

Microestructura y piezoelectricidad de cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ obtenidas a partir de precursores activados mecanoquímicamente

L. PARDO*, A. MOURE, A. CASTRO, P. MILLÁN, C. ALEMANY Y B. JIMÉNEZ*
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC. Cantoblanco. 28049 – Madrid.

El compuesto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ presenta una estructura tipo Aurivillius, de fórmula general $[\text{Bi}_2\text{O}_7][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, constituida por capas de pseudo-perovskita (con $n=2$) intercaladas con capas de Bi_2O_7 . Pertenece a una familia de ferroeléctricos de alta temperatura de transición, que son interesantes como materiales piezoeléctricos para usos a alta temperatura y, cuando se preparan en lámina delgada, en su aplicación en memorias ferroeléctricas no volátiles (FERAM). La sinterización convencional de muestras prensadas de polvo precursor obtenido por síntesis de estado sólido, que es de difícil compactación, da lugar a cerámicas porosas. Esto es debido a su hábito de crecimiento, asemejándose a su estructura cristalina, que da lugar a partículas con morfología laminar. En trabajos previos se ha hecho uso del prensado en caliente uniaxial, consiguiéndose cerámicas de baja porosidad, pero con propiedades anisótropas. En este trabajo se describe la obtención de cerámicas isotrópicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, obtenidas por sinterización natural de muestras prensadas de polvo amorfo, que se ha obtenido mediante activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de óxidos. La caracterización microestructural cuantitativa, ferroeléctrica y piezoeléctrica de estas cerámicas revela que son menos porosas, tienen mayor dureza, son más polarizables y presentan una mayor respuesta piezoeléctrica que las obtenidas por sinterización natural de polvo precursor sintético.

Palabras clave: Ferroeléctricos, Piezoeléctricos, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, Activación mecanoquímica, Microscopía cuantitativa.

Microstructure and piezoelectricity of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ceramics from mechanochemically activated precursors

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ is one of the Aurivillius-type structure compounds, of general formula $[\text{Bi}_2\text{O}_7][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, made from pseudo-perovskite (with $n=2$) layers alternating with Bi_2O_7 layers. It belongs to an ensemble of high transition temperature ferroelectrics that attracts nowadays a great deal of interest as piezoelectric materials for high temperature use (p.e. in non-destructive testing of materials by ultrasounds for siderurgy, nuclear plants or petrochemical industry). When prepared as thin films, they have interest as non-volatile computer memories (FERAM), due to their reduced fatigue, large polarization retention and low leakage currents.

In solid state reaction and sintering, the lamellae-like growing habit, that resembles the layered crystalline structure, gives place to porous ceramics. Previous works used hot uniaxial pressing in order to obtain dense ceramics at low temperatures, avoiding changes in stoichiometry and exaggerated grain growth. But, such ceramics have anisotropic properties.

In order to overcome these problems, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ceramics were obtained by cold-pressing of amorphous powder and sintering. The amorphous precursor was obtained by mechanochemical activation of a stoichiometric oxides mixture. The quantitative microstructural, ferro and piezoelectric characterization of the ceramics reveals that these ceramics have lower porosity, higher hardness, are better polarizable and show higher piezoelectric response that those prepared from solid state reaction powder.

Keywords: Ferroelectrics, Piezoelectrics, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, Mechanochemical activation, Quantitative microscopy.

1. INTRODUCCION

El compuesto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (1) presenta una estructura tipo Aurivillius, cuya fórmula general es $[\text{Bi}_2\text{O}_7][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, constituida por $n=2$ capas de pseudo-perovskita intercaladas con capas de Bi_2O_7 . Pertenece a una familia de ferroeléctricos de alta temperatura de transición que concentran en la actualidad gran interés como materiales piezoeléctricos para usos a alta temperatura (2). Tales son, por ejemplo, el ensayo no destructivo mediante ultrasonidos utilizado en siderurgia, plantas nucleares o industria petroquímica.

También son interesantes compuestos con esta estructura en la obtención de memorias ferroeléctricas no volátiles (FERAM) cuando se preparan en lámina delgada, como consecuencia de su reducida fatiga, prolongada retención de la polarización y

bajas corrientes de fuga (3). En este contexto se han estudiado recientemente cerámicas en el sistema de soluciones sólidas $(\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$ (3). Se obtuvieron cerámicas con temperaturas de transición ferro-paraeléctrica en el intervalo limitado por las dos composiciones extremas ($\sim 330^\circ\text{C} < T < \sim 940^\circ\text{C}$), pero que sólo se midieron para cerámicas con composición de $x \leq 0.8$, y con dependencia lineal de x , el contenido de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Las propiedades dieléctricas de cerámicas o monocristales de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ no se han medido en el entorno de la transición debido a su alta conductividad, según la información de la que disponemos los autores, conociéndose la temperatura de transición por medidas de parámetros de red cristalina, por dilatación térmica (1) o por extrapolación de las

medidas dieléctricas en cerámicas de soluciones sólidas como la antes mencionada. Tampoco conocemos medidas de coeficientes piezoeléctricos para este material dadas las dificultades de la obtención de cerámicas de esta composición.

Se presenta en este trabajo la obtención y caracterización microestructural, dieléctrica y piezoeléctrica de cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, obtenidas a partir de precursores amorfos.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se han preparado cerámicas de composición $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ mediante sinterización natural de muestras prensadas de polvo precursor amorfo (4). Dicho precursor se obtiene mediante mezcla de Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 de alta pureza, que inicialmente son homogeneizados a mano en mortero de ágata. Aproximadamente 10 g de esta mezcla se someten a molienda en un molino vibratorio (Fritsch, modelo Pulverisette 0), en jarro y con bola de 5 cm de diámetro, de acero inoxidable ambos, durante 336 h, al cabo de las cuales la muestra es amorfa, según indica su análisis por difracción de rayos X (DRX) (Figura 1a). Con el propósito de comparar, se preparó asimismo un polvo precursor cristalizado por reacción de estado sólido, mediante tratamientos térmicos sucesivos entre 500°C y 1050°C, en intervalos de 100°C, durante 24h, de la mencionada mezcla de óxidos. La formación de la estructura cristalina se pone de manifiesto en el análisis por DRX (Figura 1b).

El polvo precursor se prensa uniaxialmente a $300\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, conformando discos de aproximadamente 5 y 10mm de diámetro y 2mm de espesor, para la caracterización microestructural y ferro-piezoeléctrica, respectivamente. Estos discos se presanan después isostáticamente a $2000\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, tras lo cual se realiza un tratamiento térmico en horno eléctrico y al aire entre 1000 y 1100°C, durante 1 ó 2 h.

Los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos para el seguimiento de la cristalización en tales tratamientos térmicos, se han realizado con un difractómetro de polvo Siemens D-500 con cátodo de Cu y en barridos θ - 2θ , con una velocidad de $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ y paso de $0.05^\circ 2\theta$.

Se ha utilizado la microscopía óptica para obtener imágenes

de las superficies pulidas de las muestras en el análisis de la porosidad, salvo en el caso de las muestras preparadas a 1000°C, que requieren la resolución que proporciona la microscopía electrónica de barrido (MEB). Igualmente, imágenes de tales superficies pulidas y tras un tratamiento de ataque térmico a 1000°C durante 30 minutos, se han utilizado para la determinación del tamaño y morfología de los granos cerámicos. La caracterización cuantitativa de la microestructura se ha realizado mediante el análisis y medida de las imágenes asistida por ordenador (IMCO10-KAT386 system. Kontron Elektronik GMBH, 1990). La dureza Vickers de las cerámicas se determinó mediante un indentador Leco V100-A2.

Para la caracterización piezo-ferroeléctrica, los discos sinterizados se pulieron en sus caras paralelas hasta alcanzar una relación entre diámetro y espesor de 10/1, poniendo electrodos en dichas caras con pintura de Pt sinterizada. Las muestras se polarizaron en un baño de silicona a 200°C, con campos de $\sim 80\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Las medidas de permitividad dieléctrica, ϵ^* , y conductividad A.C., σ , en función de la temperatura hasta 950°C y a frecuencia de 1MHz, se llevaron a cabo, según se indicó en (5). Las medidas se realizaron en el calentamiento de las muestras a velocidad de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se midió con un "Berlincourt- d_{33} meter". La permitividad dieléctrica, coeficientes elásticos y piezoeléctricos, así como los factores de acople planar y de espesor en las resonancias de estos discos delgados se determinaron utilizando un método iterativo automático descrito en trabajos anteriores (6,7).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el tratamiento térmico de los discos prensados de polvo amorfo para la formación de la cerámica se producen tanto la síntesis del compuesto como la sinterización de los granos cristalinos. La Figura 2 muestra los diagramas de difracción de las cerámicas sinterizadas entre 1000 y 1100°C.

En la Tabla I se muestran los resultados de las medidas de las distribuciones de área de grano y de poro en las cerámicas

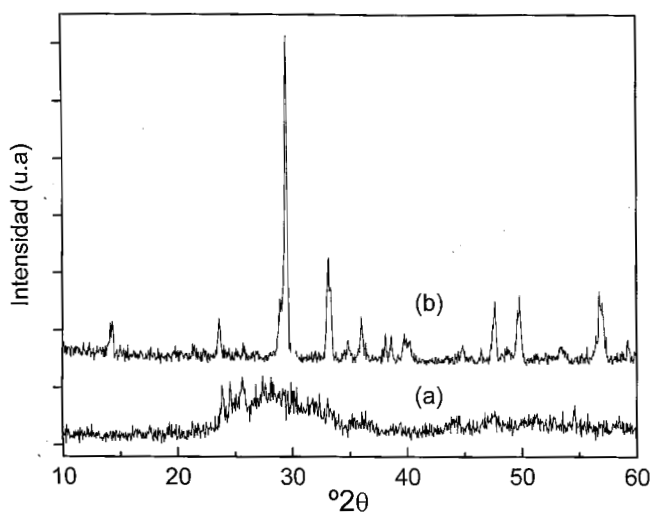


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos X de polvo precursor de las cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ obtenido: (a) mediante activación mecanoquímica de mezcla estequiométrica de óxidos mediante molienda durante 336 h y (b) mediante síntesis de estado sólido.

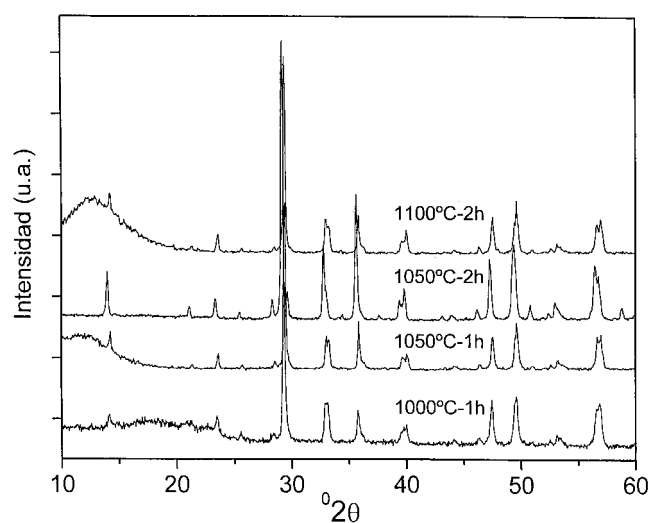


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, preparadas a partir del polvo precursor amorfo y tratadas térmicamente en distintas condiciones.

estudiadas. Se recogen en la tabla los valores medios de las distribuciones, que son lognormales (8) con altos factores de regresión ($r^2 > 0.99$), así como sus correspondientes desviaciones estándar, F_A . Se muestra también en la Tabla I la porosidad, medida como la relación entre el área ocupada por los poros y el área total de las micrografías. La cerámica sinterizada a 1100°C -2h tiene una microestructura constituida por dos familias de granos bien diferenciadas. La porosidad indicada en la Tabla I para esta cerámica es la porosidad intergranular medida en áreas donde solo hay granos de menor tamaño. La Figura 3 muestra dos micrografías de las cerámicas obtenidas a partir de polvo amorfo y sinterizadas (a) a 1000°C -1h y (b) a 1050°C -1h, utilizadas en la determinación del tamaño de grano. Estas muestran la morfología característica de los granos cristalinos que constituyen la cerámica, que resulta de la anisotropía de la estructura cristalina tipo Aurivillius, y que se observa desde los primeros estadios de sinterización cerámica. En la Tabla I se recogen también los valores medios de las distribuciones de las relaciones entre las dimensiones máxima y mínima de los granos, $D_{\text{máx.}}/D_{\text{mín.}}$, para las cerámicas estudiadas, evaluadas como el máximo y el mínimo de los diámetros de Feret calculados en 32 direcciones (9). Finalmente, la Tabla I recoge los valores de la dureza Vickers de las cerámicas.

Las Figuras 4 y 5 muestran la parte real de la permitividad dieléctrica y la conductividad AC, medidas a 1 MHz, de las muestras estudiadas.

La Tabla II recoge los resultados de la caracterización a temperatura ambiente en las resonancias piezoeléctricas de discos delgados polarizados de las cerámicas obtenidas en las diferentes condiciones.

4. DISCUSION

En el tratamiento térmico de las muestras de polvo amorfo prensado se producen sucesivamente la síntesis del compuesto $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ (Figura 2) y la sinterización de los granos cristalinos (Figura 3), obteniéndose cerámicas con una buena estabilidad mecánica, incluso para tratamientos a temperaturas de 1000°C , como revelan los datos de dureza de la Tabla I.

Tanto las relaciones entre intensidades de los picos de difracción (Figura 2), que son próximas a las del diagrama de difracción patrón de polvo (JCPDS-ICDD no. 39-233), como el aspecto que ofrecen las micrografías obtenidas para la determinación de las distribuciones de tamaño de grano (Figura 3), indican que se han obtenido cerámicas con una orientación al azar de los granos cristalinos. Las porosidades obtenidas, próximas al 10%, salvo en la cerámica obtenida a 1000°C , están en el límite de lo deseable para cerámicas con aplicaciones piezoeléctricas. No obstante, suponen una mejora sensible respecto a las porosidades que se consiguen en cerámicas de igual composición obtenidas a partir de polvo procedente de síntesis de estado sólido (4), $\geq 25\%$, como consecuencia tanto de la morfología laminar de los granos del polvo, de difícil compactación, como de la baja reactividad superficial de los mismos.

La caracterización microestructural cuantitativa revela que a 1000°C la porosidad es alta, constituida por granos interconectados (Figura 3a), y se ve pronto reducida hasta un valor de $\sim 10\%$, que varía poco con la temperatura de tratamiento, mientras que el área de los poros crece con la temperatura. El área de grano crece con el tiempo y la temperatura y la relación $D_{\text{máx.}}/D_{\text{mín.}}$ sufre también un incremento, pero más moderado. Ello indica que la morfología de los granos permanece prácticamente inalterable, próxima a la de placas rectangulares, y no

TABLA I. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL CUANTITATIVA Y DE LAS MEDIDAS DE DUREZA VICKERS DE CERÁMICAS DE $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ OBTENIDAS A PARTIR DE MEZCLA DE ÓXIDOS ACTIVADA MECANOQUÍMICAMENTE MEDIANTE MOLIENTA DURANTE 336H.

Condiciones De Sinterización	Distribuciones de tamaños de poro			Distribuciones de tamaños de grano			H, (GPa)
	Área (μm^2)	σ_n (μm^2)	Porosidad (%)	Área (μm^2)	σ_n (μm^2)	$\frac{D_{\text{máx.}}}{D_{\text{mín.}}}$	
1000°C -1h	-	-	>25	1.4	1.9	1.56	1.9
1050°C -1h	5.3	5.9	10.9	2.3	2.5	1.69	3.9
1050°C -2h	2.7	4.7	13.9	2.6	2.6	1.69	3.1
1100°C -1h	6.2	6.7	9.8	4.1	4.5	1.72	3.4
1100°C -2h	9.0	9.8	8.5	5.7 2253	7.5 7896	1.85 2.40	2.1-2.7

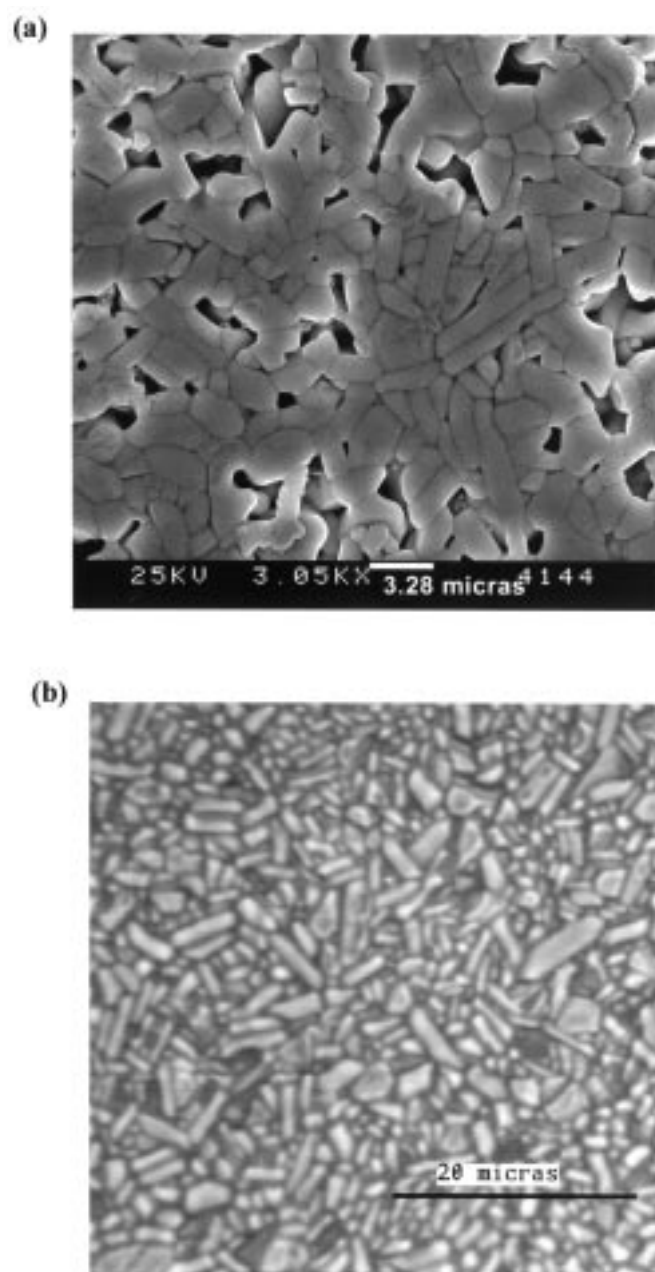


Figura 3. Micrografías de superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$: (a) MEB para la muestra tratada a 1000°C -1h y (b) óptica para la muestra tratada a 1050°C -1h.

TABLA II. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN PIEZOELECTRICA A TEMPERATURA AMBIENTE DE CERÁMICAS DE $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, OBTENIDAS A PARTIR DE MEZCLA DE ÓXIDOS ACTIVADA MECANOQUÍMICAMENTE MEDIANTE MOLIENTA DURANTE 336H.

Condiciones de Sinterización	1000°C-1h	1050°C-1h	1050°C-2h	1100°C-2h
Coefficiente piezoelectrico d_{33} (pC.N ⁻¹) a 100Hz	4	4	4	6
Factor de acoplo electromecánico planar K_p (%)	0.95	1.45	1.57	1.93
Número de frecuencia planar N_p (kHz.mm)	2286	2377	2519	2481
Coefficiente elastico s_{11} (10 ⁻¹² m ² .N ⁻¹)	13.2	11.2	9.4	10.5
Coefficiente de rigidez c_{11} (10 ¹⁰ N.m ⁻²)	8.1	9.3	11.3	10.0
Factor de acoplo electromecánico en espesor K_s (%)	2.87	3.95	3.75	3.38
Número de frecuencia en espesor N_s (kHz.mm)	1870	2065	2034	2067

tiene lugar un crecimiento acicular. La muestra tratada a 1100°C-2h muestra una distribución bimodal con dos familias de granos fuertemente diferenciadas, indicando que se ha producido un crecimiento exagerado de grano en presencia de fase fluida (10).

La Figura 4 muestra la transición ferro-paraeléctrica de este compuesto, que pone de manifiesto el máximo de la permitividad dieléctrica, que tiene lugar a temperaturas próximas a las indicadas en la literatura (940°C), si bien ligeramente inferiores, 910-925°C, lo que probablemente tenga su origen en el carácter dinámico de la medida. A temperatura ambiente, las muestras de menor permitividad son también las que presentan mayor porosidad, las correspondientes a los dos extremos en las condiciones de tratamiento térmico: 1000°C-1h y 1100°C-2h. Esta relación se altera en los valores correspondientes al máximo en la transición, siendo mayor la correspondiente a la cerámica tratada a 1000°C-1h, que es también la que presenta una conductividad AC mayor (Figura 5).

En tratamientos térmicos sucesivos de polvo amorfo obtenido por activación mecanoquímica se ha observado que primero aparece una fase metaestable de estructura tipo fluorita (4). Esta fase se transforma en la fase de estructura tipo Aurivillius en tratamientos a mayor temperatura. Es probable que la

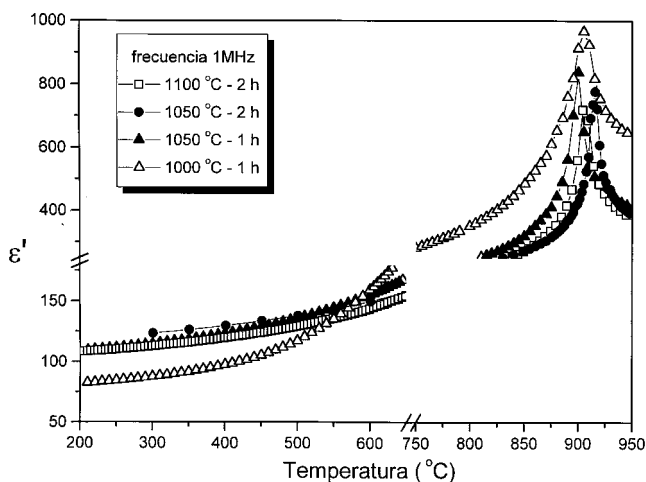


Figura 4. Parte real de la permitividad dieléctrica medida a 1 MHz de las cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, obtenidas a partir de polvo precursor amorfo.

mayor conductividad de la cerámica sinterizada a 1000°C-1h sea debida a la presencia de restos de la fase fluorita, que es más conductora (11).

En cuanto a la actividad piezoelectrica, según se describe en (12), los coeficientes piezoelectricos calculados en una cerámica ferroeléctrica con estructura de tipo Aurivillius en la que los granos cerámicos están aleatoriamente orientados en el espacio son mayores que en una cerámica texturada con orientación preferente tal que el eje c de la estructura sea paralelo al campo de polarización. Esta textura es la tendencia observada cuando el procesado cerámico se realiza mediante prensado en caliente (13). Las cerámicas microestructuralmente isótropas aquí estudiadas presentan modos de resonancia en espesor y radiales tales que han permitido calcular los correspondientes factores de acoplo electromecánico, caracterizando piezoelectricamente esta composición por primera vez en la literatura, según la información de la que disponen los autores, y, aunque su actividad piezoelectrica es baja, con el resultado de los mayores valores obtenidos para cerámicas de esta composición (Tabla II).

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido cerámicas del compuesto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, con estructura tipo Aurivillius y $n=2$, mediante tratamientos térmicos al aire, en los cuales tienen lugar sucesivamente la síntesis del compuesto y la sinterización natural, partiendo de precursores amorfos, obtenidos mediante activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de óxidos, en molino vibratorio durante 336h.

Se ha estudiado cuantitativamente la microestructura de cerámicas tratadas térmicamente en condiciones entre 1000°C-1h y 1100°C-2h. Este estudio revela que los granos cerámicos están aleatoriamente orientados en el espacio, que la porosidad obtenida, salvo en la cerámica tratada a 1000°C, es de ~10%. El área de grano crece sensiblemente, junto con un moderado crecimiento de la relación $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$, con la temperatura y tiempos de sinterización hasta 1100°C-2h, donde se observa una distribución bimodal, debida a un crecimiento exagerado de grano.

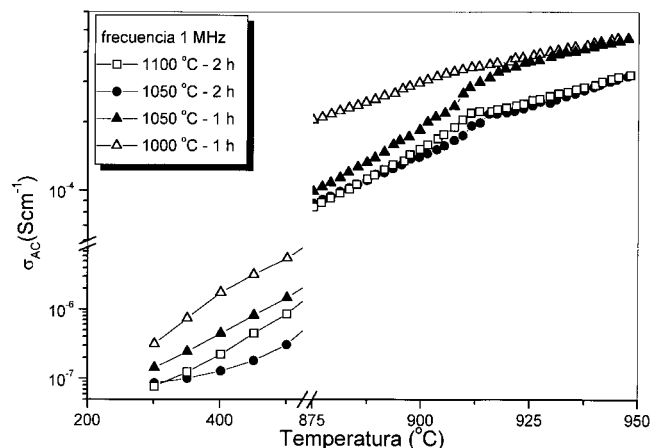


Figura 5. Conductividad AC medida a 1 MHz de las cerámicas de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, obtenidas a partir de polvo precursor amorfo.

Las cerámicas sinterizadas a 1000°C presentan, probablemente por la presencia de restos de la fase transitoria con estructura de tipo fluorita, una mayor conductividad. Se han medido permitividades a 1MHz en función de la temperatura, obteniéndose unas temperaturas de transición de $\sim 925^\circ\text{C}$.

Aunque su actividad piezoeléctrica es baja, se han caracterizado las resonancias piezoeléctricas en espesor y radial de discos delgados, obteniéndose los mayores coeficientes electromecánicos de acoplo y constantes piezoeléctricas para cerámicas de esta composición.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido cofinanciado por los proyectos MAT97-0711 de la CICYT y 07N/0061/1998 de la CAM. Los autores desean agradecer al Dr. Jesús Ricote la obtención de las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB).

BIBLIOGRAFIA

1. Landolt-Börstein, New Series, vol. III/16 a,b. pp. 230. Springer Verlag, Berlin (1981).
2. H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic and N. Setter. "Microstructure, electrical conductivity and piezoelectric properties of Bismuth Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(12), 3124-3128 (1996).
3. Y. Zhu, X. Zhang, P. Gu, P.C. Joshi and S.B. Desu. "Electrical properties of ferroelectric $(\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$ solid solution" *J.Phys.: Condens. Matter* **9**, 10225-10235 (1997).
4. A. Castro, P. Millán, L. Pardo and B. Jiménez. "Synthesis and sintering improvement of Aurivillius type structure ferroelectric ceramics by mechanochemical activation" *J. Mater.Chem.* **9**, 1313-1317 (1999).
5. P. Durán-Martín. "Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura tipo Aurivillius de composiciones basadas en $\text{Bi}_2\text{SrNbO}_9$ ". Tesis Doctoral UAM (1997).
6. C. Alemany, L. Pardo, B. Jimenez, F. Carmona, J. Mendiola and A.M. Gonzalez. "Automatic iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics". *J.Phys.: Appl. Phys.* **27**, 148-155(1994).
7. C. Alemany, A.M. Gonzalez, L. Pardo, B. Jimenez, F.Carmona and J. Mendiola. "Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 945-956 (1995).
8. J.Ricote and L. Pardo. "Microstructure-properties relationships in Sm-modified lead titanate piezoceramics. Part I: Quantitative study of the microstructure". *Acta/Scripta Metallurgica et Materialia* **44**(3), 1155-1167 (1996).
9. "Quantitative microscopy" Eds. R.T. DeHoff and F.N. Rhines. McGraw-Hill Book Co. New York (1968) pp.340.
10. H.Y. Lee and R.Freer. "Abnormal grain growth and liquid phase sintering in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN40) ceramics". *J. Mater. Sci.* **33**, 1703-1708 (1998).
11. P.Begué, P. Millán y A. Castro. "Síntesis por activación mecanoquímica y estabilización de nuevas fases tipo fluorita". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **38** [6] 558-562.
12. L. Fuentes, B. Jiménez y D. Ríos-Jara. "El problema de la textura en los ferroeléctricos de Aurivillius". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **38**, 5, 394-402 (1999)
13. P. Durán-Martín, A. Castro, P. Ramos, P. Millán and B. Jiménez. "Anisotropía ferroeléctrica en compuestos laminares del tipo $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ". *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* **37**, 143-147 (1998)

