeras muestras diferentes al resto, los resultados estructurales también marcan esta tendencia. Por ejemplo, el Nb posee una coordinación octaédrica y este octaedro tiene un plano ecuatorial (formado por O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub> y sus simétricos) que puede estar horizontal e inclinado.

La horizontalidad viene dada por la coordenada  $z$  de los átomos  $O_4$  y  $O_5$  siendo bastante horizontal para muestras con menos del 30% de La [0%: 0.585(2), 0.584(2); 10%: 0.594(2), 0.593(2) ; 20%: 0.588(2), 0.586(1)] mientras que aparece bastante inclinada para muestras con más del 30 % de La (30%: 0.518(2), 0.562(2); 40%: 0.594(2), 0.557(2); 50%: 0.554(3), 0.589(2)].

Por otra parte, el Nb puede ser coplanar con el plano ecuatorial del octaédro o desplazarse verticalmente. En las primeras muestras se observa la coplanaridad, la coordenada  $z$  del mismo son: [(0%: 0.5898(2); 10%: 0.5899(1); 20%: 0.5898(1)] mientras que en las otras se encuentra claramente desplazada [( 30%: 0.5886(3); 40%: 0.5890((5); 50%: 0.5929(5)].

Para la mediciones de ferroelectricidad la única fase de interés es la fase ortorrómbica ( $A2_1$  a m )que pertenece a un grupo puntual no convencional 2mm. Por teoría de grupos puede verse que solo podría aparecer polarización espontánea a lo largo de la dirección (100), por este motivo los desplazamientos de carga en esta dirección aparecen como los más importantes.

El Nb puede pensarse como un carga +5 rodeada de un octaedro de cargas negativas (átomos de O). Un desplazamiento del Nb en la dirección (100)provocaría un efecto dipolar porque el plano ecuatorial de los octaédros siempre esta centrado en cero a lo largo de esa dirección En las muestras con menos del 30% de La se observó un desplazamiento del Nb en la dirección (100) -0.1334(9) Å en el caso de 0% de La; -0.106(9) Å para 10 % de La y -0.061(9) Å para 20% de La, indicando un cierto comportamiento sistemático mientras que para muestras con más del 30% de La el comportamiento no tiene una tendencia definida.

Otro desplazamiento de carga a lo largo de la dirección (100) que podría ocasionar un momento dipolar es el acercamiento mutuo de  $O_1$  y Ba que se acerca 0.40(4) Å en dicha dirección para el compuesto con 0% de La , 0.53(5) Å para el compuesto con 10 % de La y 0.55(5) Å para el de 20% de La , aumentando así el desbalance dipolar en la dirección (100).

---

## CAPITULO V - CONCLUSIONES

---

De todas las muestras sintetizadas solo un pequeño conjunto son predominantemente monofásicas. Aquellas muestras con contenido nominal de La menor al 30% han mostrado ser el compuesto buscado  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{x-1}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  y mayoritariamente a la fase de interés (ortorrómbica).

Varias técnicas, en principio independientes, indicaron el mismo tipo de resultado. Tanto Microsonda Electrónica, identificación de Rayos-X como análisis por método de Rietveld, condujeron a resultados similares indicando que las muestras sintetizadas con contenido nominal de La mayor al 50% son claramente polifásicas, mientras que las muestras con contenido nominal de La entre el 30% y 50% no corresponden totalmente al compuesto de interés ni la fase adecuada.

A partir de estos resultados es posible decir que el rango de solución sólida de La en  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{x-1}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  se extiende del 0% al 20%.

Esta conclusión abre las puertas para futuras investigaciones. Obtener el ámbito de validéz de la solución sólida y en particular el interés por localizar la posición del La y su contenido real en la muestra puede ser satisfecho utilizando radiación sincrotrónica en modo resonante, proyecto ya presentado para su evaluación en el sincrotron de Brasil.

La presencia de La puede ser evaluada por los cambios en los parámetros estructurales y por los resultados de microsonda electrónica, no quedando dudas de su ingreso en la estructura.

Por otra parte, el grupo espacial utilizado ( $A2_1$  a m) parece adecuado para la descripción del modelo estructural. Este grupo permite la aparición de polarización espontanea, siendo de relevancia la medida de ferroeléctricidad en función del contenido de La.

Los resultados de los desplazamientos atómicos que podrían ser de interés; muestran que el Nb se encuentra fuera del centro del octaédro para la muestra de 0% de La y se acerca al centro del mismo a medida que aumenta el contenido de La.

Por otro lado el Ba se une al  $O_1$ , donde la unión se fortalece con el aumento del contenido de La.

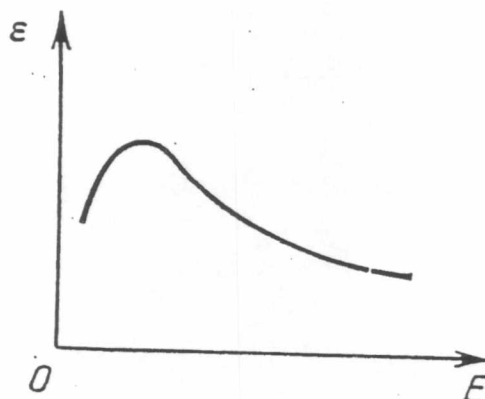
Estos resultados indican que las medidas de ferroelectricidad pueden resultar por demás interesantes y directamente relacionables a parámetros estructurales.

## APENDICE I

### FERROELECTRICOS

Se denominan materiales electricos de Seignette, de Rochelle o ferroeléctricos un grupo de materiales dieléctricos cristalinos cuyo nombre inicial se debió a la primera substancia estudiada de este tipo, la sal de Seignette  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . También puede servir de ejemplo el titanato de Bario  $\text{BaTiO}_3$ .

Los ferroeléctricos se caracterizan porque su permitividad relativa aumenta bruscamente en un intervalo de temperatura determinado. La permitividad relativa  $\epsilon$  y la susceptibilidad dieléctrica de los ferroelectricos son funciones de la intensidad  $E$  del campo creado en la substancia.(figura A.1.1).



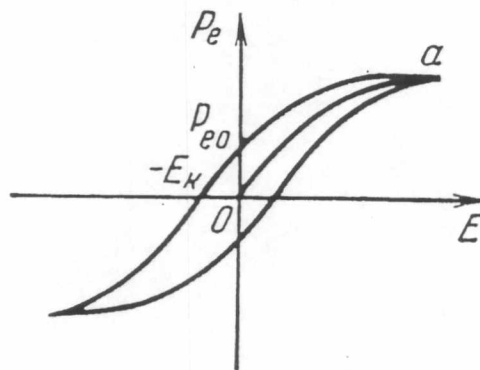
*Figura A.1.1 Permitividad relativa  $\epsilon$  vs  $E$ .*

Un cristal ferroelectrico esta dividido en regiones espontáneamente polarizadas llamadas dominios . La polarización espontánea de los dominios es el resultado de la orientación de los momentos dipolares de las moléculas que hay dentro del dominio en una dirección determinada. En ausencia de campo eléctrico externo, los vectores de polarización de los diversos dominios están orientados al azar y para un cristal grande o un policristal el promedio de la polarización es nulo. Bajo la acción de un campo eléctrico, se produce la reorientación de los momentos eléctricos de los dominios y en el cristal aparece una polarización total distinta de cero.

La formación de los dominios ocurre en los ferroeléctricos en un intervalo de temperaturas determinado: entre los puntos de Curie superior e inferior. Para la sal de Seignette  $\vartheta_{\text{sup}} = 298^\circ\text{K}$   $\vartheta_{\text{inf}} = 258^\circ\text{K}$ .

Cuando  $T \geq \vartheta_{\text{sup}}$ , las fuerzas de interacción entre los dipolos no pueden resistir el movimiento térmico, la polarización espontánea de los dominios se rompe y el ferroeléctrico se convierte en un dieléctrico polar ordinario. El crecimiento brusco de la capacidad calorífica de la sustancia demuestra que en el punto de Curie se produce una transición de fase de segundo orden. Por encima del punto de Curie  $\vartheta_{\text{sup}}$  existe una fase no ordenada y en ausencia del campo externo el dieléctrico no está polarizado. Cuando  $T < \vartheta_{\text{sup}}$  existe una fase ordenada cuyo indicio es la polarización espontánea de los dominios.

En los ferroeléctricos se produce el fenómeno de la histéresis dieléctrica (Figura A.1.2.)



**Figura A.1.2** Curva de Histéresis de los materiales Ferroeléctricos.

En la figura (A.1.2) se ve que con el aumento de la intensidad del campo eléctrico externo, el módulo del vector  $P_e$  crece y alcanza la saturación en el punto a. Al disminuir  $E$  hasta cero, en el ferroeléctrico se conserva una polarización remanente caracterizada por el vector  $P_{eo}$  del vector de polarización. Esta polarización solo desaparece totalmente si el ferroeléctrico se somete a la acción de un campo eléctrico de sentido contrario cuya intensidad ( $-E_k$ ) se denomina fuerza coercitiva.

## APENDICE II

### FORMATO TIPICO DE ARCHIVO DE ENTRADA (FULLPROF)

Bi2 Ba Nb2 O9

0 5 2 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0

0 0 1 0 2 0 0 0 1 1 0 1 1 0 2 0 1

1.540560 1.544330 0.6000 20.0000 5.0000 0.7998 0.0000 25.00 0.0000

5 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 5.000 0.020 100.000 0.000 15.500

4.90 15.00

42

0.0693 110.30 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.000000 0.00 1

0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00

354.64 21.781 -8.8709 0.00000 0.00000 0.00000

31.000 41.000 51.000 0.000 0.000 0.000

Phase 1: A2(1)am (Ortorrombica)

8 16 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0.00 0 5 0

A 2(1) a m

8 1 3 0

1 0 0 0.000000 0 1 0 0.000000 0 0 1 0.000000

1 0 0 0.000000 0 1 0 0.500000 0 0 1 0.500000

1 0 0 0.500000 0 -1 0 0.500000 0 0 -1 0.000000

1 0 0 0.500000 0 -1 0 0.000000 0 0 -1 0.500000

1 0 0 0.500000 0 -1 0 0.500000 0 0 1 0.000000

1 0 0 0.500000 0 -1 0 0.000000 0 0 1 0.500000

1 0 0 0.000000 0 1 0 0.000000 0 0 -1 0.000000

1 0 0 0.000000 0 1 0 0.500000 0 0 -1 0.500000

BA BA 0.01940 0.49578 0.50000 0.00000 0.50000 0 0

140.50 150.50 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

BI BI 0.00025 0.49151 0.70368 0.00000 1.00000 0 0

420.50 160.50 170.50 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

NB NB -0.01982 0.01330 0.58998 0.00000 1.00000 0 0

180.50 190.50 200.50 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O1 O 0.11512 -0.01624 0.50000 0.00000 0.50000 0 0

210.50 220.50 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O2 O 0.08985 0.06190 0.69526 0.00000 1.00000 0 0

230.50 240.50 250.50 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O3 O 0.23977 0.25122 0.21595 0.00000 1.00000 0 0

260.50 270.50 280.50 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O4 O 0.32142 0.28269 0.59494 0.00000 1.00000 0 0

290.50 300.50 310.50 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O5 O 0.30919 -0.26583 0.59322 0.00000 1.00000 0 0

320.50 330.50 340.50 0.00 0.00



```

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.10777E-03 0.6806 1.9814 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA Bov Strain
11.02000 410.30 350.50 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.03553 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 U V W X Y Siz12
0.20 0.20 120.02 0.00 0.00 0.00 0.00
5.561152 5.552580 25.558155 90.000000 90.000000 90.000000 Cell params
60.02000 70.02000 80.02000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 O1 O2 A-symtry Params
0.20 0.20 0.00 0.00 0.00 0.00
O5 O4 1 0.00000 0.00000 0.00000 2.92892 0.05000
O4 O4 -3 -0.50000 0.50000 0.00000 2.79325 0.05000
O5 O5 -3 -0.50000 -0.50000 0.00000 2.78080 0.05000
O1 O4 1 0.00000 0.00000 0.00000 3.09969 0.05000
O1 O5 1 0.00000 0.00000 0.00000 2.93652 0.05000
O1 O4 -3 -0.50000 0.50000 0.00000 3.15660 0.05000
O1 O5 -3 -0.50000 -0.50000 0.00000 3.17898 0.05000
O2 O4 1 0.00000 0.00000 0.00000 3.04599 0.05000
O2 O5 1 0.00000 0.00000 0.00000 3.26525 0.05000
O1 O2 1 0.00000 0.00000 0.00000 4.92761 0.05000
BI O3 -2 0.00000 0.00000 1.00000 2.71196 0.05000
BI O3 4 -0.50000 0.50000 1.00000 2.75838 0.05000
BI O3 -3 -0.50000 1.00000 0.50000 2.06849 0.05000
BI O3 1 0.00000 0.50000 0.50000 2.02545 0.05000
O3 O3 -2 0.00000 0.50000 0.50000 3.15961 0.05000
O3 O3 -3 0.50000 0.50000 0.00000 2.78059 0.05000
Phase 1: I4/m (Tetragonal)
7 16 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.00 0 5 0
I 4/m
BA t BA 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.12500 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
BI t BI 0.00000 0.00000 0.19636 0.00000 0.25000 0 0
0.00 0.00 360.50 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
NB t NB 0.00000 0.00000 0.41336 0.00000 0.25000 0 0
0.00 0.00 370.50 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
OI t O 0.50000 0.00000 0.43293 0.00000 0.50000 0 0
0.00 0.00 380.50 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.20 0.00 0.00
O2 t O 0.00000 0.00000 0.35893 0.00000 0.25000 0 0
0.00 0.00 390.50 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
O3 t O 0.00000 0.50000 0.25000 0.00000 0.25000 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
O4 t O 0.00000 0.00000 0.50000 0.00000 0.12500 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.20 0.20 0.20 0.00 0.00 0.00
0.47387E-04 2.2102 2.9015 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA Bov Strain
21.00000 400.30 130.50 0.00 0.00 0.00

```

```

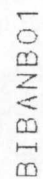
0.00000 0.00000 0.03553 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0  U V W X Y Siz12
0.20 0.20 120.02 0.00 0.00 0.00 0.00
3.925895 3.925895 26.763605 90.000000 90.000000 90.000000 Cell params
90.02000 90.02000 100.02000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 O1 O2 A-symtry Params
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O1t O1t 16 0.00000 0.00000 0.00000 2.77629 0.05000
O1t O1t 15 0.00000 0.00000 0.00000 2.77629 0.05000
O1t O1t 2 0.00000 0.00000 0.00000 3.92627 0.05000
O4t O1t 1 0.00000 0.00000 0.00000 2.71798 0.05000
O4t O1t 2 0.00000 0.00000 0.00000 2.71798 0.05000
O4t O1t 16 0.00000 0.00000 0.00000 2.71798 0.05000
O4t O1t 15 0.00000 0.00000 0.00000 2.71798 0.05000
O2t O1t 1 0.00000 0.00000 0.00000 2.78909 0.05000
O2t O1t 2 0.00000 0.00000 0.00000 2.78909 0.05000
O2t O1t 16 0.00000 0.00000 0.00000 2.78909 0.05000
O2t O1t 15 0.00000 0.00000 0.00000 2.78909 0.05000
Blit O3t 1 0.00000 0.00000 0.00000 2.42491 0.05000
Blit O3t 2 0.00000 0.00000 0.00000 2.42491 0.05000
Blit O3t 15 0.00000 0.00000 0.00000 2.42491 0.05000
Blit O3t 16 0.00000 0.00000 0.00000 2.42491 0.05000
O3t O3t 2 0.00000 0.00000 0.00000 3.92627 0.05000

```

### APENDICE III

En este apéndice se presentan los diagramas de identificación de polvo por difracción de Rayos-X y los diagramas obtenidos de los refinamientos por el método de Rietveld de las síntesis restantes.

6-Aug-1996 14:19

[illegible]

6-Aug-1996 14:28

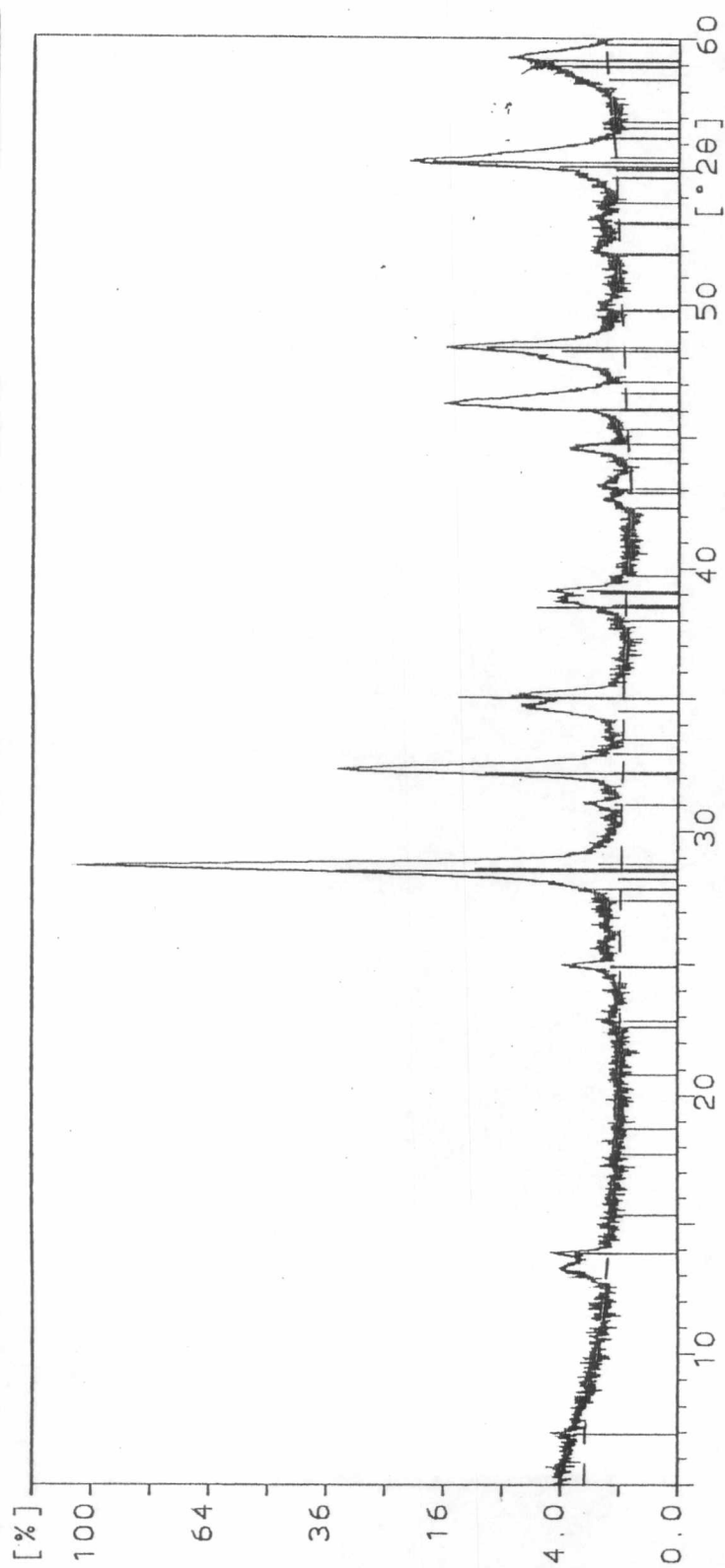


12-0403  
40-0355  
04-0787

$$\begin{array}{l} \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_7 \text{ (Ox)} \\ \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_7 \text{ (Tot)} \\ \text{Al} \end{array}$$

15-Jan-1997 16:37

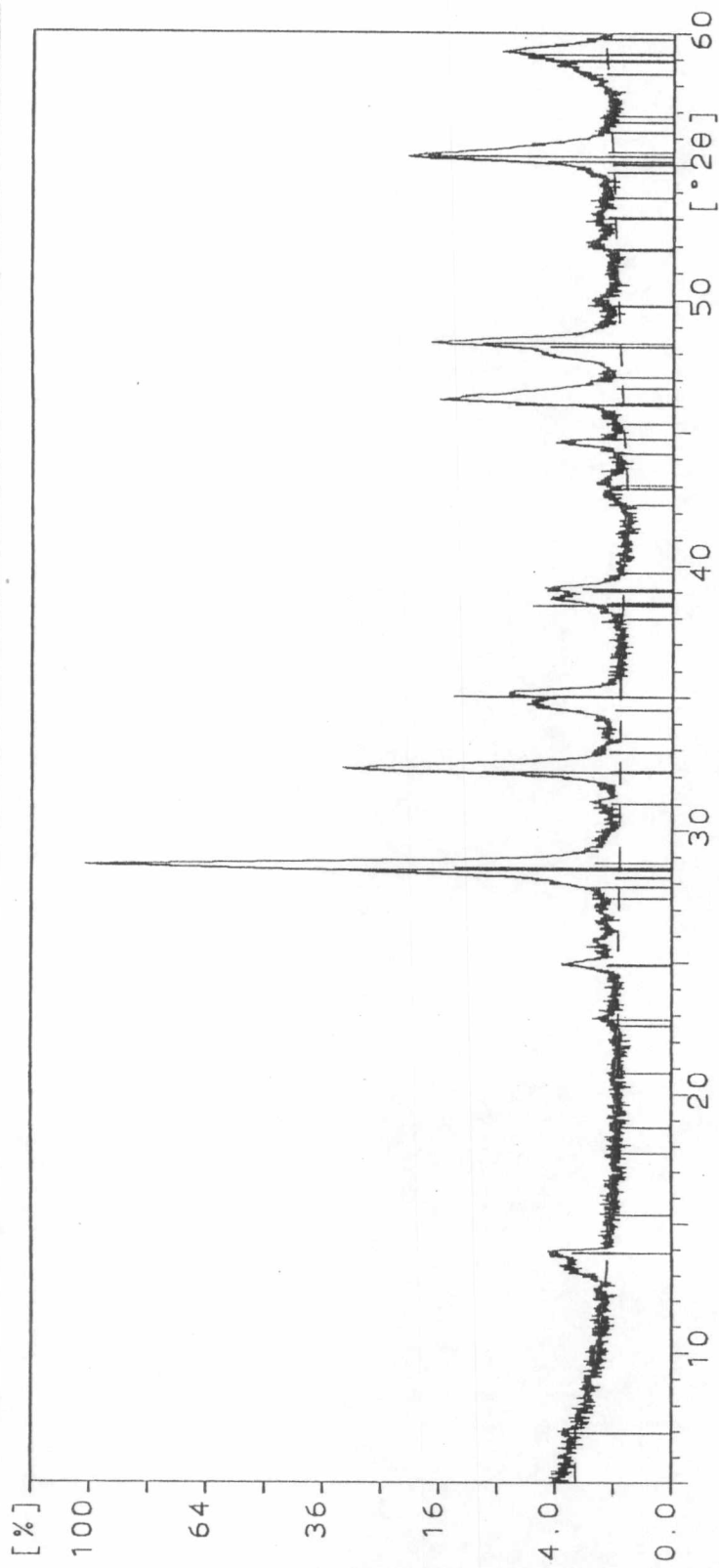
Sample ident.: bibanb03

[illegible]

|         |
|---------|
| 12-0403 |
| 40-0355 |
| 22-1125 |
| 04-0787 |

Sample ident.: bibanb04

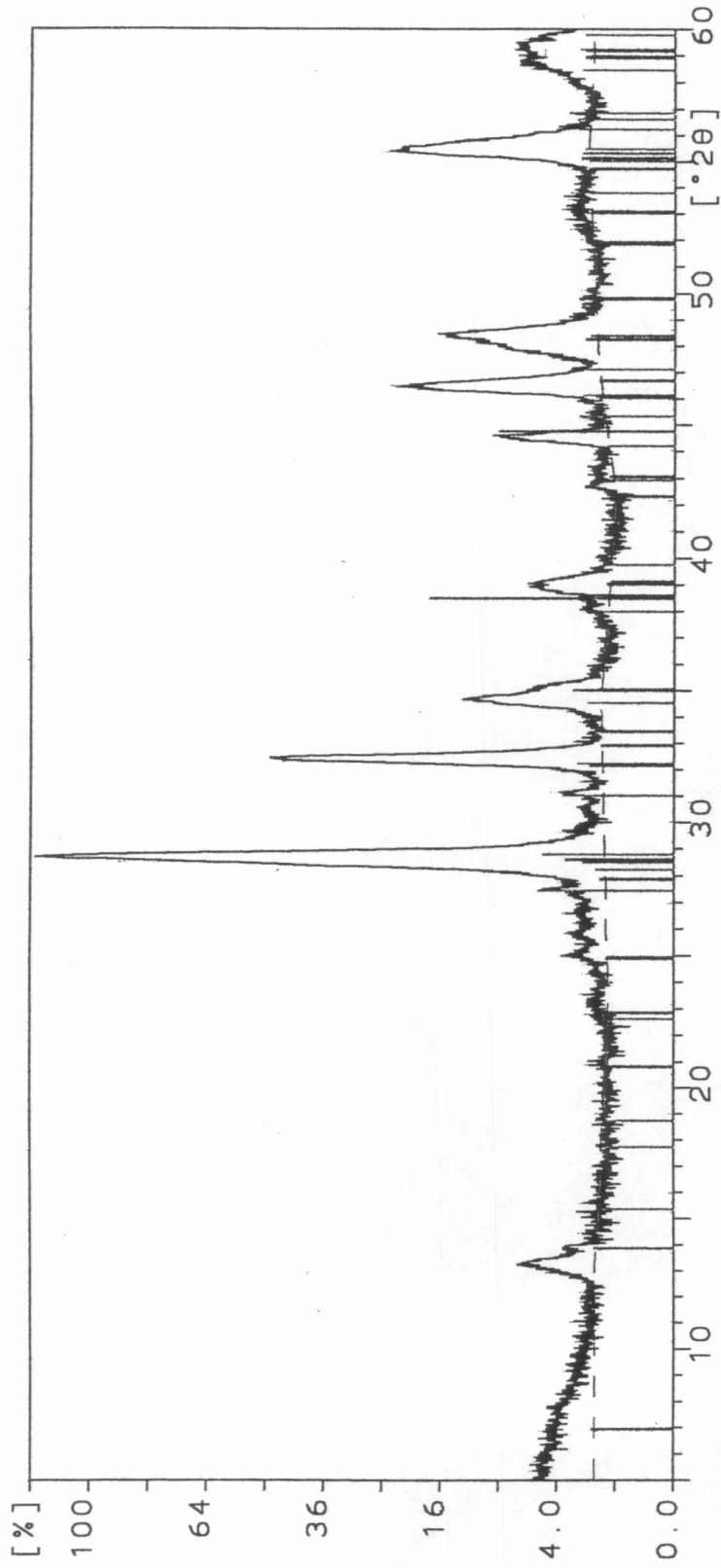
6-Aug-1996 14:36



BIBANB04

12-0403  
40-0355  
22-1125  
04-0787

Sample ident.: bibanb05 15-Jan-1997 16:07



BIBANB05

12-0403

22-1125

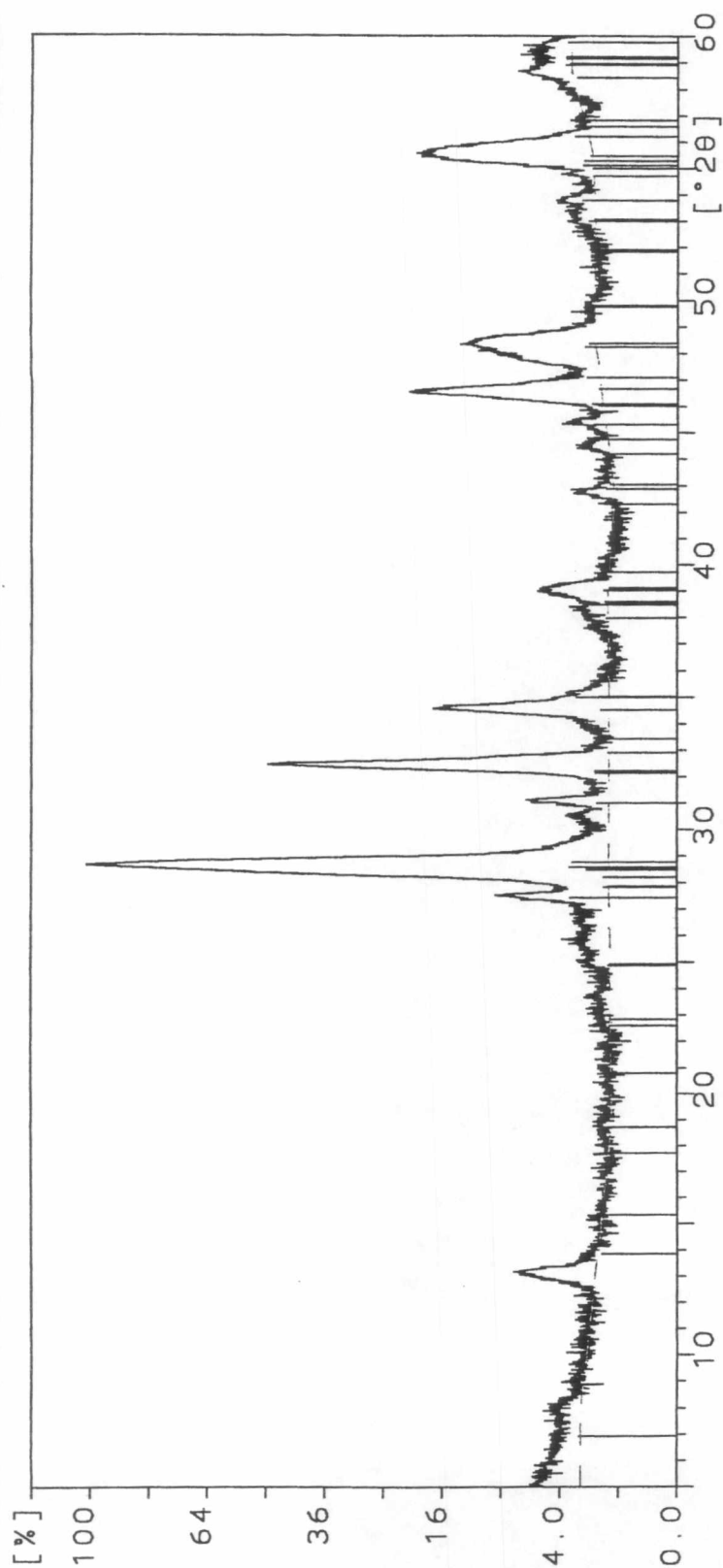
04-0787

40-0355



Sample ident.: bibanb06

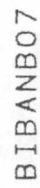
6-Aug-1996 14:53



BIBANB06

22-1125  
12-0403  
40-0355  
04-0787

15-Jan-1997 16:55


$$\begin{array}{l} \text{LaHbO}_9 \\ \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9 \text{ (Tct)} \\ \text{Al} \\ \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9 \text{ (O-t)} \end{array}$$

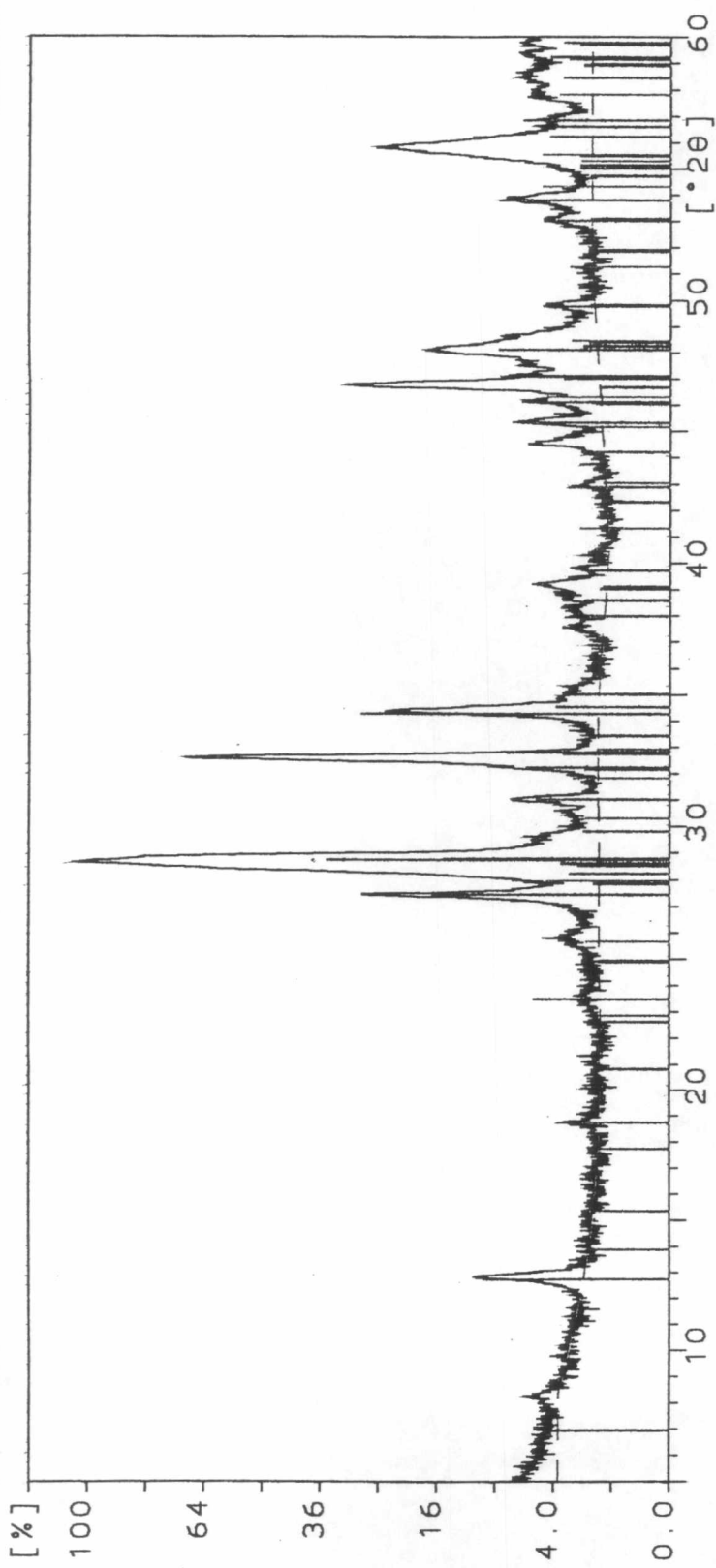
15-Jan-1997 12:23



22-1125  
40-0355  
12-0403  
04-0787  
39-0939

[illegible]
$$\begin{array}{l} \text{LaNbO}_4 \\ \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9 \text{ (Tet)} \\ \text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9 \text{ (Oct)} \\ \text{Al} \\ \text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} \end{array}$$

15-Jan-1997 15:38

[illegible][illegible]

15-Jan-1997 15:54



BINBLA1

39-0939

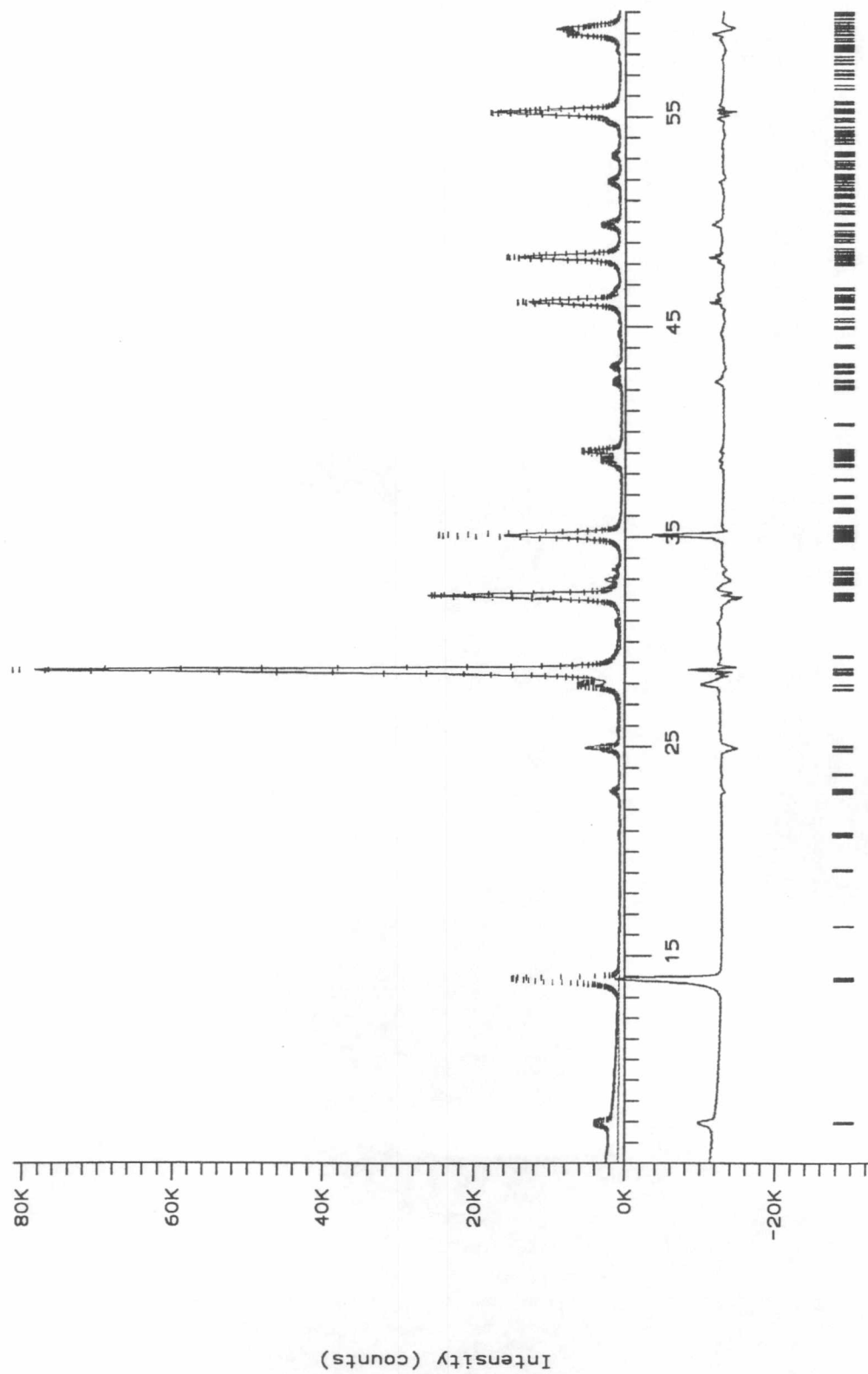
32-0496

14-0699

R:- Nk Of

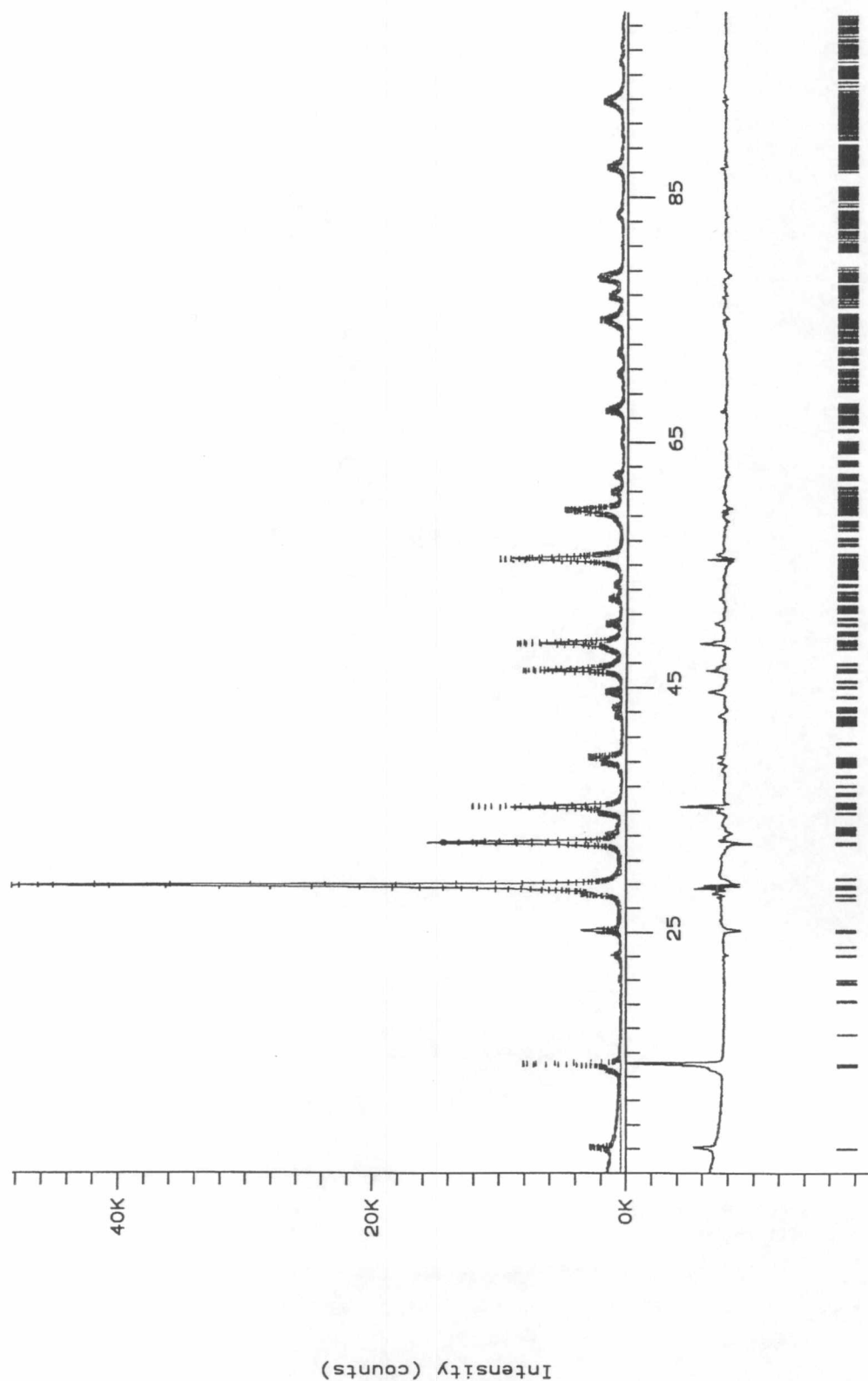
$$\text{LaNbO}_9$$
$$\text{Bi}_2\text{O}_3$$

Bi2 Ba Nb2 O9



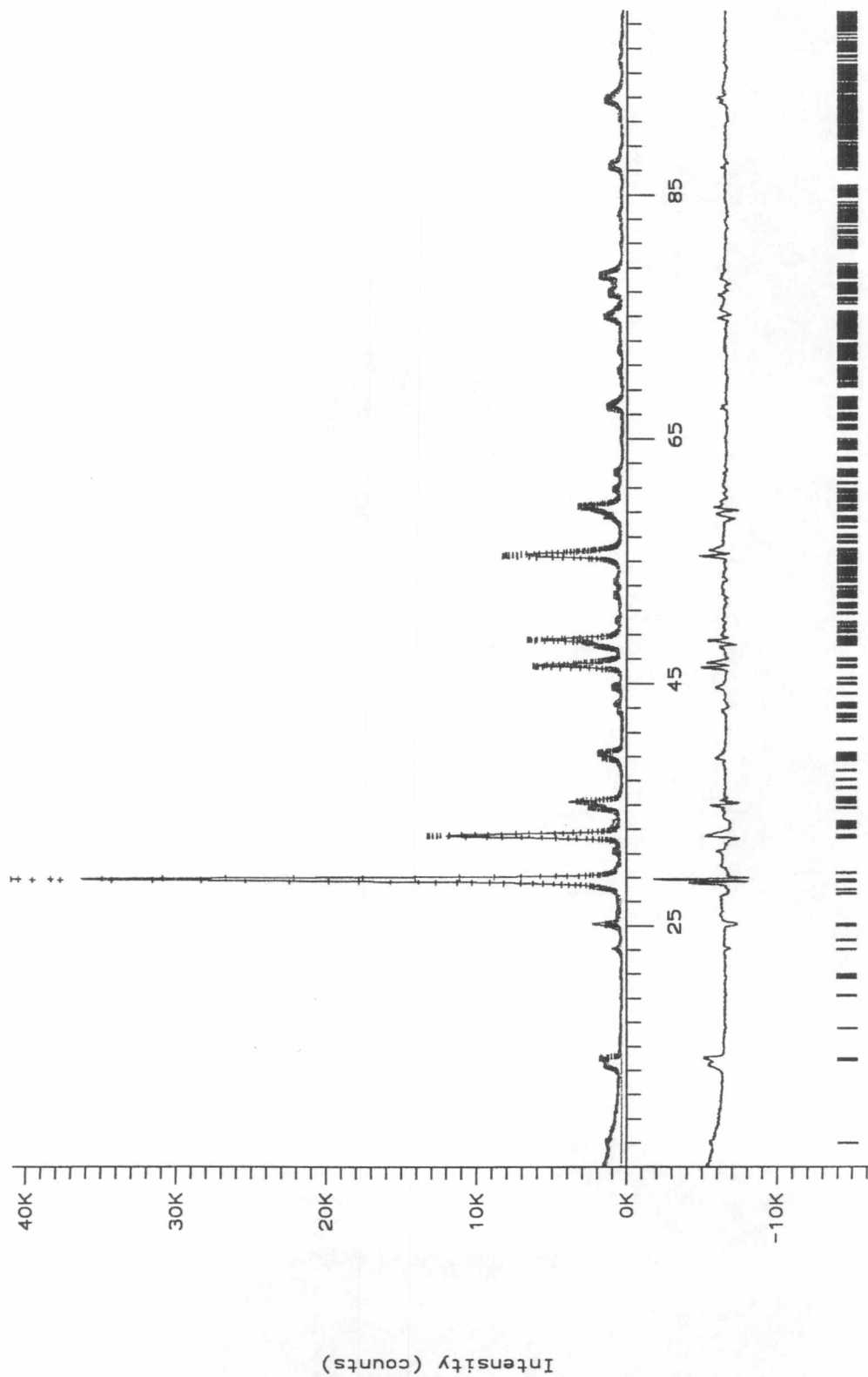
Two-Theta (degrees)

Bi2 Ba Nb2 O9



Two-Theta (degrees)

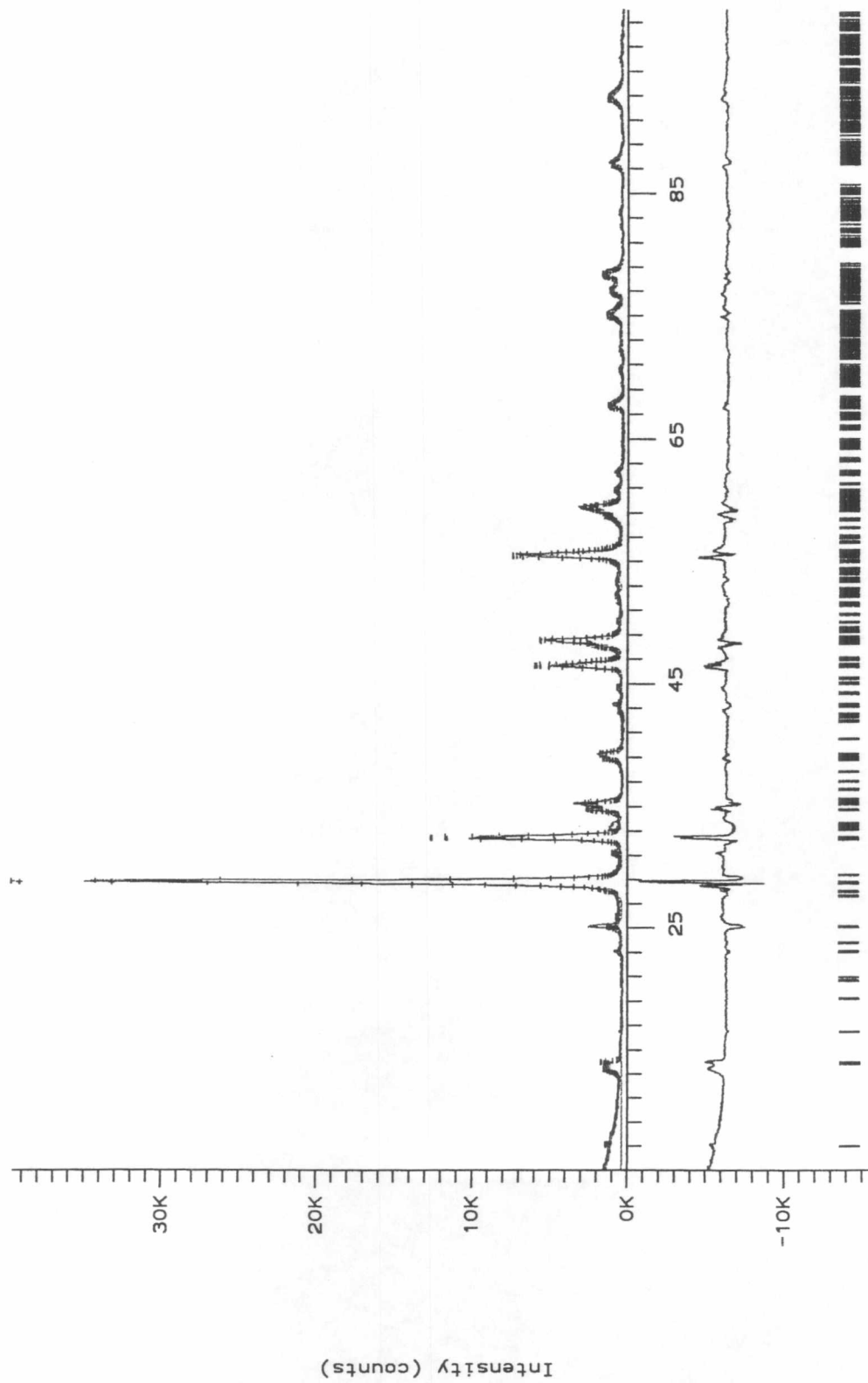
Bi2 Ba Nb2 O9



Two-Theta (degrees)

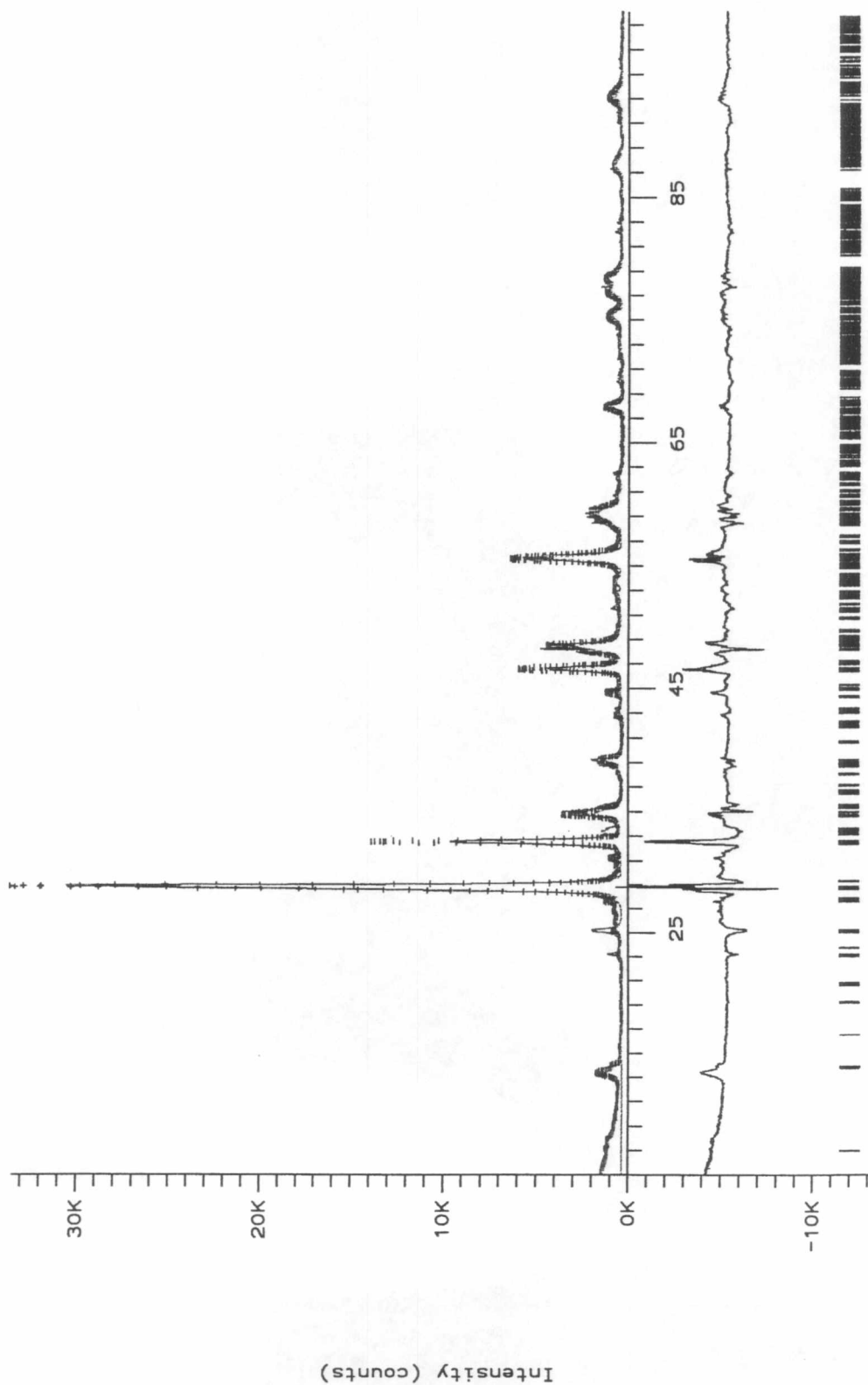


Bi2 Ba Nb2 O9



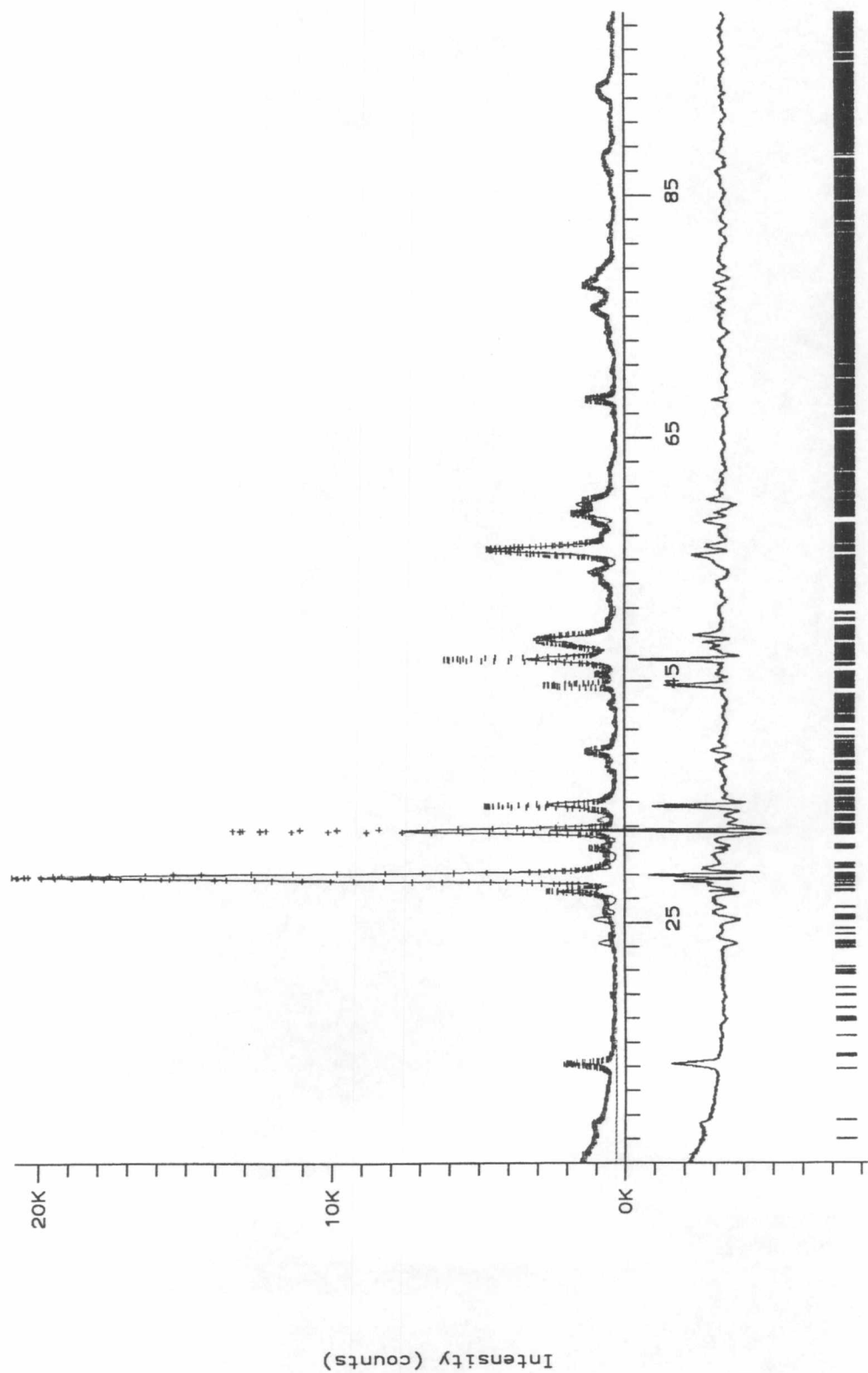
Two-Theta (degrees)

Bi2 Ba Nb2 O9



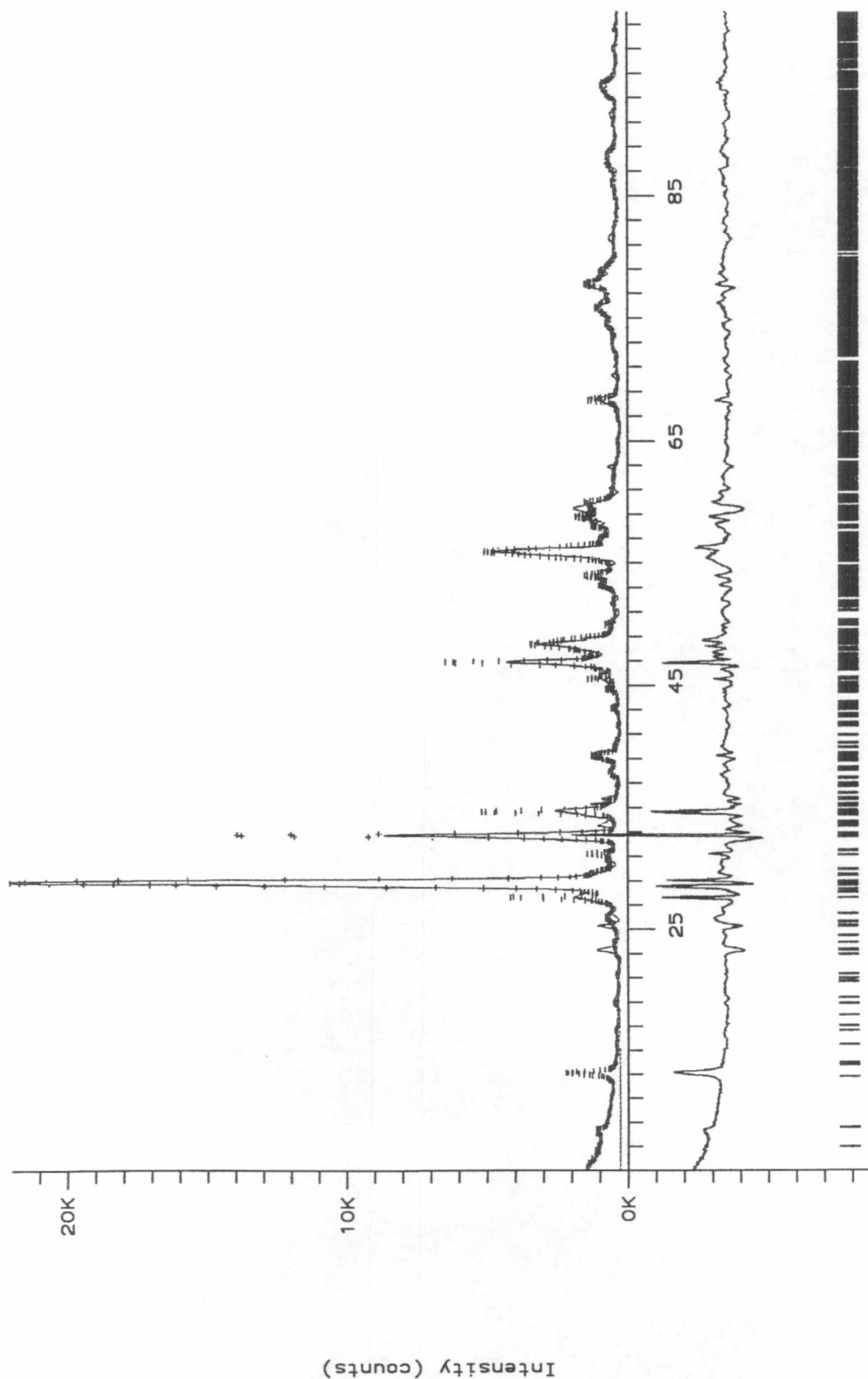
Two-Theta (degrees)

Bi2 Ba Nb2 O9 (tet +



Two-Theta (degrees)

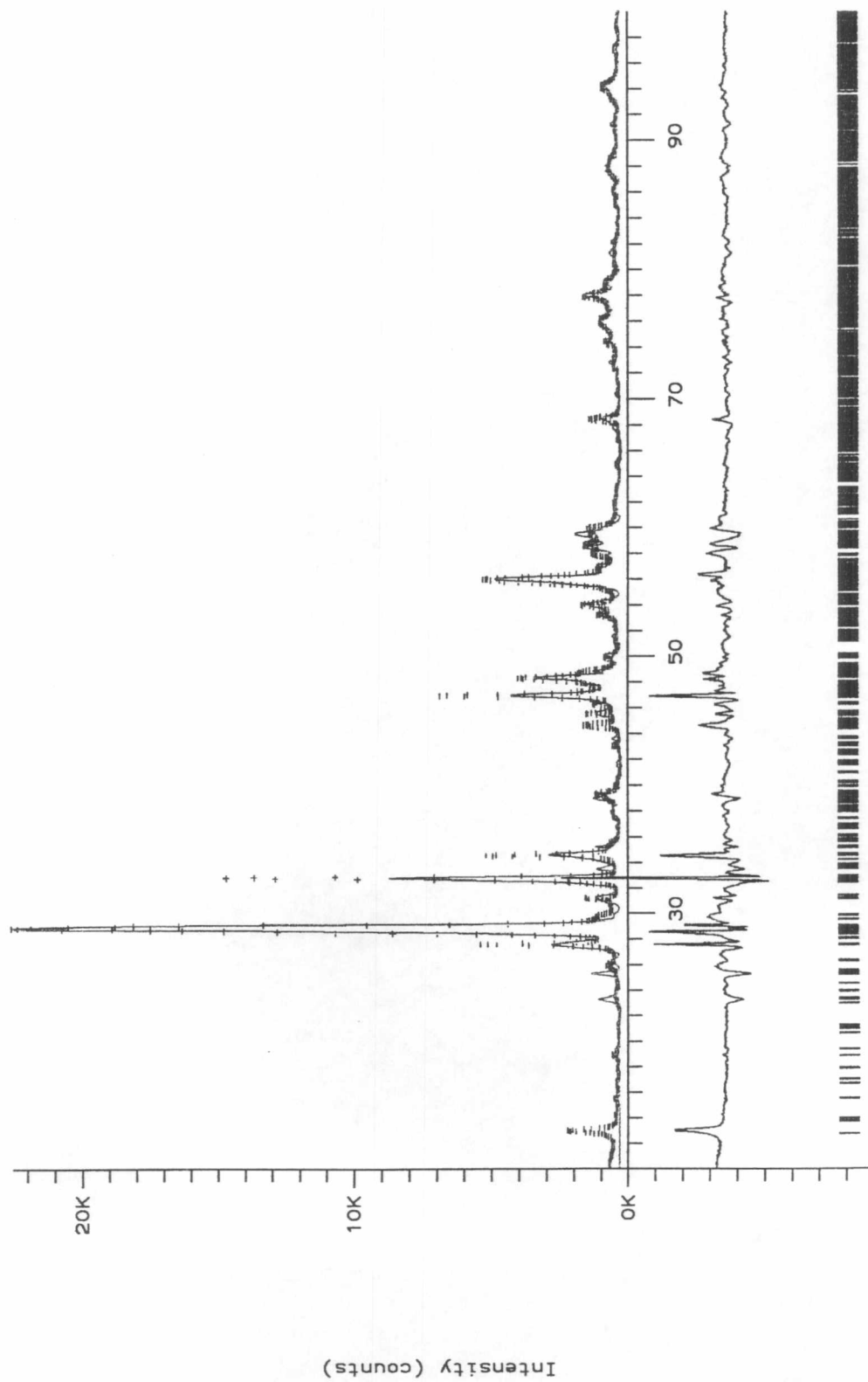
Bi2 Ba Nb2 O9 (tet +



Two-Theta (degrees)

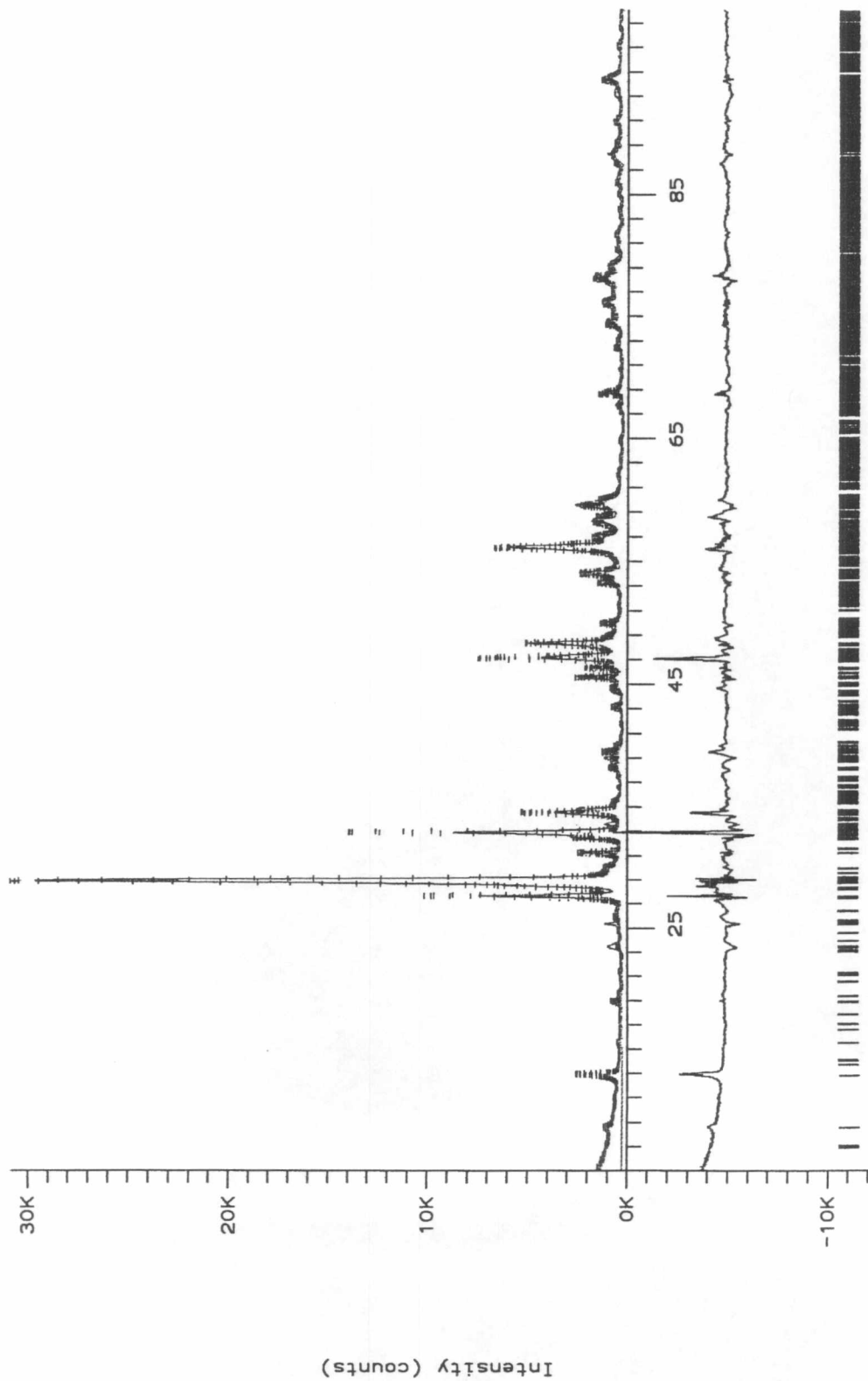
80% La

Bi2 Ba Nb2 O9 (tet +



Two-Theta (degrees)

B1 Ba Nb2 O9 (tet +



Two-Theta (degrees)

100 % La

## REFERENCIAS

- 1.- Bengt Aurivillius, Arkiv fur Kemi Band 1 nr 58 (1949).
- 2.- Francis S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite- type Compounds, Ed. Pergamon Press.(1969).
- 3.- Bengt Aurivillius, Arkiv fur Kemi Band 2 nr 37 (1950)
- 4.- E.C.Subbarao, J of the American Ceram. Soc. Vol.45 n 4 (1962)
- 5.- J.G.Thompson, A.D.Rae,R.L.Withers, D.C.Craig. Acta Cryst. B47, 174-180 (1991)
- 6.- B.Frit, J.P. Mercurio, Journal of alloys and Compounds, 188, 27-35 (1992)
- 7.- A.Watanabe, Mat. Res. Bull. vol 19, 877-884 (1984)
- 8.- A.Watanabe, J. Solid State Chem. 41, 160-165 (1982)
- 9.- A. Watanabe, J. Solid State Chem. 41, 138-142 (1982)
- 10.- V.Srikanth et al, Acta Cryst B52, 432-439 (1996)
- 11.- A. Q. Pham, J.Electrochem. Soc. Vol 142 N<sup>o</sup> 5 1559 (1995)
- 12.- B.Aurivillius, Arkiv for Kemi band 5 nr 4, 39-47 (1952)
- 13.- N.I. Medvedeva et al., Phys. Rev. B vol.48, n<sup>o</sup> 21 16061-16067 (1993)
- 14.- J. Ackerman, J.Solid State Chem. 62, 92-104, (1986)
- 15.- P.Millán, A.Castro, J.B.Torrance, Mat Res.Bull. Vol 28, 117-122 (1993)
- 16.- A.Watanabe et al., Mat.Res.Bull. vol15, 397-404 (1980)
- 17.- A.Watanabe, Mat. Res. Bull. vol 15, 1473-1480 (1980)
- 18.- B.Wachsmuth et al., Phys. Stat.Sol. (a) 135, 59-71 (1993)
- 19.- T.Kikuchi, Mat. Res. Bull. vol 14, 1561-1569 (1979)
- 20.- N.W.Thomas, The Influence of Crystal Chem. on the Ferroelectric and ....
- 21.- R.L.Withers et al., J.Solid State Chem. 94, 404-417 (1991)
- 22.- J.Galy et al. C.R.Acad.Sci.Paris,t.317,serieII, 43-48 (1993)
- 23.- G.Mairesse, Fast Ion Transport in Solids, 271-290 Kluwer Academic Publishers (1993)
- 24.- R.N.Vannier et al., Solid State Ionics 70/71, 248-252 (1994)
- 25.- A-Q. Pham et al., Solid State Ionics 72, 309-313 (1994)
- 26.- A.Castro et al., Materials Research Bulletin, vol.29 n<sup>o</sup> 8, 871-879 (1994)
- 27.- K.R.Kendall et al. Chem.Mater, 7, 50-57 (1995)

- 28.- K.R.Kendall et al., Chem. Mater. 8, 642-649 (1996)
- 29.- PDF1 - ICDD The powder Diffraction File, ICDD Internacional Centre for diffraction Data, 1602 Park Lane, Pensilvania, 19082, U.S.A.
- 30- Juan Rodríguez Carvajal, versión 3, (1995)
- 31.-Wermer, P. E , Depto Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory , Estocolmo, Suecia.