

Procesamiento y caracterización microestructural del material cerámico ferroeléctrico $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$

Processing and Microstructural Characterization of $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ Ferroelectric Ceramic Material

Recibido 1 de octubre de 2007, aprobado 10 de abril de 2008, modificado 16 de octubre de 2008

Carlos Arciniegas

Físico. Departamento de Física. Escuela Politécnica Nacional del Ecuador. Quito, Ecuador.
carloarciniegas@hotmail.com ✉

Byron Solis Alulima

Estudiante de Física. Departamento de Física. Escuela Politécnica Nacional del Ecuador. Quito, Ecuador.
solisalulima@yahoo.com ✉

Luis Lascano Lascano

Ph.D. en Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid. Profesor, Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional del Ecuador. Quito, Ecuador.
llascano@server.epn.edu.ec ✉

PALABRAS CLAVES

Aurivillius, microestructura, piezoeléctricos de alta temperatura.

KEY WORDS

Aurivillius, high temperature piezoelectrics, microstructure.

RESUMEN

En la búsqueda de materiales que mantengan buenas propiedades piezoeléctricas a temperaturas mayores que 150 °C, se ha puesto atención a los compuestos ferroeléctricos con estructura laminar de bismuto. En el presente trabajo, se ha procesado en forma cerámica un compuesto de dicha familia, el $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$, por el método convencional de mezcla de óxidos en estado sólido a partir del compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT) ya formado y de óxido de niobio. Se ha estudiado la estructura cristalina y la microestructura del material sinterizado a diferentes temperaturas. La caracterización estructural muestra la formación de una fase mayoritaria con simetría ortorrómbica, la del PBIT dopado con niobio. La microestructura está formada por granos tipo placa con relación de aspecto menor que la de los granos del compuesto PBIT.

ABSTRACT

Searching for materials with good piezoelectric properties above 150 °C, special attention has been given to the family of ferroelectrics compounds of bismuth with laminar structure. We report the processing of a ceramic form of a member of such family, namely the $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$. Following the conventional method, we mixed $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT) and niobium oxide. We have studied the crystal structure and the microstructure of the sinterized material at several temperatures. The structural characterization suggest that the PBIT doped with niobium is the only phase present with orthorhombic symmetry. The microstructure shows plaque – like grains smaller than the ones in PBIT.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos ferroeléctricos de bismuto con estructura laminar (FSLB), o estructura tipo Aurivillius [1, 2, 3], son considerados actualmente candidatos potenciales para el desarrollo de transductores piezoeléctricos de alta temperatura [4]. El problema más importante por resolver para desarrollar estos materiales está relacionado con la elevada conducción eléctrica que presentan los planos basales de la estructura laminar. La alta conductividad reduce las posibilidades de polarización de una cerámica ferroeléctrica y, con ello, se deterioran las propiedades piezoeléctricas [5, 6, 7]. Varios trabajos se han realizado con el fin de procesar materiales con estructura laminar de bismuto de baja conductividad, basados en el titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT); la idea principal ha sido dopar el material con elementos tales como el tungsteno y el niobio, con resultados prometedores pero aún no definitivos [8, 9, 10, 11, 12]. Por otra parte, se han estudiado materiales de la serie $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ con $x = 0, 1, 2$ y 3 , y en ellos se ha observado que el incremento del porcentaje de plomo en la composición da lugar a una disminución de la conductividad eléctrica [13,14]. Puesto que, al parecer, la conductividad eléctrica ocurre por vacantes de oxígeno [15], en el presente trabajo se dopó el compuesto ya formado $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT) con niobio, con el objetivo de incrementar el contenido de oxígeno como se indica en la literatura [16, 17]. Usualmente, el dopante se introduce con todos los precursores, pero en este trabajo se ha utilizado el método de dopado por recubrimiento superficial ya que el compuesto PBIT está previamente formado, de modo que es en la sinterización cuando el dopante se introduce en la red del PBIT; con ello se busca que el niobio ubicado en la superficie de las partículas controle de modo más efectivo el crecimiento de los granos tipo placa del PBIT [18]. Entonces se ha sintetizado la formulación $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$. Considerando los resultados de [19, 20] —los cuales indican que, para materiales cerámicos basados en BIT, una mayor relación de aspecto de los granos que componen la microestructura

propician una mayor conductividad— en este trabajo se ha puesto atención al estudio de la microestructura del material. El objetivo ha sido cuantificar la relación de aspecto del compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ y compararla con aquella del compuesto no dopado PBIT.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales de partida utilizados para preparar el compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ fueron $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, sintetizado de acuerdo con la referencia [14], y Nb_2O_5 (Johnson Matthey Alfa, 99,9%). Cantidades estequiométricas de los compuestos precursores fueron homogeneizadas en agua desionizada durante 6h en un molino de rodillos, usando como dispersante aceite de hígado de bacalao, en una concentración 0.5 % en peso respecto a los sólidos. Tras el secado y tamizado, la mezcla se calcinó en un crisol de alúmina a 850°C durante 2h, a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Posteriormente, el polvo cerámico tratado térmicamente se maceró en un mortero de ágata y se molió en un molino de rodillos durante 15h, con el mismo dispersante, y bajo las mismas condiciones, se secó y luego se tamizó.

Para conformar las muestras cerámicas en verde, en forma de discos, el polvo calcinado se prensó uniaxialmente a 9.7 MPa y se procedió a sinterizar las muestras prensadas a diferentes temperaturas durante 2h, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La densidad de las muestras se determinó por el método de Arquímedes.

La caracterización estructural del polvo cerámico se realizó empleando difracción de rayos X (DRX); se utilizó para ello la línea K_α del cobre de longitud de onda $1,54 \text{ \AA}$ del equipo Bruker-Siemens D8 Advance, a un voltaje de 40kV. La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y se empleó el equipo Zeiss DSM-950.

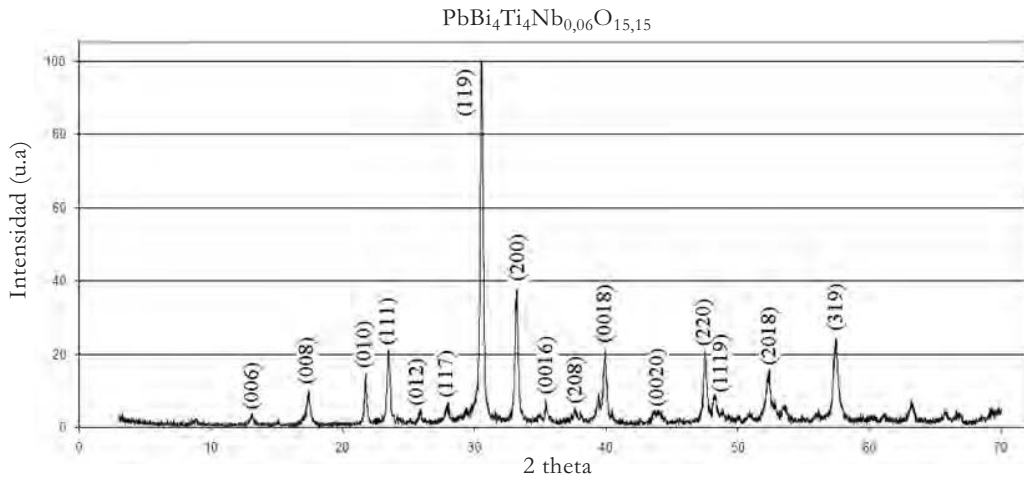


Figura 1. Difractograma correspondiente a la composición $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ calcinada a 850 °C durante 2 horas.

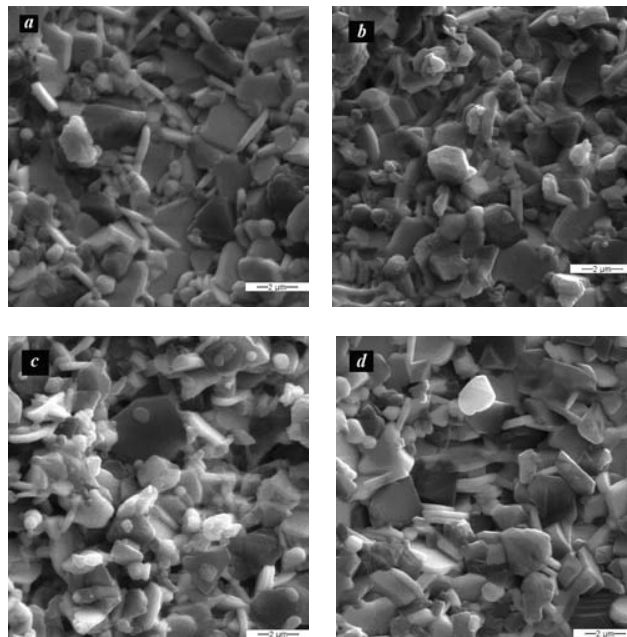


Figura 2. Micrografías obtenidas con meb del compuesto sinterizado a las temperaturas: (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, (d) 1125 °C.

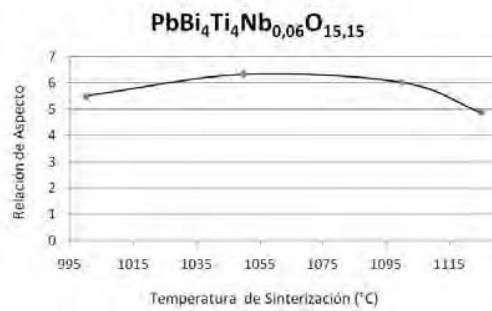


Figura 3. Relación de aspecto en función de la temperatura de sinterización.

RESULTADOS

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLVOS CALCINADOS

El espectro de DRX del polvo de composición $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ calcinado a 850 °C se muestra en la Figura 1. Se observa que el difractograma coincide con el del compuesto PBIT (PDF 43-972, JCPDS), cuyos índices de Miller asociados a cada uno de los picos presentes se han colocado en dicha figura. Los picos no indexados corresponden a una fase minoritaria de composición próxima a BiNbO_4 (PDF 71-1518, JCPDS). Puede decirse, entonces, que mayoritariamente se ha formado la fase $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ como solución sólida de PBIT con niobio como soluto.

MICROESTRUCTURA

La Figura 2 muestra la microestructura de muestras de $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ sinterizadas a diferentes temperaturas. En todas las fotografías, es evidente la morfología tipo plaqueta de los compuestos tipo Aurivillius. Las muestras no presentaron delaminación, fenómeno que suele ocurrir cuando se sinteriza este tipo de compuestos bajo presión, lo cual no se ha realizado en este estudio. Si se cuantifica el tamaño de grano determinando su relación de aspecto X , es decir el cociente longitud / espesor promedio ($X=l/t$) de los granos, se obtienen los siguientes valores: 5.5 ± 1.15 a 1000°C, 6.34 ± 1.43 a 1050°C, 6.02 ± 2.52 a 1100°C, 4.87 ± 1.81 a 1125°C; es decir, existe un máximo de la relación de aspecto alrededor de los 1060°C, como se puede observar en la Figura 3.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran, en primer lugar, que la estructura cristalina del compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ es similar a la del $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, es decir, presenta una simetría ortorrómbica [14]. Esto significa que el niobio ha entrado en la estructura cristalina del PBIT ya formado y, debido a su valencia, sustituye al titanio en las posiciones B de la capa pseudo – perovskita del PBIT. Algo similar ocu-

rre cuando se realiza dopado superficial del BIT con tungsteno [21] y, al parecer, dicha sustitución ocurre mayoritariamente en los octaedros próximos a las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. La estructura original del PBIT, que incluye vacantes de oxígeno, acoge los iones de niobio y la exigencia de neutralidad de la carga eléctrica provoca una disminución de dichas vacantes, posibilitando entonces un decrecimiento de la conductividad eléctrica.

Por otra parte, la microestructura del material muestra la morfología característica de los materiales ferroeléctricos laminares de bismuto, es decir, tipo plaqueta, con una tendencia a una geometría más cuadrada que rectangular respecto a lo que se observa en el BIT [11]. Los valores de la relación de aspecto del compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ son menores a los reportados para el compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, quizá como consecuencia de la inhibición del crecimiento de grano debido al dopado por recubrimiento superficial [21]. En efecto, para el compuesto aquí procesado los valores promedios —para las diferentes temperaturas de sinterización— no superan el valor de 6.6, mientras que para el compuesto PBIT dicho valor es de 8.4 [13,14]. Este resultado puede dar lugar a la disminución de la conductividad eléctrica del material.

Según [19], la conductividad eléctrica σ de los compuestos FSLB aparentemente crece exponencialmente con la relación de aspecto X de los granos mediante la expresión $\log \sigma = AX + B$, donde A y B son constantes. Es de esperar que la conductividad del compuesto $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$, sintetizado en este trabajo, se reduzca con relación a la del PBIT en dos órdenes de magnitud aproximadamente, puesto que la relación de aspecto no supera el valor de 6.6 y es menor al valor de 8.4 del PBIT. Esta hipótesis se verificará con base en los resultados de la caracterización eléctrica del material que se realiza actualmente en nuestro laboratorio.

CONCLUSIONES

Se ha procesado el material cerámico $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ mediante dopado por recubrimiento superficial, obteniéndose una solución sólida de niobio en $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, la cual presenta una estructura cristalina con simetría ortorrómbica. La microestructura del material $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{15,15}$ está formada por una sola fase con granos tipo plaqueta; y con una relación de aspecto menor a la de los granos del compuesto matriz $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, por lo que es de esperar –de acuerdo con resultados previos reportados en la literatura [19]– una reducción en la conductividad eléctrica del material en dos órdenes de magnitud.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Aurivillius.
“Mixed bismuth oxides with layer lattices, I”. *Arkiv for Kemi*. Ark. Kemi. Vol. 1, No. 54, 1949, pp. 463-480.
- [2] L. Fuentes, J.F. Fernández, M.E. Fuentes, L. Lascano, M.E. Villafuerte, M.E. Montero, R. Olivera, A. Metha and T. Jardiel.
“Synchrotron Radiation Study of Structural Tendencies in Aurivillius Ceramics”. *Ferroelectrics*. Vol. 339, No. 1, 2006, pp. 209-218.
- [3] E.C. Subbarao.
“A family of ferroelectric bismuth compounds”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, J. Phys. Chem. Solids. Vol. 23, Issue 6, 1962, pp. 665-676.
- [4] L. Korzunova.
“Piezoelectric ceramics for high temperature transducers”. *Ferroelectrics*. Vol. 134, 1992, pp. 175-180.
- [5] M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán y C. Moure.
“Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. Vol. 36, No. 2-3, Marzo- Junio de 1997, pp. 179 -184.
- [6] M. Gelfuso, D. Thomazini and J.A. Eiras.
“Synthesis and structural, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 9, 1999, pp. 2368-2372.
- [7] O. Álvarez-Fregoso.
“Structural and dielectrics characterization of $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics”. *Journal of Applied Physics*, J. Appl. Phys., Vol. 81 No. 3, February 1997, pp. 1387-1391.
- [8] A. Castro.
“Óxidos con estructura tipo perovskita laminar: síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. Vol. 41, No. 1, 2002, pp. 45-54.
- [9] M. Iwata, Ch. Zhao, Y. Suzuki, R. Aoyagi, M. Maeda and Y. Ishibashi.
“Phase Diagram of Mixed Crystals of $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”. *Japanese Journal of Applied Physics*, J.J. Appl. Phys. Vol. 46, No. 10B, 2007, pp. 7155 – 7158.
- [10] H. Shulman, D. Damjanovic and N. Setter.
“Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate”. *Journal of the American Ceramic Society*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 3, 2000, pp. 528-532.
- [11] S. Hong, S. Troiler-McKinstry and G.L. Messing.
“Dielectric and electromechanical properties of textured niobium – doped bismuth titanate ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, No. 1, 2000, pp. 113-118.

- [12] N. Sharma, B.J. Kennedy, M. M. Elcombe, Y. Liu and C.D. Ling.
“Coexistence of ferroelectricity and magnetism in transition-metal-doped $n=3$ Aurivillius phases”. *Journal of physics. Condensed matter*, J.Phys.: Condens Matter, Vol. 20, No. 2, January 2008, 025215.
- [13] L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure y J.F. Fernández.
“Conductividad eléctrica en corriente alterna de materiales cerámicos Aurivillius de composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x=0, 1, 2$ y 3 ”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. Vol. 43, No. 2, 2004, pp. 536-549.
- [14] L. Lascano.
Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura Aurivillius de composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x=0, 1, 2, 3$. Tesis Doctoral en Ciencias Físicas, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [15] J.F. Fernández, A.C. Caballero, M. Villegas, J. De Frutos and L. Lascano.
“Relaxor behavior of $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=2,3$) Aurivillius ceramics”. *Applied Physics Letters*, Appl. Phys. Letters, Vol. 81, No. 25, 2002, pp. 4811 – 4813.
- [16] M. Takahashi, Y. Noguchi and M. Miyayama.
“Electrical Conduction Mechanism in $Bi_4Ti_3O_{12}$ Single Crystal”. *Japanese journal of applied physics*, J.J. Appl. Phys. Vol. 41, No. 11B, 2002, pp. 7053 – 7056.
- [17] W. Wang, D. Shan, J.B. Sun, X.Y. Mao, X.B. Chen.
“Aliovalent B-site modification on three- and four-layer Aurivillius intergrowth”. *Journal of Applied Physics*, J. Appl. Phys. Vol. 103, No. 4, 2008, pp. 044102-044102-7.
- [18] T. Jardiel, M.A. De la Rubia and M. Peiteado.
“Control of functional microstructure in WO_3 – doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 91, No. 4, 2008, pp. 1083 - 1087.
- [19] L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure y J.F. Fernández.
“Conductividad eléctrica en corriente alterna de materiales cerámicos Aurivillius de composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x=0, 1, 2$ y 3 ”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. Vol. 43, No. 2, 2004, pp. 536-549.
- [20] M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Durán and J.F. Fernández.
“Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ piezoelectric ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 82, No. 9, 1999, pp. 2411-2416.
- [21] T. Jardiel.
Diseño de materiales cerámicos de $Bi_4Ti_3O_{12}$ dopados con WO_3 , Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 2006.