

## Estudio de la región rica en $\text{Bi}_2\text{O}_3$ en el sistema binario $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$

M. A. DE LA RUBIA, M. PEITEADO, J. F. FERNÁNDEZ, A. C. CABALLERO

Dpto. de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, Camino de Valdelatas s/n, Campus de Cantoblanco 28049 Madrid, España.

Los materiales cerámicos basados en el sistema binario  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  tienen su principal aplicación en el campo de los varistores. El sistema binario  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  resulta especialmente relevante para la formación de la microestructura funcional de varistores. La determinación de las diferentes fases en equilibrio a alta temperatura en la región rica en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en el sistema binario  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  permitirá interpretar correctamente el desarrollo microestructural. El estudio de las fases en equilibrio se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis térmico diferencial (ATD). Tratamientos a diferentes temperaturas, en la zona rica en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  del sistema, han permitido determinar la presencia del compuesto  $19\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  como fase estable en equilibrio, en lugar del compuesto  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ .

*Palabras clave: diagrama de fases, varistores, microestructura*

### Study at the $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich region of the $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ system

Ceramic materials based in the  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  system have their principal application as varistors. The binary system  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  is specially relevant to the formation of the microstructure responsible of the varistor behaviour. The study of the different equilibrium phases at high temperatures at the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich region of the  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  will allow a correct understanding of the microstructural development. Equilibrium phases have been analyzed by XRD, SEM and DTA.

Different temperature treatments of samples formulated in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  rich region of the  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  binary system have allowed to determine the phase  $19\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  as the equilibrium one instead of the  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  phase.

*Keywords: phases diagrams, varistors, microstructure*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos multicomponentes basados en  $\text{ZnO}$  dopados con pequeñas cantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  muestran un alto grado de no linealidad en su respuesta eléctrica corriente-voltaje. Este comportamiento no óhmico es consecuencia de la microestructura, donde granos de  $\text{ZnO}$  semiconductores están separados por una fase intergranular rica en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dando lugar a la formación de barreras de potencial.

La importancia del diagrama de fases  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  para el procesamiento de materiales varistores es consecuencia de la baja temperatura del eutéctico así como la baja solubilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en  $\text{ZnO}$ . Dicho diagrama continua siendo objeto de estudio y existen en la literatura fuertes discrepancias en cuanto a fases en equilibrio así como la presencia de fases metaestables, como se refleja en la bibliografía.

Levin y Roth [1] en su estudio destacan la presencia de un eutéctico a  $740^\circ\text{C}$ , así como la presencia de la fase estable  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  molar, de fusión congruente.

Posteriormente Safronov et al [2] mediante estudios de ATD y DRX confirmó la presencia del eutéctico a  $740^\circ\text{C}$  para una composición: 86% moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -14% moles de  $\text{ZnO}$  ( $6.14\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ ) y la transformación de fase de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a  $735^\circ\text{C}$ , así como la presencia de la fase  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  ( $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ ), que funde incongruentemente y de estructura cubica centrada en el cuerpo con similitud estructural a la silenita ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ).

Wong y Morris [3] llevaron a cabo una exploración en todo el rango de composición en el sistema binario para determinar la microestructura y las fases presentes en estos materiales, obteniendo  $\text{ZnO}$  y la fase  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  (cúbica centrada en el cuerpo) para todas las composiciones a temperaturas inferiores a la del eutéctico. Para temperaturas muy por encima del eutéctico ( $1000^\circ\text{C}$ ) obtuvieron  $\text{ZnO}$  y  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Por otra parte también destacan que en el entorno de  $700^\circ\text{C}$

se produce un efecto de sobreenfriamiento que evita la nucleación de la fase  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ , que podría implicar la existencia de un eutéctico metaestable, donde el  $\text{ZnO}$  está en equilibrio con  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

J-H. Hwang et al [4] confirma la presencia de la fase de estequiometría  $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ , y define el eutéctico como metaestable dando lugar al  $\text{ZnO}$  y  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Sin embargo, respecto a la estequiometría 24:1 con estructura silenita, existe una fuerte discrepancia [5, 6]. En un reciente trabajo, Valant y Suvorov [7] apuntan la imposibilidad de tener la estequiometría 24:1 con estructura silenita, estableciendo la máxima cantidad de  $\text{Zn}^{2+}$  de acuerdo con la siguiente fórmula estructural:  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2/3}\text{M}^{2+}_{1/3})\text{O}_{19.33}$ .

En el presente trabajo se presenta el estudio realizado en la región rica en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  del sistema binario  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ , para establecer la estequiometría del compuesto en equilibrio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Identificación de las materias primas

Se prepararon las siguientes composiciones en % moles: Composición 1 ( $99\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZnO}$ , estequiometría 99:1), Composición 2 ( $96\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}4\text{ZnO}$ , estequiometría 24:1), Composición 3 ( $95\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO}$ , estequiometría 19:1), Composición 4 ( $90\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO}$ , estequiometría 9:1). El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se obtuvo mediante precipitación a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de pureza  $> 99.99\%$  que fue disuelto en  $\text{HNO}_3$  al 65% y posterior adición de una disolución amoniacal de  $\text{PH}= 10.5$ , manteniendo el  $\text{PH}$  siempre por encima de 10.3, dando lugar a un precipitado blanco de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , este precipitado fue lavado varias veces con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y agitado en  $\text{H}_2\text{O}$  a alta velocidad de cizalla durante 5 min. Se secó y se llevó a

calcinar a 450°C, y a continuación fue molido en atrición 4h en etanol. Se llevó a cabo la caracterización mediante DRX, MEB y tamaño de partícula, obteniéndose como única fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un tamaño de partícula medio de 1.7µm. El ZnO es comercial de pureza > 99.99%, con estructura hexagonal y un tamaño de partícula medio de 1.3µm.

## 2.2. Tratamientos térmicos

Todos los tratamientos térmicos se realizaron en una mufla de cámara pequeña, previamente calibrada obteniendo un gradiente de temperaturas en el interior de la cámara para las temperaturas de trabajo  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ . La técnica que se empleó para "congelar" las fases en equilibrio a alta temperatura fue el "quenching" en agua de las muestras prensadas a 3000kg/cm<sup>2</sup> con forma de pastilla de 0.8cm de  $\phi$  y 2mm de altura, e introducidas en Pt y selladas, para minimizar las pérdidas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por volatilización. Las muestras fueron molidas y tratadas repetidamente a la temperatura seleccionada para alcanzar la situación de equilibrio. La determinación de las fases presentes se llevó a cabo mediante DRX utilizando un patrón interno de Si policristalino y MEB. Mediante ATD se ha podido determinar las temperaturas de cambio de estado y la presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en algunas composiciones.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig 1 muestra el análisis térmico diferencial (ATD) del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, de la composición 2 (24Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO) y de la composición 3 (19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO). Para el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparecen dos picos endotérmicos: uno a 730°C (T<sub>1</sub>) correspondiente a la transición de la fase polimórfica de baja  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la fase polimórfica de alta temperatura  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y otro a 825°C (T<sub>F1</sub>) correspondiente a su fusión. El ATD de la composición de estequiometría 24:1 (composición 2) presenta un pico endotérmico en el entorno de 730°C (T<sub>1</sub>) correspondiente a la transición  $\alpha$ - $\delta$  del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual confirma la existencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre, de donde se deriva que el compuesto de estequiometría 24:1 es bifásico (19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), otro pico endotérmico a 750°C (T<sub>F2</sub>), correspondiente a la fusión incongruente del compuesto de estequiometría 19:1 y otro pico endotérmico en el entorno de 805°C (T<sub>F3</sub>), correspondiente a la fusión completa. Para la composición 3, de estequiometría 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO, el ATD muestra dos picos endotérmicos: el primero a 750 °C (TF2) correspondiente a la fusión incongruente con esta estequiometría y el segundo a 795 °C, correspondiente a la fusión completa (TF5).

El análisis de DRX para las composiciones 1,2,3 y 4 a 720°C, Fig 2, confirma que para la composición 1 las fases presentes son  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monoclinico) JCPDS (71-2274) como fase principal y la fase 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO (cubica centrada en el cuerpo) JCPDS (42-0183) como fase secundaria. Para la composición 2 (estequiometría 24:1) la fase mayoritaria es 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO y como fase secundaria  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual esta de acuerdo con el ATD de esta composición, que es bifásica. Para la composición 3 (estequiometría 19:1) el DRX indica que es monofásica, siendo esta fase la 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO, completamente de acuerdo con lo obtenido en el ATD. Para la composición 4 tenemos únicamente señal de la fase 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO, y no se detecta ZnO, debido a que la cantidad de esta fase esta por debajo del limite de detección del equipo, pero que como se muestra en la Fig 3, sí está presente como fase secundaria. Como se puede ver en el análisis de DRX para la composición 4 a 745°C, Fig 4, no aparece señal de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual es coherente con que la temperatura del eutéctico es algo inferior a la temperatura de fusión del compuesto 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO.

Los resultados de DRX confirman la imposibilidad de congelar, mediante "quenching" en agua, la fase polimórfica de alta temperatura  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Fig 5 se presenta el diagrama de fases para el sistema binario

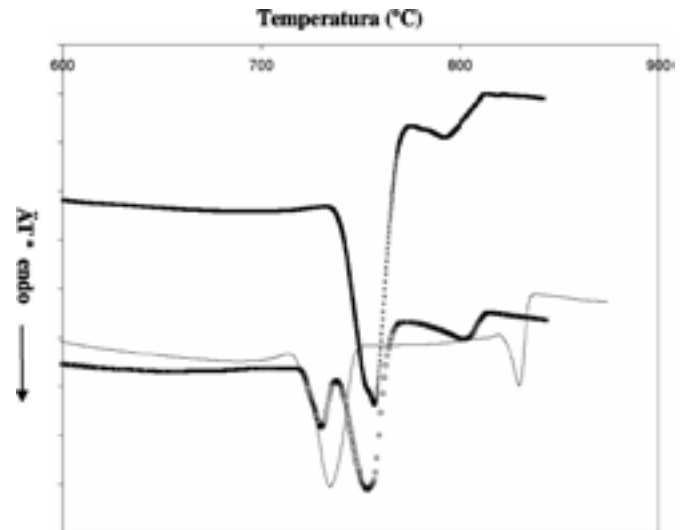


Figura 1. ATD de las composiciones estequiométricas: 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZnO (\*), 24Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZnO (□) y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-).

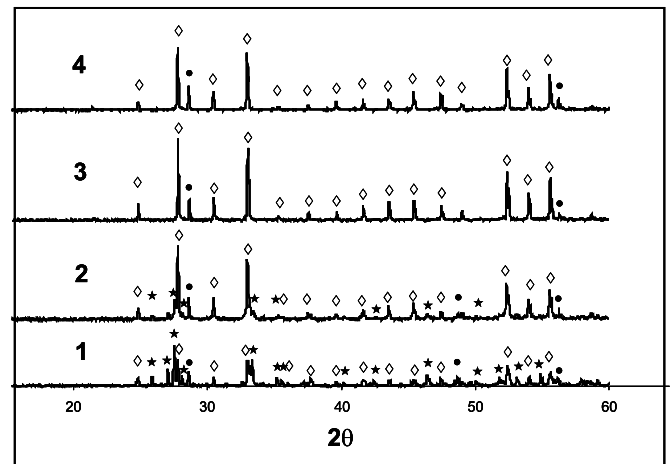


Figura 2. DRX de las composiciones 1, 2, 3 y 4 a 720°C. (◇ 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZnO; ★  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; • Si).

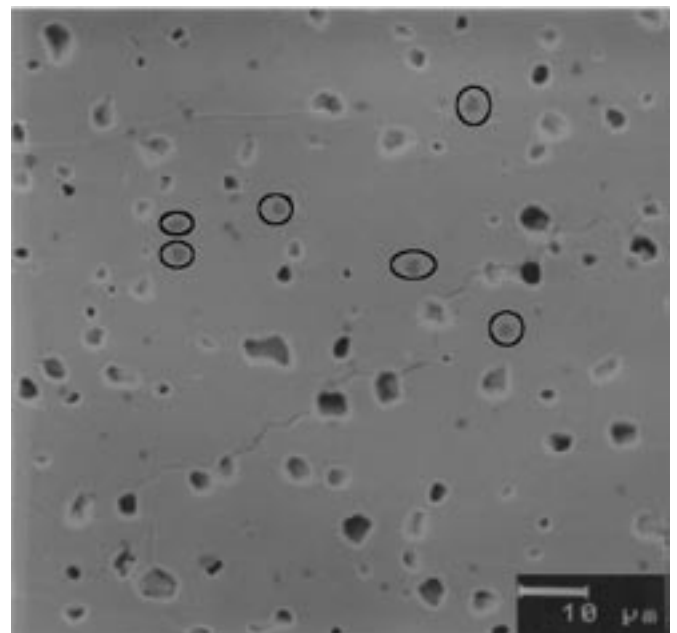


Figura 3. Micrografía MEB de la composición 4 a 720°C (O ZnO).v

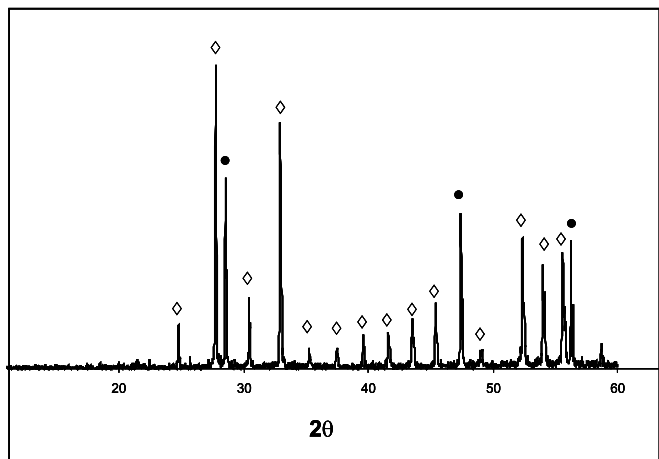


Figura 4. DRX de la composición 4 a 745°C. (◇ 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZnO; ● Si).

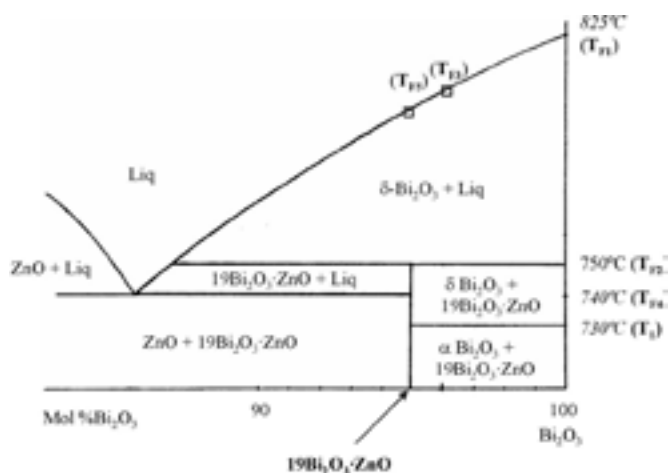


Figura 5. Diagrama de fase corregido para la zona rica en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema binario Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZnO. (T<sub>1</sub>: transición α - δ del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>F1</sub>: fusión del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>F2</sub>: fusión incongruente de la fase 19 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZnO, T<sub>F3</sub>: fusión completa de la composición 2 (24:1), T<sub>F4</sub>: fusión del eutéctico, T<sub>F5</sub>: fusión completa de la composición 3 (19:1)).

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, donde destaca la presencia del compuesto de estequiometría 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZnO, en lugar del 24Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZnO reflejado hasta el momento en la bibliografía.

### CONCLUSIONES

El presente estudio de la región rica en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema binario ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 720 y 825°C basado en estudios de DRX, ATD y MEB ha puesto de manifiesto la presencia de la fase 19Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZnO como fase estable en equilibrio. Dicha fase, no reflejada hasta el momento en la bibliografía funde incongruentemente a 750°C. Se ha verificado la imposibilidad de congelar la fase polimórfica estable de alta temperatura δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ausencia de impurezas.

### BIBLIOGRAFÍA

1. E.M. Levin, R.S. Roth. " Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". J. Res. Nat. Bureau Standards-A. Physics and Chemistry. **68** [2] 197-206 (1964).
2. G.M. Safronov, V.N. Batog. " Equilibrium Diagram of the Bismuth Oxide-Zinc Oxide System". Russ. J. Inorg. Chem., **16** [3] 460-461 (1971).
3. J. Wong, W.G. Morris. "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics". Ceram. Bull. **53** [11] 816-820 (1974).
4. J.H. Hwang, T.O.Mason. "Microanalytical Determination of ZnO Solidus and Liquidus Boundaries in the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System". J. Am. Ceram. Soc. **77** [6] 1499-1504 (1994).
5. D.C. Craig, N.C. Stephenson. "Structural Studies of Some Body-centered Cubic Phases of Mixed Oxides Involving Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Structures of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> and Bi<sub>38</sub>ZnO<sub>60</sub>". J. Solid State Chem. **15**, 1-8 (1975).
6. T.M. Bruton, O.F. Hill. "The Growth of Some Gamma Bismuth Oxide Crystals". J. Crystal Growth **32**, 27-28 (1976).
7. M. Valant, D. Suvorov. "A Stoichiometric Model for Sillenites". Chem. Mater **14**, 3471-3476 (2002).

Recibido: 19.06.2003

Aceptado: 24.07.2003