

Materiales cerámicos texturados $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($x=0,1,2,3$). Parte I: Sinterización y estructura

L. LASCANO, A. C. CABALLERO, M. VILLEGAS, C. MOURE, P. DURÁN, J.F. FERNÁNDEZ

Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 28500 Arganda del Rey. Madrid

Se han sintetizado a partir de óxidos los siguientes materiales cerámicos: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT), $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT), que pertenecen a la familia Aurivillius de compuestos laminares de bismuto. En el presente estudio el factor de integración m toma los valores de 3, 4, 5 y 6, respectivamente. Estos materiales se han sinterizado convencionalmente entre temperaturas de 1000 y 1150°C, y con el fin de obtener muestras texturadas bajo presión entre 850 y 1000°C. Se observa que la temperatura de máxima densificación aumenta con el contenido en plomo, mientras que el tamaño de placa disminuye. En el rango de temperatura estudiado la densificación fue superior al 93% de la densidad teórica. Se han calculado los parámetros de red de estos materiales a partir de los diagramas de DRX, los resultados indican una relación lineal entre el parámetro de red c y el factor de integración m . Se ha cuantificado el grado de orientación de los planos cristalinos de los compuestos texturados a través de la fórmula de Lotgering, obteniéndose valores superiores al 90% en los compuestos BIT, PBIT y P2BIT, y solo el 52% en el P3BIT.

Palabras clave: piezoeléctricos de alta temperatura, textura.

Textured $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) ceramics. Part I: Sintering and structure

The following ceramic materials have been synthesized from the mixed oxides route: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT), $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT). These materials belong to Aurivillius bismuth layers compounds family. In the present work the integration factor m has the values 3, 4, 5 and 6, respectively. These materials have been conventionally sintered between 1000 and 1150°C, and by hot forging between 850 and 1000°C in order to obtain textured samples. The temperature of maximum density increases with the lead content, and the grain size decreases. For these temperatures the density was higher than 93% of the theoretical density. The lattice parameters of these materials were calculated from XRD patterns, the results indicate lineal dependency among parameter c and m . The orientation degree of the crystallographic planes of the textured compounds were calculated by the Lotgering formula, values higher than 90% in the BIT, PBIT y P2BIT have been obtained, and only 52% for P3BIT.

Key words: high temperature piezoelectrics, texture, ferroelectrics, Aurivillius.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos laminares de bismuto, pertenecientes a la familia denominada Aurivillius, corresponden a la fórmula general $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, donde A es un catión grande mono, di o trivalente (o mezcla de ellos), B es un catión pequeño tri, tetra, penta o hexavalente y m es el factor de integración. Estos compuestos se forman por intercrecimiento regular de láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y láminas de $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ con estructura pseudo-perovskita (1). Muchos de estos compuestos son ferroeléctricos y se caracterizan por poseer valores de constante dieléctrica relativa bajos (del orden de 10^2), temperaturas de Curie elevadas, entre 500 y 900°C, y una gran anisotropía en los parámetros piezoeléctricos (2-3). Estos aspectos posibilitarían su aplicación como materiales cerámicos piezoeléctricos de alta temperatura de operación.

Los estudios realizados principalmente sobre el titanato de bismuto cerámico, BIT, muestran que la estructura cristalina de los compuestos laminares de bismuto da lugar a una microestructura en forma de placas con las láminas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ situadas paralelamente al plano basal de las mismas. En el BIT la pola-

rización espontánea en este plano es del orden de $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y en la dirección perpendicular de $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (4). Por otro lado, los planos basales presentan una conductividad eléctrica relativamente alta (5), tal que dificulta la polarización de estos materiales, por lo que la obtención de respuesta piezoeléctrica es difícil.

Los materiales cerámicos cuyos granos están dispuestos aleatoriamente poseen propiedades isotrópicas. Para obtener cerámicas con propiedades anisótropas se han de orientar los ejes cristalinos de cada grano en una dirección específica. La sinterización bajo presión es uno de los métodos utilizados para obtener materiales cerámicos de grano orientado o texturados. En compuestos laminares de bismuto el eje c de los granos individuales se alinea paralelamente a la dirección de la presión aplicada (6).

El objetivo del presente trabajo ha sido la preparación de los siguientes materiales cerámicos tipo Aurivillius: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT) y $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT), cuyos valores de m son 3, 4, 5 y 6 respectivamente. Se

han elaborado muestras no texturadas y texturadas, y se han analizado el proceso de sinterización, la estructura cristalina y el grado de texturación de los materiales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales de partida utilizados para preparar los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT fueron PbO (Aldrich, 99.9%), TiO_2 (Merck, >99%), Bi_2O_3 (Riedel-de Haen, 99.5%). Las cantidades estequiométricas correspondientes a cada compuesto se homogenizaron en un molino planetario de ZrO_2 durante 3h, usando isopropanol como medio líquido. Tras el secado y tamizado, la mezcla se calcinó en aire a $800^\circ C/2h$. Posteriormente el polvo cerámico sintetizado se molió en atricción durante 3 horas en isopropanol, se secó y tamizó (7).

Se procedió a analizar la estructura cristalina y las fases presentes de los polvos sintetizados a través de Difracción de Rayos X (DRX, Siemens D5000, radiación $CuK\alpha$).

Para obtener materiales cerámicos no texturados, los polvos calcinados se prensaron isostáticamente a 200 MPa y se procedió a sinterizar muestras de cada compuesto a diferentes temperaturas durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de $3^\circ C/min$. La densidad de las muestras se determinó por el método de Arquímedes. La microestructura se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, Carl Zeiss DSM-950). El análisis de la estructura y de los parámetros de red se realizó a partir de los difractogramas de DRX, utilizando espectros calibrados con polvo de silicio metálico, concretamente con el pico de posición 28.45° del silicio.

Para obtener materiales cerámicos texturados se conformaron discos con el correspondiente polvo calcinado mediante prensado uniaxial a 80 MPa. Cada disco se sinterizó bajo presión uniaxial en caliente en diferentes condiciones de temperatura, con velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$. La presión de 10 MPa se aplicó durante un tiempo de 45 minutos a la temperatura máxima de sinterización. La disposición experimental para el sinterizado bajo presión consistió en un horno con un soporte central de alúmina, sobre el que se coloca la pastilla a sinterizar. Sobre ésta se ubica un pistón de alúmina a través del cual se ejerce la presión (8).

La densidad, la microestructura y la estructura de los materiales sinterizados se analizaron por los métodos antes citados. El grado de orientación alcanzado en las muestras texturadas se ha calculado a partir de los difractogramas de DRX usando el factor de Lotgering para los planos (00l), cuya fórmula es (6):

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad [1]$$

donde

$$p = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad [2]$$

siendo $\sum I(00l)$ la suma de intensidades de picos (00l) e $\sum I(hkl)$ la suma de intensidades de todos los picos de la muestra texturada; p_0 se calcula de igual manera para el mismo compuesto orientado al azar. En el presente trabajo se ha utilizado para p_0 el difractograma de una muestra sinterizada normalmente y molida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los polvos calcinados

Los diagramas de DRX de los polvos calcinados se muestran en la Figura 1, en la cual se han marcado con dos símbolos las reflexiones que perteneciendo a diferentes fases se superponen, y con una letra se indican las mezclas de varias fases. Se observa que, a la temperatura de calcinación empleada, la reacción de formación de los compuestos BIT y PBIT no es

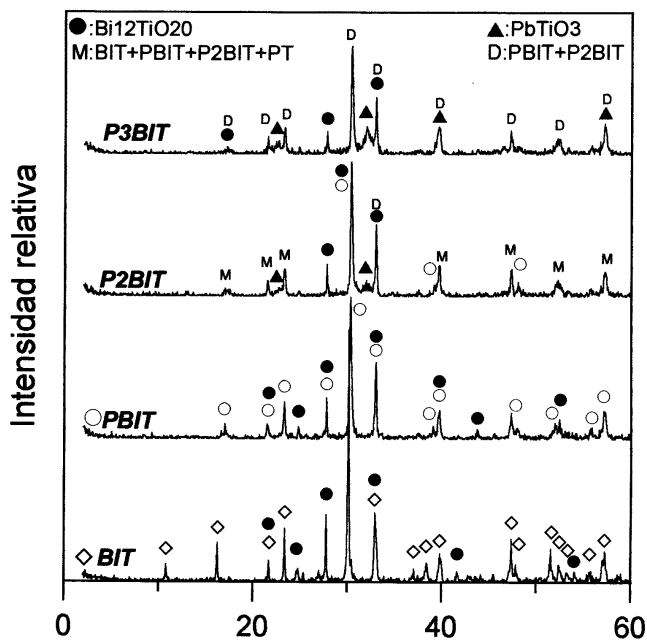


Figura 1. Diagramas de DRX de los polvos calcinados BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT a $800^\circ C/2h$.

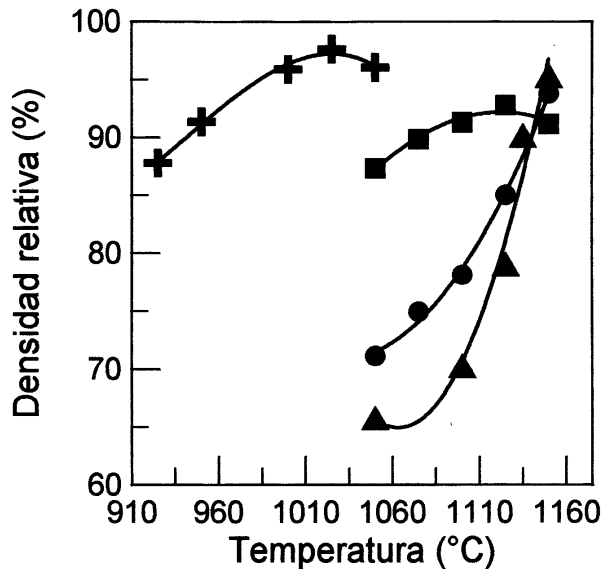


Figura 2. Densificación en función de la temperatura de los compuestos no texturados: BIT+, PBIT■, P2BIT● y P3BIT▲.

completa, apareciendo una fase secundaria identificada como $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. En el caso del P2BIT, la formación de este compuesto es minoritaria, apareciendo las siguientes fases intermedias: BIT, PBIT, PbTiO_3 , PbTi_3O_7 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. La presencia simultánea de BIT, PBIT y P2BIT se deriva del ensanchamiento apreciable de los picos de la fase Aurivillius en las direcciones cristalinas que comprenden planos (hkl) con $l \neq 0$. A 800°C el compuesto P3BIT no se ha formado, observándose las siguientes fases intermedias: P2BIT, PBIT, PbTiO_3 , PbTi_3O_7 , Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. De la figura se concluye que la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que aparece en todos los casos, disminuye a medida que se incrementa el contenido de plomo. En general, la reacción de formación de los compuestos se dificulta a medida que aumenta el contenido de ($\text{PbO}+\text{TiO}_2$).

3.2. Sinterización

La Figura 2 presenta las curvas de densificación en función de la temperatura de los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT sinterizados convencionalmente. Se aprecia que la densificación disminuye con el incremento del contenido de plomo, principalmente en los casos del P2BIT y P3BIT, donde se alcanzan altas densificaciones tan solo a temperaturas cercanas al punto de fusión de estos compuestos. La fusión se observó a aproximadamente 1160°C . Los resultados obtenidos para el

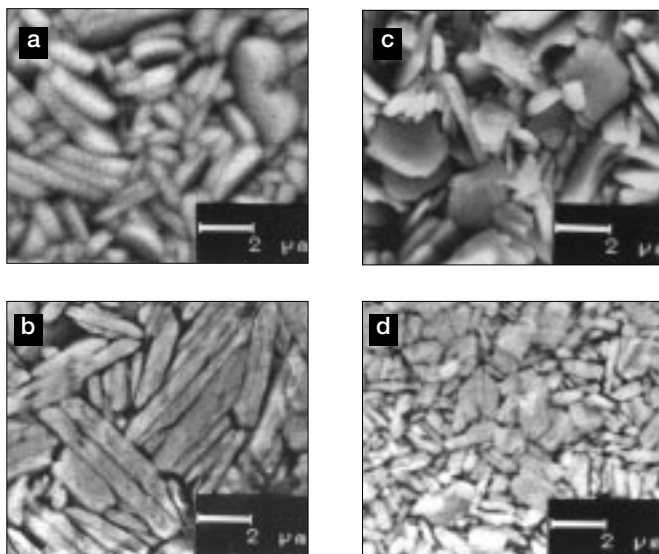


Figura 3. Micrográficas de MEB de los compuestos sinterizados convencionalmente durante 2h: a) BIT a 1025°C , b) PBIT a 1150°C , c) P2BIT a 1150°C y d) P3BIT a 1150°C .

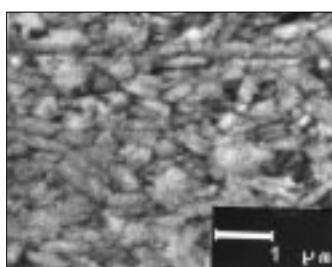


Figura 4. Micrografía de MEB del compuesto PBIT sinterizado bajo presión a $850^\circ\text{C}/30'/10\text{MPa}$. Corte paralelo a la dirección de la presión aplicada

BIT son similares a los reportados en la bibliografía (9): respecto a los otros compuestos empieza a densificar a temperaturas menores, cercanas a 950°C , y posee los valores de densidad más elevados. Las densidades relativas máximas alcanzadas son del 97% para el BIT a 1000°C , y en torno al 94% para el PBIT (a 1125°C), P2BIT (a 1150°C) y P3BIT (a 1150°C). La curva de densificación del PBIT es análoga a la del BIT, desplazada $\approx 100^\circ\text{C}$ hacia temperaturas mayores. En general se observa que para el BIT y el PBIT existe un intervalo de temperatura donde el material densifica.

La sinterización bajo presión de los materiales se realizó buscando la máxima texturación de los mismos. Los valores de densificación de las muestras que alcanzaron mayor grado de texturación fueron 96% para el BIT y el PBIT (sinterizados a $925^\circ\text{C}/45\text{ min.}$) y 93% para el P2BIT y el P3BIT (sinterizados a $975^\circ\text{C}/15\text{ min.}$).

La variación del contenido en plomo de los materiales preparados modifica notablemente su proceso de sinterización. Se observa que al aumentar el contenido en plomo la densificación requiere temperaturas mayores. Las dificultades de densificación del compuesto P2BIT y, principalmente, del P3BIT, se deben a que la síntesis de este compuesto aún no se completó; es decir, el proceso de sinterización se retrasa respecto a la temperatura porque inicialmente continúan las reacciones de los óxidos presentes. Sin embargo, tanto los diagramas de DRX de las muestras no texturadas como de las texturadas permiten concluir que, tras el proceso de la sinterización y dentro de los límites de la técnica, la formación de los compuestos es prácticamente completa.

Además, no se han apreciado pérdidas de peso por volatilaciones de bismuto y/o plomo, aspecto que ha sido verificado observando el comportamiento de los compuestos en microscopía de calefacción hasta el punto de fusión.

3.3 Microestructura

La Figura 3 muestra la microestructura de los materiales BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT sinterizados convencionalmente (no texturados). En todos los casos se aprecia la morfología típica en forma de placas de los compuestos tipo Aurivillius. Si se cuantifica el tamaño de grano determinando la longitud promedio de los granos(10), se observa que para los compuestos con plomo dicha longitud disminuye a medida que se incrementa el contenido de plomo (PBIT $\approx 4.6\mu\text{m}$, P2BIT $\approx 2.6\mu\text{m}$, P3BIT $\approx 1.7\mu\text{m}$). Para el BIT se ha obtenido una longitud de grano de aproximadamente $3.6\mu\text{m}$. La relación de aspecto (longitud/espesor de los granos) alcanza los siguientes valores: 5.1 ± 1.2 en el BIT, 7.8 ± 2.0 en el PBIT, 5.8 ± 0.7 en el P2BIT y 4.8 ± 1.1 en el P3BIT.

En la Figura 4 se muestra la microestructura de un plano paralelo a la dirección de la presión, de una muestra PBIT sinterizada bajo presión de 10 MPa a 850°C durante 30 minutos, en la que se aprecia la texturación de los granos. La longitud promedio de los granos es de aproximadamente 1 mm y la relación de aspecto es 5.6 ± 1.6 .

En los compuestos tipo Aurivillius la sinterización va acompañada de un notable crecimiento del tamaño de las placas. La disminución de la longitud de los granos con el incremento del contenido en plomo está relacionada con el proceso de sinterización, ya que al retrasarse la sinterización se retarda el crecimiento de los granos. En el caso de las muestras texturadas los granos experimentan un crecimiento menor debido a las bajas temperaturas empleadas.

3.4. Estructura y texturación

En las muestras no texturadas los difractogramas de DRX de BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT pueden indexarse a una estructura de simetría ortorrómbica, como se muestra en la Figura 5a donde se representa la variación de los parámetros a y b . Pero las diferencias entre a y b en los materiales P2BIT y P3BIT caen en el límite de error, indicando un aumento de la simetría en los planos basales al crecer m . El estudio de la variación del parámetro c en función del factor de integración m (Figura 5b) muestra que la adición de un mol de $PbTiO_3$ al BIT incrementa una capa de perovskita en la estructura Aurivillius de forma lineal. Este comportamiento coincide con el reportado para los materiales cerámicos ferroeléctricos laminares de bismuto, de composición $Na_{m-1.5}Bi_{2.5}Nb_mO_{3m+3}$ y con el factor de integración entre 2 y 5 (11).

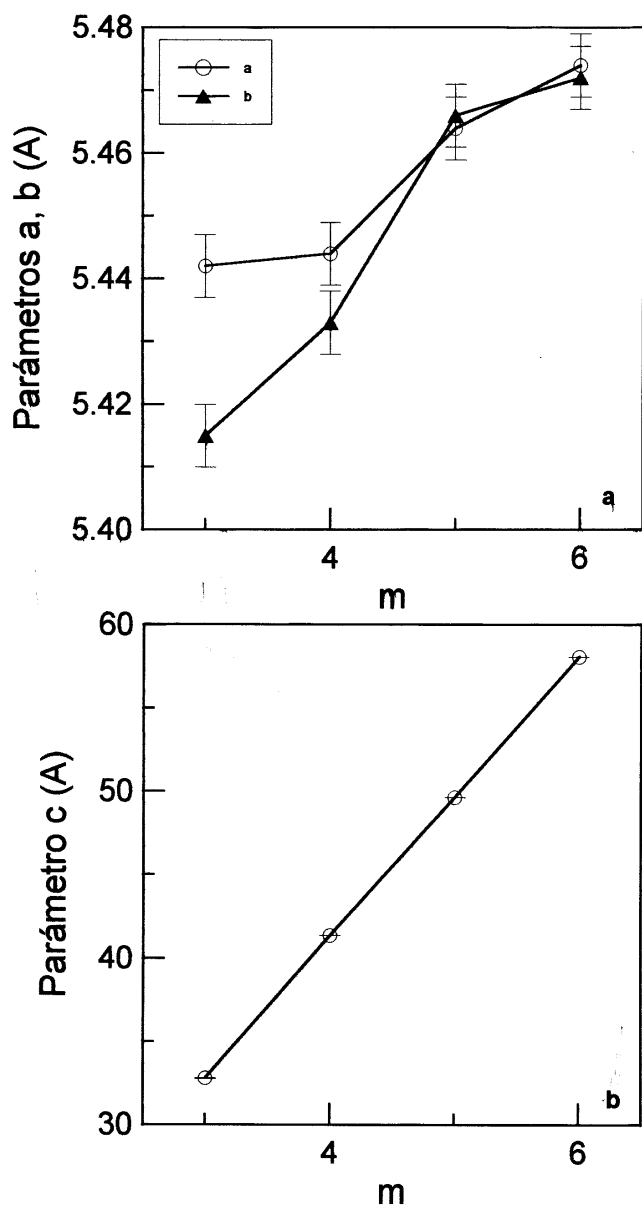


Figura 5. a) Parámetros de la red a y b en función de m . b) Parámetro de red c en función de m .

Los valores máximos de texturación obtenidos son: 96% para el BIT, 94% para el PBIT, 90% para el P2BIT y 52% para el P3BIT, en las condiciones de sinterización anotadas en 3.2. Para los compuestos con plomo estos resultados están de acuerdo con la microestructura de los granos observada, donde una relación de aspecto menor está asociada a un menor grado de texturación. Los granos cúbicos o esféricos no pueden ser orientados. En la Figura 6 se comparan los diagramas de DRX de PBIT sinterizado a $1075^\circ\text{C}/2\text{h}$ y molido con aquel del PBIT con 94% de grado de texturación.

4. CONCLUSIONES

Los materiales estudiados PBIT, P2BIT y P3BIT pueden describirse como formados por la adición sucesiva de un mol de $PbTiO_3$ a un mol de BIT; se observa que el proceso de densificación de estos materiales se dificulta al incrementar el contenido en $PbTiO_3$, principalmente por la presencia de fases no reaccionadas en el polvo calcinado. A $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ el grado de síntesis de estos materiales decrece apreciablemente con el incremento de $(PbO+TiO_2)$ en el compuesto. Sin embargo, las condiciones de sinterización completan la síntesis en todos los casos.

La simetría de las estructuras cristalinas de los materiales estudiados es, en general, ortorrómbica, aunque para los casos P2BIT y P3BIT los parámetros de red a y b son muy semejantes.

De los valores del parámetro de red c se concluye que la adición de un mol de $PbTiO_3$ a un mol de BIT (m aumenta en una unidad) incrementa de forma lineal en una capa de perovskita la estructura Aurivillius. No se observó diferencia en el comportamiento del parámetro de red c entre las muestras no texturadas y texturadas.

El grado de orientación, calculado a través de la fórmula de Lotgering, es superior al 90% para los compuestos BIT, PBIT y P2BIT, y para el P3BIT es sólo el 52%.

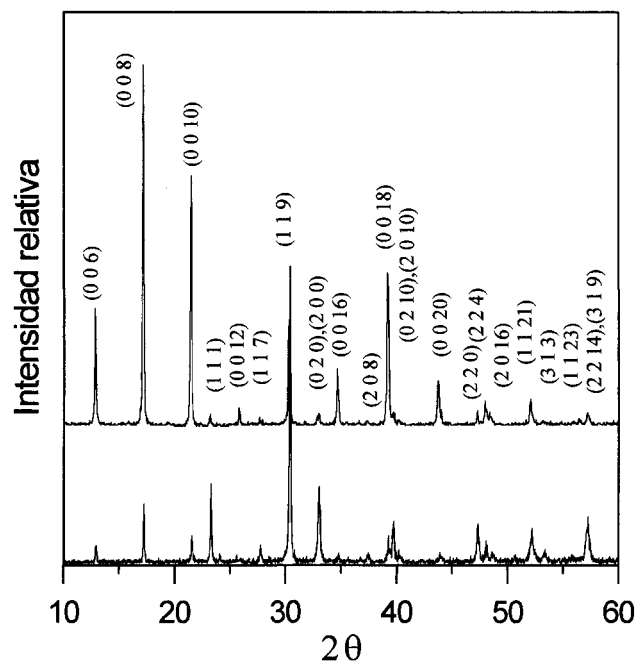


Figura 6. Diagramas de DRX de PBIT sinterizado a $1075^\circ\text{C}/2\text{h}$, y molido, y de la muestra de 94% de grado de texturación (diagrama superior).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICYT MAT97-0694-C02-01, el soporte económico de este trabajo. D. Luis Lascano Lascano ha realizado este trabajo mediante una beca MUTIS de la AEI y dentro del programa CYTED, instituciones a las que agradece, así como a la Escuela Politécnica Nacional de Quito-Ecuador por su auspicio.

BIBLIOGRAFÍA

1. B. Aurivillius. "Mixed bismuth oxides with layer lattices". *Arkiv for Kemi*, **1**, 463-480 (1949).
2. R.E. Newnham, R.W. Wolfe y J.F. Dorrian. "Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family". *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1029-1040 (1971).
3. E.C. Subbarao. "A family of ferroelectric bismuth compounds". *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962).
4. J.I. Dorrian, R.E. Newnham y D.K. Smith. "Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ". *Ferroelectrics*, **3**, 17 (1971).
5. S. Swartz, W. Schulze y J. Biggers. "Fabrication and Electrical Properties of Grain Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ". *Bull. Bismuth Institute, Second Quarter* **40**, 1-4 (1983).
6. T. Kimura, T. Yoshimoto, N. Iida, Y. Fujita, y T. Yamaguchi. "Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1), 85-89 (1989).
7. M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán y C. Moure. "Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **36** [2-3], 179-184 (1997).
8. J.P. Mercurio. "Ferroelectric bismuth layer oxide ceramic materials and thin films. Processing, characterization and properties." *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **37** [2-3], 136-142 (1998).
9. M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernández, y P. Durán. "Preparation and sintering behaviour of submicronic $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders". *J. Mat. Sci.*, **31**, 949-955 (1996).
10. M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Durán y J.F. Fernández. "Factors affecting the electrical conductivity of donor doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2411-16 (1999)
11. T. Takenaka y T. Sasaki. "New bismuth layer-structured ferroelectrics with niobium ions as B-site". *Ferroelectrics*, **201**, 117-126 (1997).

