

El problema de la textura en ferroeléctricos de Aurivillius

L. FUENTES^{1,3}, B. JIMÉNEZ², D. RÍOS-JARA¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Complejo Industrial Chihuahua, M. de Cervantes 120, Chihuahua, México

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, España

³Itto. de Cibernética, Matemática y Física, D # 353, Plaza, La Habana, Cuba

Se expone un tratamiento cuantitativo para la relación textura-propiedades en cerámicas ferroeléctricas tipo Aurivillius. El formalismo general aplicado es el de análisis de texturas a través de funciones de distribución de orientaciones y figuras inversas de polos, tratamiento de Bunge, adaptado a fenómenos de acoplamiento. Se describen las herramientas en general y se aplican a casos representativos de situaciones reales. Se plantean las representaciones tensorial y superficial de las propiedades densidad de polarización, constante dieléctrica, conductividad eléctrica y módulo de piezoelectricidad para monocristales representativos de la familia de materiales considerados. Se presenta un resumen de los formalismos básicos del Análisis Cuantitativo de Texturas, con hincapié en el cálculo de propiedades físicas de policristales. Se discuten las peculiaridades de la relación textura-ferroelectricidad. Se aportan algoritmos específicos para el cálculo de polarización remanente, constante dieléctrica, conductividad eléctrica y módulo piezoelectrico en policristales tipo Aurivillius texturados. Se dan ejemplos asociados a situaciones típicas de la práctica experimental. Se caracteriza cuantitativamente un caso real de la literatura: a partir de datos monocristalinos se predice la conductividad policristalina. Los resultados calculados coinciden satisfactoriamente con los medidos.

Palabras clave: Aurivillius, textura, piezoelectricos de alta temperatura, anisotropía, modelación

The texture problem in Aurivillius' ferroelectrics

A quantitative treatment for texture - properties relationship in so-called Aurivillius ferroelectric ceramics is exposed. The applied general formalism is that of texture analysis through orientation distribution functions and inverse pole figures, Bunge's formalism, adapted to coupling phenomena. General tools are described and applied to cases representative of real situations. Tensor and surface representations of representative *monocrystals'* polarization density, dielectric constant, electrical conductivity and piezoelectric modulus are given. A summary of Quantitative Textures Analysis basic formalisms is presented, with emphasis on polycrystal physical properties calculations. The peculiarities of the texture -ferroelectricity relationship are discussed. Specific algorithms for the calculation of remanent polarization, dielectric constant, electric conductivity and piezoelectric modulus in textured Aurivillius-type *polycrystals* are provided. Examples associated with typical situations from experimental practice are illustrated. A real case from the literature is characterized quantitatively: Polycrystalline conductivity is theoretically obtained from monocrystal measured data. Calculated and measured results agree satisfactorily.

Key words: Aurivillius, texture, high temperature piezoelectrics, anisotropy, modelling

INTRODUCCION

Los óxidos denominados de Aurivillius son objeto de interés actual en el campo de la ferro-piezoelectricidad, particularmente debido a sus elevadas temperaturas de Curie (1). La fórmula general de esta familia de materiales es: $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ con $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$, etc. y $\text{B} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}$, etc. Su estructura cristalina está formada por n capas tipo perovskita, de composición $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, y láminas intercaladas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Algunos ferroeléctricos de Aurivillius representativos, que han sido investigados en detalle (1 - 5), son Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n = 2$) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$).

Resultan interesantes e importantes las características que exhiben estos óxidos en relación con la anisotropía de sus propiedades, especialmente las eléctricas (2, 3). Como comportamiento típico, por encima de la temperatura de Curie son cristales centrosimétricos, no susceptibles de manifestar piezoelectricidad. La fase de alta temperatura, "prototipo", posee

simetría tetragonal, grupo espacial $I4/mmm$. En el entorno de la temperatura de Curie, las constantes dieléctricas asociadas a los diferentes ejes cristalográficos adquieren valores relativamente elevados. Para temperaturas por debajo del punto de Curie las fases de Aurivillius son ferroeléctricas, con configuración de dominios dipolares. Las estructuras cristalográficas de diversas composiciones químicas dentro de la familia han sido determinadas (4, 5). Los grupos espaciales encontrados en general varían según la composición, pero se tiene la tendencia general a que el grupo puntual de la fase ferroeléctrica sea $2mm$, con el eje polar en el plano de las láminas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Las propiedades ferro-piezoelectricas de una muestra policristalina están determinadas por la estructura y las propiedades de un dominio, por la configuración de dominios del cristal y por la textura cristalográfica. Un aspecto particular que influye sobre las características de la configuración es que las cerámicas de Aurivillius obtenidas por forja en caliente están forma-

das por pequeños cristales en forma de discos o agujas, con el vector polarización orientado "acostado" en el plano perpendicular al esfuerzo aplicado. Esta condición implica un debilitamiento de las propiedades en la dirección normal a las caras sobre las cuales se ha aplicado la presión de conformado. La literatura accesible sobre este tema carece de un tratamiento sistemático de la relación textura-propiedades en la familia de materiales considerada.

Como una contribución a la optimización de las propiedades físico-técnicas de las cerámicas de Aurivillius, el presente trabajo tiene por objetivo el proponer un tratamiento analítico para la relación textura-propiedades en las cerámicas investigadas. El formalismo general aplicado es el del Análisis Matemático de Texturas, a través de funciones de distribución de orientaciones y figuras inversas de polos, escuela de Bunge (6), adaptada a fenómenos de acoplamiento según Fuentes y colaboradores (7-10). Se describen las herramientas en abstracto y se aplican a casos hipotéticos del tipo de situaciones reales. Se caracteriza semi-cuantitativamente un caso experimental de la literatura.

2. CRISTALOFISICA DE LOS CRISTALES DE AURIVILLIUS

A continuación se presentan de manera resumida algunas características típicas que han sido reportadas para nuestra familia de materiales en la literatura (1-5, 11, 12). Se consideran temperaturas por encima y por debajo del punto de Curie, T_c . Para $T < T_c$ se describen las configuraciones a nivel de dominio y de cristal polidominio.

Los convenios adoptados para la selección de los necesarios sistemas de coordenadas, cristalográfico y cristalofísico, son como sigue. Para el sistema cristalográfico (x, y, z ; análisis de la estructura del cristal a nivel atómico), se toma el eje z (vector c) perpendicular a las capas $(Bi_2O_2)^{2+}$ y el eje x (vector a) en el plano de estas capas, paralelo a la polarización eléctrica. Para el sistema cristalofísico (x_1, x_2, x_3 ; caracterización de propiedades macroscópicas), en cada caso se designa eje x_3 a la dirección que resulte única o privilegiada desde el punto de vista de las propiedades físicas. Los ejes x_1 y x_2 se toman perpendiculares a x_3 .

$T > T_c$:

En la región de alta temperatura, las fases de Aurivillius son tetragonales, con el eje de simetría rotacional de orden 4 perpendicular a las capas de $(Bi_2O_2)^{2+}$. Esta estructura prototipo es paraeléctrica, no presenta dominios polarizados. El grupo puntual en notación extendida es $2/m \ 2/m \ 4/m$. Las propiedades físicas asociadas al eje cuaternario $[x_3 \parallel z]$ se diferencian de las correspondientes a los ejes $[x_1 \parallel x]$ y $[x_2 \parallel y]$, iguales estas últimas entre sí. Las componentes matriciales de cualquier propiedad asociada a un tensor polar de segundo rango E_{ij} , cumplen: $E_{11} = E_{22} \neq E_{33}$. Tensores de segundo rango característicos del presente estudio son la constante dieléctrica ϵ_{ij} y la conductividad eléctrica σ_{ij} .

$T < T_c$:

Por debajo de la temperatura de Curie, un cristal de Aurivillius adopta una configuración de dominios. Un dominio posee estructura polar, con grupo puntual $2mm$, sistema ortorómbico. La polarización eléctrica aparece como consecuencia del desplazamiento de los cationes A en los octaedros tipo perovskita. La dirección de desplazamiento es paralela a

las capas $(Bi_2O_2)^{2+}$.

Si la temperatura no es muy inferior a T_c , bajo la condición eléctrica de virgen, la estructura es multidominios no polar, con grupo puntual promedio $2/m \ 2/m \ 2/m$. En la práctica, esta configuración se mantiene hasta algunas decenas de grados por debajo de T_c . El cristal macroscópico no manifiesta momento de dipolo eléctrico espontáneo ni piezoelectricidad. Para esta situación, la selección del sistema cristalofísico de coordenadas es igual a la adoptada para $T > T_c$.

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

Si la temperatura es más baja y el cristal ha sido sometido a un proceso de polarización, su estructura y características tienden a las de un dominio. Para esta configuración se adopta un nuevo sistema cristalofísico, con $[x_3 \parallel a]$.

El cristal polarizado manifiesta piezoelectricidad. El tensor piezoeléctrico posee rango $r = 3$. Su expresión en notación matricial, Nye (13), es:

$$d_{i\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [1]$$

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

3. REPRESENTACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROPIEDADES. ARMONICOS ESFERICOS SIMETRIZADOS

Como complemento a la representación tensorial de las propiedades, se emplea la descripción mediante las superficies de módulos longitudinales $E(h)$ (6). Estas superficies muestran de manera accesible a la intuición la anisotropía mono- y policristalina. Presentamos de manera compacta la idea física de las superficies de módulos longitudinales a través del ejemplo del módulo piezoeléctrico longitudinal.

Considérese un cristal piezoeléctrico. Aplíquese un esfuerzo de tracción pura en una dirección arbitraria $h = (\phi, \beta)$. Denotamos este esfuerzo T_h . Las variables ϕ y β son respectivamente el ángulo polar y el azimut. Por efecto piezoeléctrico, el cristal adquirirá una polarización de vector P . En general P no resultará paralelo a h . Tómesese la proyección de P en la dirección h , P_h y se tendrá entonces la definición del módulo piezoeléctrico longitudinal $d(h)$ mediante la relación:

$$P_h = d(h) T_h \quad [2]$$

Dibújese ahora un punto en la dirección h , a una distancia del origen proporcional a $d(h)$. Si hacemos que h recorra todas las direcciones del espacio y repetimos consecuentemente el proceso recién descrito, obtendremos la superficie del módulo piezoeléctrico longitudinal del objeto analizado.

En el presente trabajo se utiliza la expresión de superficies de módulos longitudinales mediante sus desarrollos en armónicos esféricos simetrizados (7). Los armónicos esféricos simetrizados se obtienen de los armónicos esféricos habituales de la física-matemática mediante su adaptación al requisito de invarianza ante las operaciones de simetría del grupo puntual correspondiente al sistema bajo estudio. Formalmente:

$$k_i^\mu(h) = k_i^\mu(g_i \cdot h) \quad g_i \in (G) \quad [3]$$

g_i es una rotación del grupo puntual (G).

En general, los desarrollos armónicos de las superficies de módulos longitudinales tienen la forma (9, 10):

$$E(h) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu} e_l^\mu k_l^\mu(h) \quad [4]$$

Los coeficientes del desarrollo e_l^μ se obtienen mediante la ecuación:

$$e_l^\mu = \oint E(h) k_l^\mu(h) dh \quad [5]$$

En los cristales de Aurivillius, las fórmulas específicas para las superficies longitudinales asociadas a tensores de rangos $r = 1$ (vector polarización, P), $r = 2$ (constante dieléctrica ϵ_{ij} , conductividad σ_{ij}) y $r = 3$ (piezoelectricidad $d_{i\alpha}$) son las siguientes:

Polarización longitudinal $P(h)$:

$$P(\phi) = P_0 \cos \phi = e_1^1 k_1^1(\phi) \quad [6]$$

$$e_1^1 = 2 \sqrt{\frac{\pi}{3}} P_0 \quad [7]$$

$$k_1^1(\phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_1(\phi) \quad [8]$$

Constante dieléctrica longitudinal $\epsilon(h)$:

$$\begin{aligned} \epsilon(h) &= \epsilon_{11} \sin^2 \phi \cos^2 \beta + \epsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \beta + \epsilon_{33} \cos^2 \phi \\ &- e_0^1 k_0^1(\phi) + e_2^1 k_2^1(\phi) + e_2^2 k_2^2(\phi, \beta) \end{aligned} \quad [9]$$

$$e_0^1 = \frac{2}{3} \sqrt{\pi} (\epsilon_{11} + \epsilon_{11} + \epsilon_{11}) \quad [10]$$

$$e_2^1 = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} (2\epsilon_{33} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad [11]$$

$$e_2^2 = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{3\pi}{5}} (\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad [12]$$

$$k_0^1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad [13]$$

$$k_2^1(\phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \phi - 1) \quad [14]$$

$$k_2^2(\phi, \beta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \phi \cos 2\beta \quad [15]$$

Módulo piezoeléctrico longitudinal $d(h)$:

$$\begin{aligned} d(\phi, \beta) &= \frac{1}{5} (3d_{33} + d_{32} + d_{31} + d_{15} + d_{24}) \cos \phi \\ &+ \frac{1}{10} [2d_{33} - (d_{32} + d_{31} + d_{15} + d_{24})] (5 \cos^3 \phi - 3 \cos \phi) \\ &+ \frac{1}{2} (d_{32} - d_{31} + d_{15} - d_{24}) (\cos \phi - \cos^3 \phi) \cos 2\beta \\ &= e_1^1 k_1^1(\phi) + e_2^1 k_2^1(\phi) + e_2^2 k_2^2(\phi, \beta) \end{aligned} \quad [16]$$

$$e_1^1 = \frac{2}{5} \sqrt{\frac{\pi}{3}} (3d_{33} + d_{32} + d_{31} + d_{15} + d_{24}) \quad [17]$$

$$e_2^1 = \frac{2}{5} \sqrt{\frac{\pi}{7}} [2d_{33} - (d_{32} + d_{31} + d_{15} + d_{24})] \quad [18]$$

$$e_2^2 = 2 \sqrt{\frac{\pi}{105}} (d_{15} + d_{31} - d_{24} - d_{32}) \quad [19]$$

$$k_3^1(\phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \phi - 3 \cos \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_3(\phi) \quad [20]$$

$$k_3^2(\phi, \beta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} (\cos \phi - \cos^3 \phi) \cos 2\beta \quad [21]$$

Las funciones $P_l(\phi)$ son los polinomios de Legendre.

Como ejemplo de propiedades dieléctricas se han tomado los resultados experimentales dados por In-Sook Yi y M. Miyayama (14) para el $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ a la temperatura de Curie, frecuencia 1 MHz. Los valores son:

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 18300 \quad \epsilon_{33} = 426 \quad [22]$$

La literatura internacional adolece de parámetros piezoeléctricos de monocristales de fases de Aurivillius. Como alternativa, tomamos el PbNb_2O_6 , cuya simetría cristalográfica se corresponde con el grupo $2mm$. Para este cristal se reportan (15) los siguientes valores (pC/N):

$$d_{31} = -43 \quad d_{32} = 24 \quad d_{33} = 60 \quad d_{15} = 180 \quad d_{24} = 170 \quad [23]$$

Las Figuras 1 y 2 muestran respectivamente las superficies de constante dieléctrica longitudinal y módulo piezoeléctrico

longitudinal de los cristales de $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ y PbNb_2O_6 .

4. TEXTURA, PIEZO- Y FERROELECTRICIDAD

La magnitud central en la descripción de Roe-Bunge (ver (7)) de las texturas es la función de distribución de orientaciones de los cristales $f(g)$ (FDOC). La adaptación de esta magnitud a la caracterización de materiales ferroeléctricos da lugar a la función de distribución de orientaciones de los dominios eléctricos $f^E(g)$ (FDOE). Estas cantidades expresan respectivamente las fracciones de volumen dV de cristales [dominios] en el entorno dg de la orientación $g = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ son los ángulos de Euler, que describen la orientación del sistema K_B adscrito a un cristal [dominio] relativa al sistema K_A asociado a la muestra.

La simetría juega un papel importante en el análisis de texturas. Las FDO son invariantes respecto de las rotaciones propias (no se incluye la inversión) que forman parte de los grupos puntuales asociados a la simetría del sistema. Si las rotaciones propias de la simetría de muestra son g_{A_i} ($i=1, \dots, N_A$) y las de la simetría cristalina [de dominios] son g_{B_j} ($j=1, \dots, N_B$) [$g_{B_j}^E$ ($j=1, \dots, N_B^E$)], entonces la siguiente relación ha lugar:

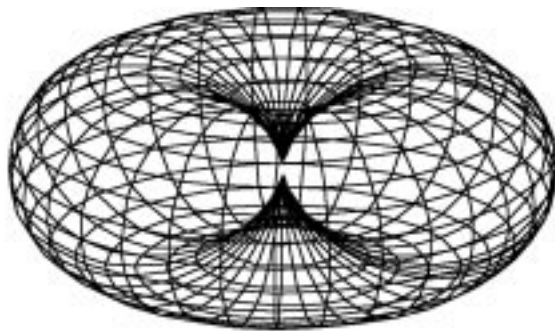
$$f^{[E]}(g) = f^{[E]}(g_{A_i} \cdot g \cdot g_{B_j}^{[E]}) \tag{24}$$

La FDO cristalográfica y la eléctrica se interrelacionan mediante la siguiente condición:

$$f(g) = \frac{N_B^E}{N_B} \sum_j f^E(g_{B_j} \cdot g) \tag{25}$$

El presente estudio requiere del desarrollo de las FDO en armónicos esféricos tridimensionales simetrizados. La ecuación básica de este tratamiento es:

$$f^{[E]}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_l^{\mu\nu} T_l^{\mu\nu}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \tag{26}$$



x, y, z

Figura 1: Superficie de la constante dieléctrica longitudinal para el $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. El origen del sistema cristalofísico coincide con el centro de simetría de la superficie.

$T_l^{\mu\nu}(g)$ representa los armónicos mencionados y $C_l^{\mu\nu}$ son los coeficientes del desarrollo. Los límites superiores para μ y ν dependen de las simetrías cristalográfica y de muestra. Las condiciones de ortogonalidad de $T_l^{\mu\nu}(g)$ permiten el cálculo de $C_l^{\mu\nu}$ en base al conocimiento de $f^{[E]}(g)$.

$$C_l^{\mu\nu} = (2l+1) \int f^{[E]}(g) T_l^{\mu\nu}(g) dg \tag{27}$$

Las figuras de polos, directas e inversas, son otras descripciones válidas de las texturas. Estas representan proyecciones bidimensionales de la FDO tridimensional. En la sección sobre polarización de policristales haremos amplio uso de las figuras inversas de polos. Si una FDO es invariante respecto de rotaciones alrededor de un eje dado, entonces se tiene una textura de fibra. En este caso la figura inversa de polos asociada al eje de simetría juega el papel de la FDO. Para esta situación, las ecuaciones [26] y [27] se sustituyen por:

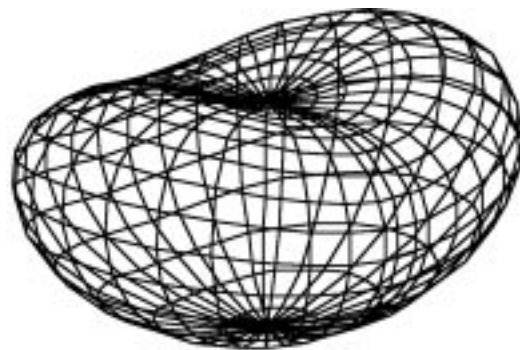
$$R^{[E]}(h) = \sum_l \sum_{\mu} C_l^{\mu} k_l^{\mu}(h) \tag{28}$$

$$C_l^{\mu} = \int R^{[E]}(h) k_l^{\mu}(h) dh \tag{29}$$

Las propiedades físicas de un policristal son las del monocristal, moduladas por la textura. A continuación reproducimos los algoritmos que han sido establecidos para calcular las superficies de módulos longitudinales de las propiedades de policristales texturados, bajo la llamada aproximación de la media.

Si se conocen los coeficientes de los desarrollos de la propiedad y la textura (e_l^{μ} y $C_l^{\mu\nu}$) entonces la propiedad promedio del policristal está dada por:

$$\langle E \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu} \xi_l^{\nu} k_l^{\nu}(y) \tag{30}$$



x, y, z

Figura 2: Superficie del módulo piezoeléctrico longitudinal para el PbNb_2O_6 . La superficie descansa sobre el plano (x_1, x_2) , rozando el origen con su mínimo.

donde $k_l^v(h)$ son los armónicos simetrizados correspondientes a la simetría de la muestra y los coeficientes ξ_l^v están dados por:

$$\xi_l^v = \frac{1}{2l+1} \sum_n C_l^{pv} e_l^{\mu} \quad [31]$$

Si la textura posee simetría de fibra, las ecuaciones [30] y [31] se simplifican a:

$$\langle E \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \xi_l P_l(\phi) \quad [32]$$

$$\xi_l = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{2l+1}} \sum_n e_l^{\mu} C_l^{\mu} \quad [33]$$

con C_l^{μ} calculado según [29].

5. POLARIZACIÓN DE UN POLICRISTAL

5.1. Figuras inversas de polos y polarización policristalina

Sea P_0 la densidad de polarización de un cristal en una muestra policristalina. La magnitud importante del Análisis Matemático de Texturas para calcular las propiedades medias de la muestra en una dirección dada (y) es la Figura Inversa de Polos, $R_y(h)$, correspondiente a la dirección considerada. $R_y(h)$ está dada por el volumen relativo de cristalitas cuyos polos $h = (h, k, l) = (\phi, \beta)$ son paralelos a la dirección de observación:

$$R_y(h) = \frac{dV(h||y)}{dh} \quad [34]$$

Para una muestra sin textura, $R_y(h) \equiv 1 \forall h$. En este caso no hay polarización global. La integral de $R_y(h)$ sobre la esfera de referencia vale siempre 4π :

$$\int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi} R_y(\phi, \beta) \sin\phi d\phi = 4\pi \quad [35]$$

La simetría cristalina es válida para las figuras de polos: $R_y(h) = R_y(g_i h)$. g_i representa las rotaciones del grupo puntual (G).

La figura inversa de polos se representa habitualmente en proyección estereográfica reducida. La región irreducible de la esfera de proyección, R , se deduce del grupo puntual cristalino. Para el caso $2mm$, R está dado por los siguientes intervalos: $0 \leq \phi \leq \pi$; $0 \leq \beta \leq \pi/2$.

La polarización media es $(1/4\pi)$ por la integral del producto $R_z(h) \cos\phi$ sobre la esfera de referencia. ϕ es el ángulo entre el polo h y la dirección cristalina de fácil polarización, z es la dirección del campo eléctrico aplicado sobre el policristal. Para la simetría cristalina $2mm$:

$$P = \frac{P_0}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\beta \int_0^{\pi} R_z(\phi, \beta) \cos\phi \sin\phi d\phi \quad [36]$$

5.2. Policristal sin textura inicial

Cuando se polariza un policristal con una distribución inicial aleatoria en las orientaciones de sus cristalitas, se obtiene una textura de fibra, con simetría estructural ∞mm . Para calcular la polarización resultante debemos analizar la figura inversa de polos final asociada a la dirección del campo eléctrico aplicado. El fenómeno ferroeléctrico en nuestro problema consiste en la inversión de los dominios desfavorablemente orientados. En el formalismo texturista, esto conduce a que la figura inversa de polos del policristal polarizado vale "2" en el hemisferio $0 < \phi < \pi/2$ y "0" para $\pi/2 < \phi < \pi$.

Calculando:

$$P = \frac{2P_0}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\beta \int_0^{\pi/2} \cos\phi \sin\phi d\phi = \frac{P_0}{2} \quad [37]$$

5.3. Cristales en forma de hojuelas extensas en (0,0,1)

Las fases de Aurivillius tienden a cristalizar en forma de hojuelas extensas en la cara (0, 0, 1), con la polarización espontánea $[P_0, 0, 0]$ paralela a esta superficie. Al prepararse una cerámica (policristal), el proceso termomecánico que culmina en la sinterización da lugar por lo general a una textura de simetría axial en que resulta fuertemente favorecida la dirección $[0, 0, 1]$ paralela a la dirección de prensado, que coincide con la dirección en la cual se aplica a posteriori el campo eléctrico polarizador. Caracterizamos cuantitativamente esta desfavorable condición.

La Figura 3 representa la figura inversa de polos correspondiente a la dirección del prensado axial aplicado sobre una muestra hipotética durante su obtención. Los "casquetes polares" sombreados expresan una elevada población de planos de la forma $\{0, 0, 1\}$ paralelos a las caras de la cerámica. Antes de la aplicación del campo eléctrico externo, la figura inversa de polos posee simetría axial alrededor del eje $[0, 0, 1]$. Representamos esta figura inversa como una distribución de Gauss alrededor de los polos de la forma $\{0, 0, 1\}$. Como ancho de la distribución, para poner un ejemplo de textura "afilada", damos el valor de 10° :

$$R = R_0 e^{-(10\theta/\pi)^2} \quad [38]$$

θ se mide en radianes. R_0 es tal que se satisface la norma de 4π :

$$4\pi R_0 \int_0^{\pi/2} e^{-(10\theta/\pi)^2} \sin\theta d\theta = 4\pi \quad R_0 = 66.667 \quad [39]$$

Al aplicar el campo externo, se invierten las poblaciones correspondientes a ángulos $\phi > \pi/2$ y se pierde la simetría alrededor de los polos $\{0, 0, 1\}$. La figura inversa de polos pasa a ser:

$$R = \begin{cases} 2R_0 e^{-(180/\pi)^2} & \phi < \pi/2 \\ 0 & \phi > \pi/2 \end{cases} \quad [40]$$

Para evaluar la integral [39] necesitamos la relación $\theta = \theta(\phi, \beta)$. Esta es:

$$\cos \theta = \sin \phi \cos \beta \quad [41]$$

La evaluación numérica de [39] conduce al resultado:

$$P = \frac{2R_0 P_1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\beta \int_0^{\pi/2} \exp \left[- \left(\frac{18A \cos(\sin \phi \cos \beta)}{\pi} \right)^2 \right] \cos \phi \sin \phi d\phi = 0.0988 P_1 \quad [42]$$

6. EFECTO PIEZOELECTRICO

El estudio de cambios en la polarización debidos al fenómeno ferroeléctrico es la puerta que da acceso al cálculo de los parámetros piezoeléctricos del policristal.

La piezoelectricidad global de un policristal de Aurivillius polarizado es una superposición de efectos como el representado en la Figura 2, sopesados por la distribución de orientaciones de los vectores de polarización. Las matemáticas de este promedio se resumen como sigue.

El módulo piezoeléctrico longitudinal medio, en un caso de textura de fibra, está dado por la ecuación [43], donde $P_l(\phi)$ son los polinomios de Legendre, [8] y [20], y los coeficientes ξ_l vienen dados por [44]. Las ecuaciones [43] y [44] son, respectivamente, las expresiones particulares de las ecuaciones [32] y [33] para el caso del tensor piezoeléctrico, de rango $r = 3$.

$$\langle d \rangle = \xi_1 P_1(\phi) + \xi_3 P_3(\phi) \quad [43]$$

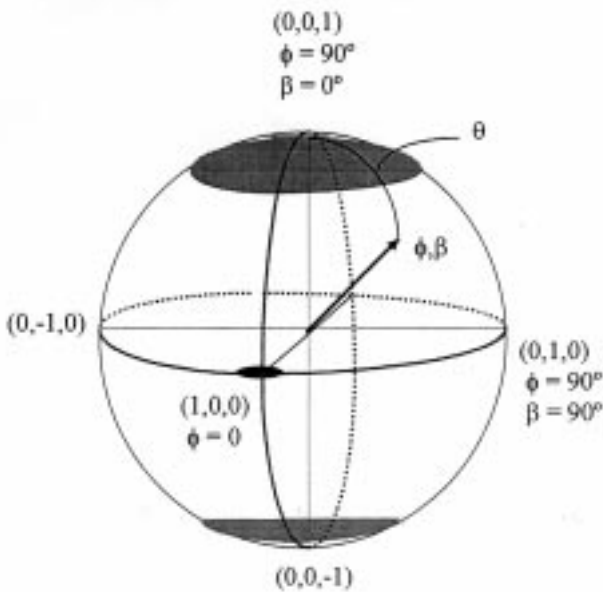


Figura 3: Casquetes de poblaciones favorecidas por una textura de fibra asociada a cristalitas en forma de hojuelas extensas en el plano (0,0,1).

$$\xi_1 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{3}} e_1^1 C_1^1 \quad \xi_3 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{7}} (e_3^1 C_3^1 + e_3^2 C_3^2) \quad [44]$$

Las ecuaciones [44] expresan una idea central del Análisis Matemático de Texturas: Los coeficientes del desarrollo de las propiedades físicas del policristal están determinados por los parámetros del monocristal e_l^μ y por los coeficientes del desarrollo de la textura C_l^μ . Los valores de estos últimos se obtienen por aplicación de la ecuación [29].

Presentamos a continuación el cálculo del módulo piezoeléctrico longitudinal de dos policristales hipotéticos de $PbNb_2O_6$ los cuales poseen respectivamente las texturas de fibra "inicialmente aleatoria" y "Gaussiana afilada" de las secciones 5.2 y 5.3.

Para el cálculo de las integrales en [29] se introducen las mismas funciones $R(h)$ que las empleadas para determinar la polarización. Los coeficientes e_l^μ se calculan aplicando las fórmulas [17] a [19] y los valores numéricos [23]. Como ejemplo damos el cálculo de $\langle d \rangle$ para la textura Gaussiana:

$$C_3^1 = 8 \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} k_1^1(\phi, \beta) \cdot R_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{18 \cdot A \cos(\sin \phi \cos \beta)}{\pi} \right)^2 \right] \cdot \sin \phi d\phi d\beta \quad [45]$$

Los armónicos esféricos $k_l^\nu(h)$ están dados en la Sección 3. Los resultados de los cálculos son los siguientes:

Textura inicialmente aleatoria:

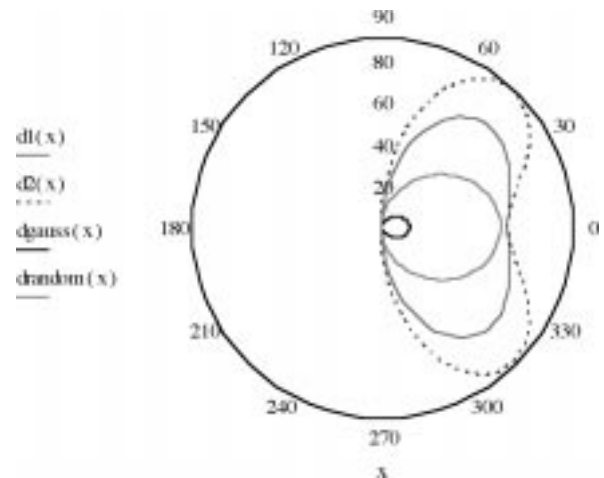


Fig. 4. Cortes $\beta = \text{constante}$ de las superficies $d(h)$ de un monocristal de $PbNb_2O_6$ y de policristales hipotéticos con texturas inicialmente aleatoria y Gaussiana. Compárese con la Figura 2.

$$C_1^1 = 3.07 \quad C_3^1 = -1.172 \quad C_5^1 = 0$$

$$\xi_1 = 41.72 \quad \xi_3 = 2.82 \quad [46]$$

Textura Gaussiana:

$$C_1^1 = 0.605 \quad C_3^1 = -1.318 \quad C_5^1 = 1.683$$

$$\xi_1 = 8.218 \quad \xi_3 = 1.757 \quad [47]$$

La Figura 4 muestra cortes de $\beta = \text{constante}$ de las superficies $d(h)$ del monocristal y los dos policristales hipotéticos analizados. Se hace evidente que el policristal con la textura típica de una cerámica formada por cristalitas en forma de discos exhibe una piezoelectricidad mucho más débil que las potencialidades que brindan los cristales constituyentes. Ese es el problema de la textura en los ferroeléctricos de Aurivillius.

7. ANALISIS DE UN CASO REAL

La presente sección la dedicamos a la aplicación de las herramientas que venimos estableciendo a la interpretación con enfoque texturista de los interesantes resultados experimentales obtenidos por In-Sook Yi y Masaru Miyayama (14). Estos autores reportan la medición de parámetros dieléctricos y de conductividad eléctrica tanto en monocristales como en cerámicas policristalinas del ferroeléctrico de Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

7.1 Constante dieléctrica

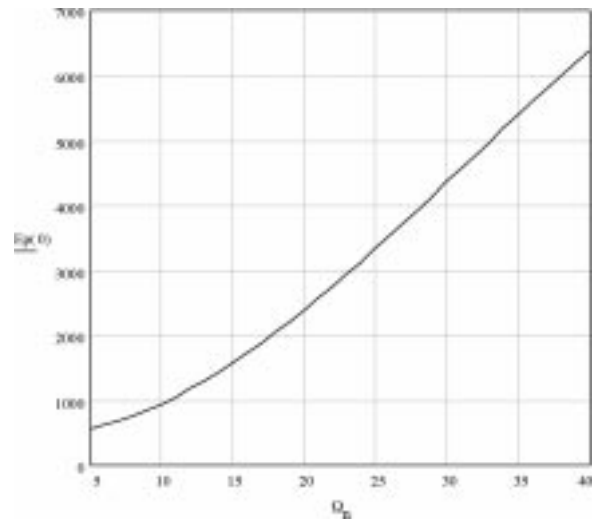


Figura 6: Constante dieléctrica del $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ en función del ancho de la textura Ω .

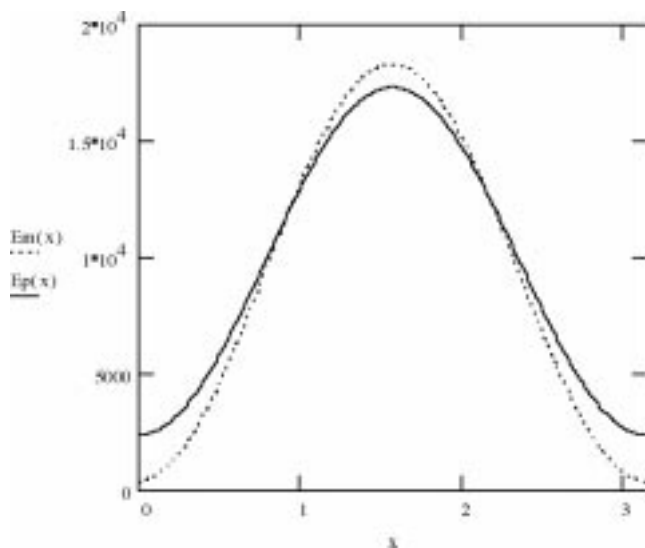


Figura 5: Dependencia angular de la constante dieléctrica del $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. La curva punteada (E_m) representa al monocristal, la continua (E_p) al policristal texturado. La abscisa (x) es el ángulo polar, medido en radianes.

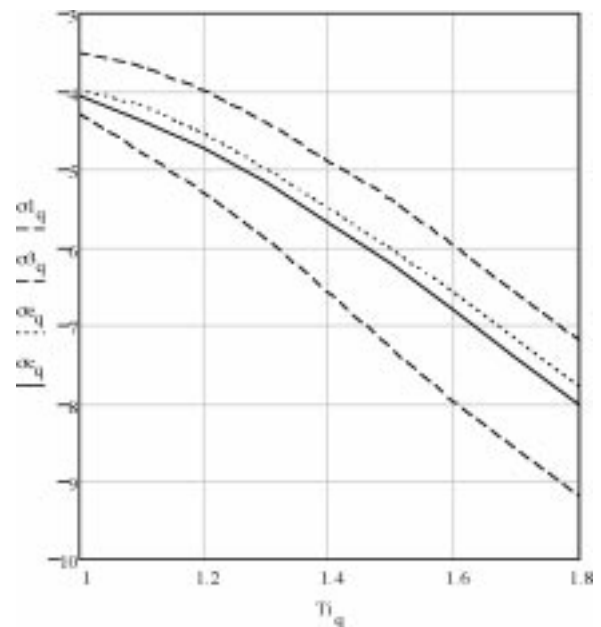


Figura 7: Cálculo de la conductividad eléctrica para cerámica $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ en función de la temperatura. Datos: Tensor conductividad del monocristal y textura del policristal. Las curvas discontinuas (extremas) representan los logaritmos de las conductividades monocristalinas $\sigma_{11} = \sigma_{22} > \sigma_{33}$. La curva de puntos es σ_e , el logaritmo de la conductividad policristalina, determinado experimentalmente por Yi, Miyayama. σ_c es el logaritmo de la conductividad policristalina, calculado en la presente investigación. Las abscisas T_i son temperaturas inversas.

Nuestra Figura 1, así como los valores numéricos dados en [22], se basan en las mediciones de Yi y Miyayama para el monocristal. Los autores realizan un recorrido por frecuencias y temperaturas, de los cuales hemos extraído los datos correspondientes a la temperatura de Curie y la frecuencia de 1 MHz. El artículo que analizamos también reporta la medición de la constante dieléctrica de una cerámica policristalina texturada. Específicamente, bajo las condiciones $T = T_c; f = 1$ MHz, estos autores reportan para el policristal:

$$\epsilon_{33} = 3000 \quad [48]$$

En la presente investigación nos hemos propuesto caracterizar los resultados de Yi y Miyayama a partir de una representación de la distribución de orientaciones por medio de una figura inversa de polos formada por una campana de poblaciones alrededor de la orientación preferida (0, 0, 1), típica de los ferroeléctricos de Aurivillius. Matemáticamente, proponemos una función $R(h)$ del tipo [38], con anchura Ω variable:

$$R(h) = R_0 e^{-\left(\frac{h}{\Omega}\right)^2} \quad [49]$$

Realizando cálculos similares a los de las secciones anteriores, se encuentran las superficies $\epsilon(h)$ de policristales con texturas de diferentes intensidades. La Figura 5 muestra un corte para ángulo azimutal constante del caso $\Omega = 20^\circ$. Se presenta como referencia el corte correspondiente a la muestra monocristalina. Compárese con la Figura 1. En la Figura 5, los valores correspondientes al ángulo polar nulo se interpretan como ϵ_{33} .

Realizando un recorrido por los posibles valores de Ω , se puede construir la gráfica que muestra la dependencia teórica de ϵ_{33} del policristal en función de la anchura de la distribución de orientaciones. Esta gráfica es nuestra Figura 6. Si tomamos como hipótesis de trabajo que la función [49] representa semicuantitativamente la textura de la cerámica policristalina del artículo que analizamos, encontramos entonces que el ancho de la campana de orientaciones en dicha cerámica es aproximadamente $\Omega = 23^\circ$.

7.2. Conductividad

Yi y Miyayama (14) investigan también las conductividades DC y AC de su material. Consideremos desde el punto de vista texturista la Figura 6 de su artículo. En esta figura se dan las componentes en x_1 y x_3 del tensor conductividad DC del material investigado, monocristal y policristal.

El mismo algoritmo que hemos usado para la constante dieléctrica lo hemos aplicado al caso de conducción. Hemos tomado nuestra textura axial gaussiana de anchura 23° y

hemos calculado la conductividad en el eje x_3 del policristal a partir de las conductividades del monocristal.

El cálculo lo hemos hecho para el rango de temperaturas (inversas) dado en la Figura 6 de Yi y Miyayama (14). Nuestros resultados se muestran en la Figura 7 del presente escrito. La coincidencia con la curva experimental es aceptable.

8. CONCLUSIONES

Los métodos del Análisis de Texturas constituyen herramientas poderosas para la caracterización cuantitativa de la relación estructura-propiedades en materiales piezo-ferroeléctricos, en particular para la investigación de cerámicas de Aurivillius. En el presente trabajo se ha discutido la influencia de texturas típicas en esta familia de óxidos sobre la polarización, el efecto piezoeléctrico, la constante dieléctrica y la conductividad. Se logra un pronóstico aceptable de las propiedades policristalinas a partir de los datos del monocristal y la modelación de la textura.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado en el marco de la colaboración tripartita entre el ICMM-CSIC (Proy CICYT MAY 97-0711) Madrid, el CIMAV Chihuahua y el ICIMAF Habana. Se agradece el financiamiento de CONACYT México, Proyecto 26027-A.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Villegas, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **36** [2-3] 179-184 (1997).
2. J. P. Mercurio. "Ferroelectric bismuth layer oxide ceramic materials and thin films. Processing, characterization and properties". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **37** [2-3] 136 - 142 (1998).
3. P. Durán-Martín, A. Castro, P. Ramos, P. Millán, B. Jiménez. "Anisotropía ferroeléctrica en compuestos laminares del tipo $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **37**, 143 (1998).
4. K. S. Knight. "The crystal structure of ferroelectric Bi_2WO_6 at 961 K". Ferroelectrics, **150**, 319 (1993).
5. R. L. Withers, J. G. Thompson, A. D. Rae. "The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_6$, and Bi_2WO_6 ". J. Solid State Chemistry, **94**, 404 - 417 (1991).
6. H. J. Bunge. "Texture Analysis in Material Science". Butterworths, London (1982).
7. L. Fuentes, O. Raymond. "Texture, piezoelectricity and ferroelectricity". Text. and Microstruct., **23**, 221-236 (1995).
8. L. Fuentes. "Magnetic-coupling properties in polycrystals". Text. and Microstruct., **30**, 167-189 (1998).
9. O. Raymond, L. Fuentes, J. I. Gómez. "Surface representation of polycrystal physical properties: All crystal classes, simple average approximation". Text. and Microstruct., **28**, 81-92 (1996).
10. O. Raymond, L. Fuentes, J. I. Gómez. "Computer-oriented real spherical harmonics for texture and properties analyses". Text. and Microstruct., **28**, 93-104 (1996).
11. B. Frit, J. P. Mercurio. "The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures". J. Alloys and Compounds, **188**, 27-35 (1992).
12. V. Srikanth, H. Idink, W.B. White, E.C. Subbarao, H. Rajagopal, A. Sequeira. "Cation disorder in $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ". Acta Cryst **B52**, 432-439 (1996).
13. J. F. Nye. "Physical Properties of Crystals: Their representation by tensors and matrices". Clarendon Press, Oxford (1957).
14. In-Sook Yi, Masaru Miyayama. "Electrical anisotropies in layer-structured lead bismuth titanate single crystals". Materials Res. Bull., **32** [10] 1349-1357 (1997).
15. O. Madelung, W. Martienssen (editores). "Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology" Grupo III, Vol. 11, Cap. 3. Springer-Verlag, New York (1996).