

# Materiales cerámicos texturados $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ( $x=0,1,2,3$ ). Parte II: Propiedades dieléctricas

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 estudiado las propiedades dieléctricas de los 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) y  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT), en muestras no texturadas y texturadas. Estos compuestos pertenecen a la familia Aurivillius de compuestos laminares de bismuto, y en el presente caso el factor de integración  $m$  toma los valores de 3, 4, 5 y 6 respectivamente. Los resultados muestran un claro efecto de la texturación en la constante dieléctrica de los materiales analizados, obteniéndose variaciones de un orden de magnitud entre las dos direcciones del campo eléctrico aplicado. Se observa una variación de la temperatura de Curie de la muestra texturada respecto a la no orientada en compuestos con  $m$  par. Además, la temperatura de Curie decrece con el aumento de  $m$ . Un comportamiento claramente relaxor aparece en los materiales P2BIT y P3BIT, con los valores máximos de constante dieléctrica ubicados a  $\sim 270$  y  $\sim 225$  °C respectivamente, temperaturas que, comparadas con la de 140°C del compuesto relaxor PZN, abren perspectivas de aplicación de estos materiales en piezoelectrónicos inducidos de alta temperatura.

*Palabras clave:* piezoelectrónicos de alta temperatura, textura, propiedades dieléctricas.

## Textured $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ( $x=0, 1, 2, 3$ ) ceramics. Part II: Dielectric properties

The dielectric properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (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) ceramic materials on not textured and textured samples have been studied. These materials belong to the bismuth layer Aurivillius family. In the present work the integration factor  $m$  has the values of 3, 4, 5 and 6, respectively. The results shown the effect of texture on dielectric constant. Differences up to one order of magnitude among two directions of applied field have been obtained. A variation of Curie temperature in the textured sample with regard to misoriented sample was observed for compounds with even integration factor and, in addition, the Curie temperature decreases whereas  $m$  increases. A clearly relaxor behaviour appears in the P2BIT and P3BIT ceramics, with the maximum dielectric constant values located  $\sim 270$  and  $\sim 225$ °C respectively. These temperatures compared with 140°C for PZN relaxor compound, open perspectives for the applications of these materials as high temperature induced piezoelectrics.

*Key words:* high temperature piezoelectrics, texture, dielectric properties, ferroelectrics, Aurivillius.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales aquí estudiados pertenecen a la familia denominada Aurivillius, de 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. La naturaleza estructural de los compuestos laminares de bismuto consiste de láminas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  alternadas con una capa  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  con estructura pseudo-perovskita (1). Esta estructura hace que los cristales de estos compuestos posean diferentes propiedades físicas a lo largo de los distintos ejes cristalinicos; por ejemplo, en el titanato de bismuto (BIT), la polarización espontánea en el plano basal es del orden de  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y en la dirección perpendicular está en torno a  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (2). Además, la microestructura de los correspondientes materiales cerámicos consiste en placas con las láminas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  situadas paralelamente al plano basal de las mismas.

El estudio de este tipo de materiales se favorece debido a que la orientación preferencial de grano, texturación, posibilita obtener cerámicas policristalinas con propiedades similares a aquellas del monocristal respectivo (3). Cuando se texturan

estas cerámicas a través de sinterizado bajo presión uniaxial, los granos se orientan de modo tal que el eje  $c$  cristalográfico tiende a estar paralelo a la dirección en que se aplica la presión.

El objetivo del presente trabajo ha sido el estudio de la anisotropía de las propiedades dieléctricas en 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) 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. Para ello se han analizado muestras no texturadas y texturadas del mismo material, y se han comparado sus valores de constante dieléctrica y temperatura de Curie a diferentes frecuencias.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha utilizado las muestras preparadas que se describen en la referencia (4), las mismas que se obtienen a partir de la mezcla de óxidos y cuya sinterización se realizó en forma convencional para obtener muestras no orientadas, y

por prensado en caliente para obtener muestras texturadas. El grado de texturación que se cita ha sido calculado mediante la fórmula de Lotgering para los planos cristalinos (001).

Las medidas dieléctricas se realizaron en muestras plano-paralelas empleando un analizador de impedancias HP4192A controlado por un ordenador. Para todas las muestras se realizaron medidas en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 750°C y a las frecuencias de 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz y 1 MHz. Para las muestras texturadas se procedió de la siguiente manera: de un mismo disco sinterizado se obtuvieron dos muestras (5), a una de ellas se le aplicó el campo eléctrico en la dirección paralela a la presión aplicada, *campo paralelo*, y a la otra en la dirección perpendicular a la misma, *campo normal*.

TABLA I. TEMPERATURA DE CURIE ( $\pm 2.5$  °C), 1 MHz.

| Compuesto | No text. | g.n. | g.p. |
|-----------|----------|------|------|
| BIT       | 660      | 665  | 670  |
| PBIT      | 540      | 565  | 560  |
| P2BIT     | 285      | 285  | 280  |
| P3BIT     | 235      | 255  | 250  |

g.n: campo eléctrico normal a la dirección de la presión  
g.p: campo eléctrico paralelo a la dirección de la presión

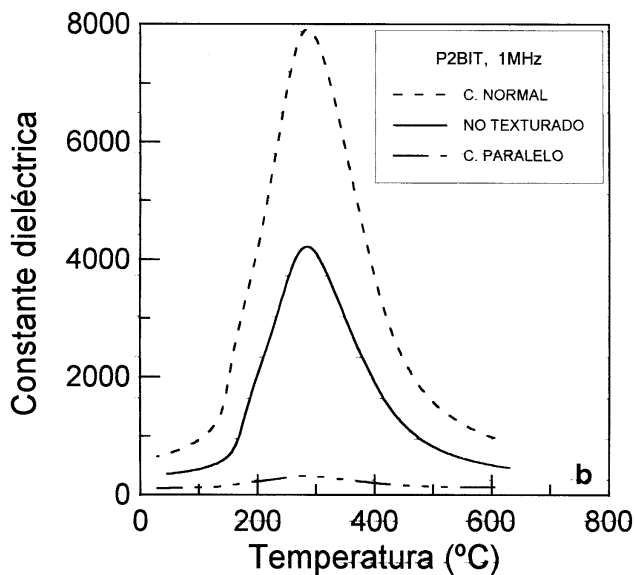
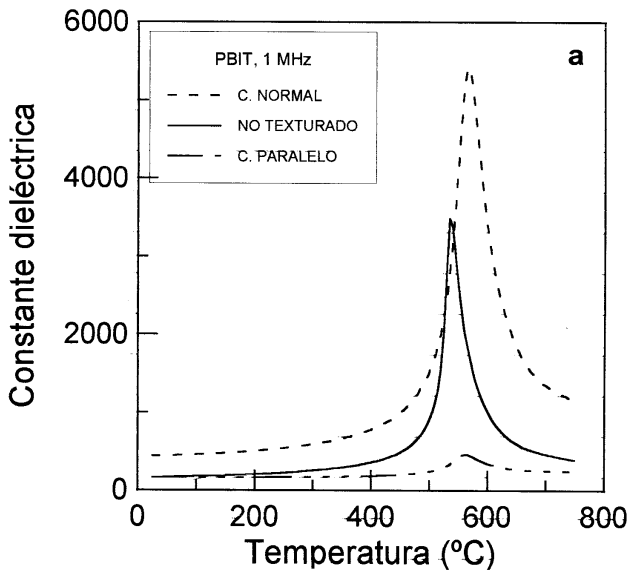


Figura 1. Constante dieléctrica de muestras no orientadas y texturadas en las dos geometrías estudiadas a) PBIT; b) P2BIT.

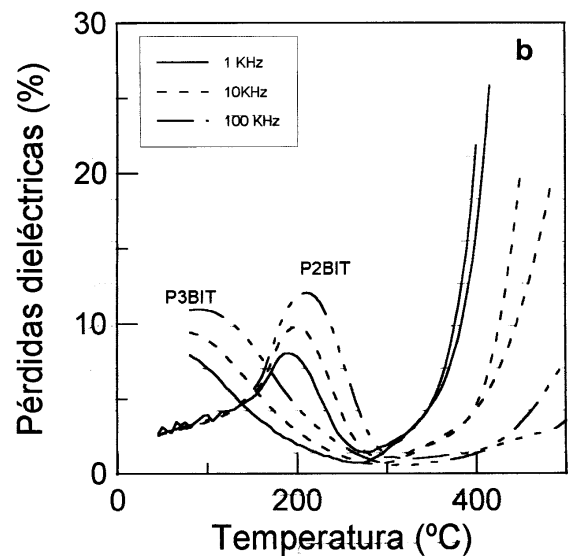
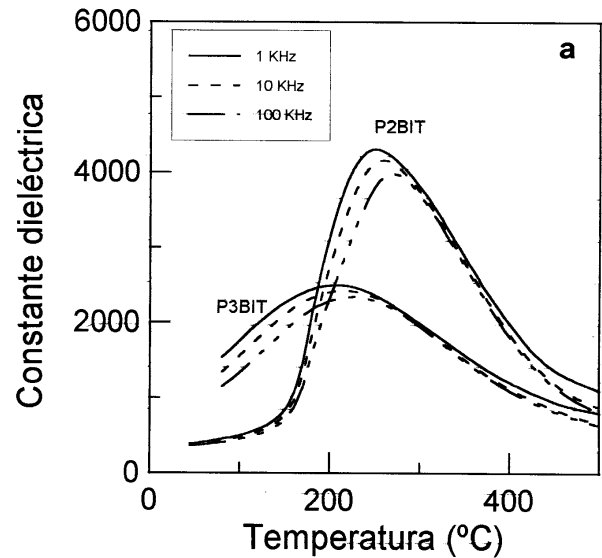


Figura 2. Propiedades dieléctricas en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, de los materiales no texturados P2BIT y P3BIT. a) Constante dieléctrica; b) Pérdidas dieléctricas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas

La Figura 1 muestra para la frecuencia de 1 MHz el efecto de la texturación sobre la constante dieléctrica de los compuestos PBIT y P2BIT. El grado de orientación de los planos (001) de la muestra PBIT texturada es del 94% y de la muestra P2BIT es del 84%. Se observa que la variación de la constante dieléctrica entre las geometrías de campo normal y campo paralelo es de un orden de magnitud, lo que es clara consecuencia de la texturación del material. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que el eje polar está situado en el plano basal *ab* (2). Resultados similares se encontraron para los materiales BIT y P3BIT.

En la Figura 2 se presentan las curvas obtenidas de constante y pérdidas dieléctricas para los compuestos P2BIT y P3BIT no texturados. Se aprecia un claro comportamiento relaxor en estos materiales, puesto que el máximo de la constante dieléctrica disminuye al aumentar la frecuencia y se desplaza a temperaturas mayores (6). Las correspondientes curvas de las pérdidas dieléctricas confirman este resultado. La aparición del fenómeno relaxor parece estar asociado con el aumento del número de capas de perovskita en la estructura Aurivillius, y al incremento de la simetría en los planos basales de la estructura. En efecto, de acuerdo con lo reportado en (4), los parámetros de red *a* y *b* de los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT van creciendo y haciéndose semejantes sucesivamente. La inclusión de cationes  $Pb^{+2}$  en los sitios A de las capas perovskíticas iguala en promedio los valores de los parámetros *a* y *b*, si bien en virtud de las medidas eléctricas se podría esperar la existencia de regiones o microregiones con distinta polarizabilidad, como ocurre en los relaxores cerámicos tipo PMN-PT (6). El comportamiento relaxor se mantiene en las dos geometrías analizadas de las muestras texturadas de estos compuestos, únicamente varía en un orden de magnitud los máximos de la constante dieléctrica, como ya se ha señalado.

A la frecuencia de 100 KHz, las temperaturas a la que se obtiene el máximo valor de constante dieléctrica de los mate-

riales no texturados son 270°C para el P2BIT y 225°C para el P3BIT, valores que, comparados con el de 140°C del compuesto relaxor PZN, posibilitan la aplicación de estos materiales relaxores de alta temperatura como piezoeléctricos inducidos.

Por otra parte, la Figura 3 corresponde a la muestra BIT no texturada y sinterizada a 1025°C/2h. Se observa una gran anomalía a temperaturas menores que la temperatura de Curie, la misma que va disminuyendo con el incremento de la frecuencia. Fouskova y Cross (7) presentan un resultado similar para ciertas muestras BIT monocristalinas, y lo atribuyen a heterogeneidades de carga espacial generadas por una conductividad volumétrica y superficial muy alta en el cristal. Esta interpretación puede confirmarse si se comparan estos resultados con los encontrados por Villegas y colaboradores (8) para muestras cerámicas BIT dopadas con wolframio, en la que la anomalía casi no existe y a la vez la conductividad del material es menor a la del BIT no dopado.

#### 3.2. Temperatura de Curie

La Figura 4 muestra la evolución del tipo de transición ferroeléctrica y de la temperatura de Curie,  $T_c$ , para los compuestos estudiados; se observa que con el incremento de titanato de plomo en la estructura del BIT para formar los demás compuestos (lo que a su vez incrementa el número *m* de capas perovskita), la transición pasa de normal a difusa y la  $T_c$  disminuye.

En la Tabla I se resumen los valores de temperatura de Curie de los materiales no texturados y texturados en sus dos geometrías. Respecto a los valores medidos para las muestras no orientadas, hay un incremento de aproximadamente 20°C en la temperatura de Curie de las muestras texturadas en los compuestos con *m* par, PBIT (*m*=4) y P3BIT (*m*=6). Estos resultados se observan claramente en la Figura 1, donde hay un corrimiento de la  $T_c$  para el compuesto PBIT. Takenaka y Sasaki (9) han encontrado desplazamientos similares en el ferroeléctrico laminar de bismuto  $Na_{m-1.5}Bi_{2.5}Nb_mO_{3m+3}$  con *m*=4.

Este último resultado confirmaría lo reportado por

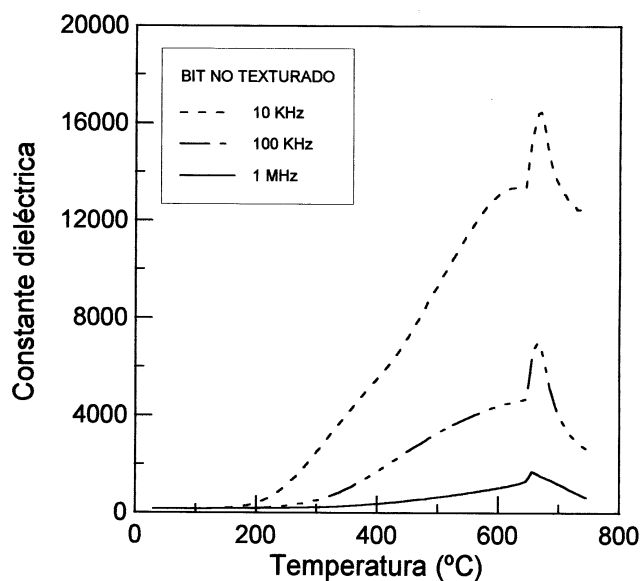


Figura 3. Constante dieléctrica en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, del material BIT no texturado.

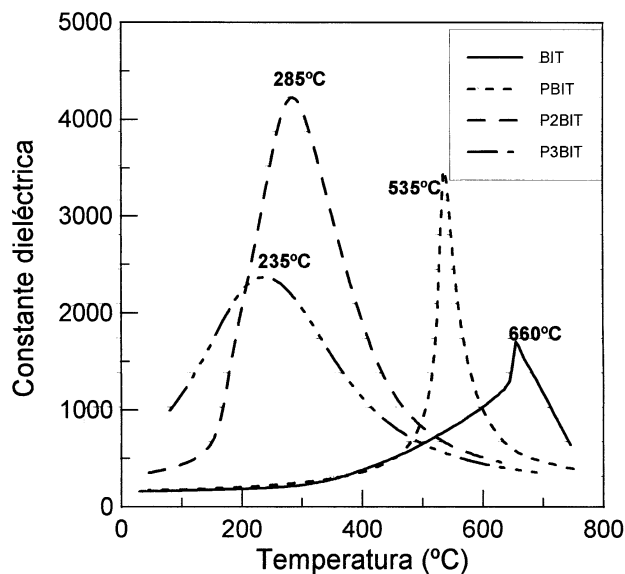


Figura 4. Constante dieléctrica en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 MHz, de los compuestos estudiados.

Newnham y colaboradores (10) sobre la diferencia entre las distorsiones estructurales que ocurren en la transición de fase ferroeléctrica, en las fases Aurivillius con  $m$  par e impar. Según estos autores, la diferencia está relacionada con los cambios de simetría que acompañan a las transiciones desplazativas y que se gobiernan por la energía de deformación; en general, aquellas transiciones que no distorsionan los octaedros de oxígeno se ven favorecidos. Esto conduce a que los octaedros a lo largo del eje  $c$  de las  $m$  capas perovskita giren en torno al eje  $a$  de diferente modo: en el mismo sentido en compuestos con  $m$  impar, y alternadamente en sentidos opuestos en compuestos con  $m$  par. Al texturar, la presión aplicada en la dirección  $c$  favorece entonces el giro en estos últimos y, por el contrario, no produce efecto neto en los primeros. Aunque varias son las desviaciones atómicas que originan la ferroelectricidad en estos materiales (10, 11), este efecto aumenta el desplazamiento neto de los iones, conduciendo así a un incremento de la  $T_c$  en los compuestos con  $m$  par.

#### 4. CONCLUSIONES

La texturación se manifiesta claramente en los valores de la constante dieléctrica medidos en las dos geometrías analizadas, pues aparecen diferencias de aproximadamente un orden de magnitud entre los valores de  $\epsilon'$  obtenidos al medir con geometrías de campo normal y paralelo para el mismo material.

Los compuestos P2BIT y P3BIT muestran comportamiento relaxor con máximos de constante dieléctrica localizados a temperaturas de  $\sim 270^\circ\text{C}$  para el P2BIT y de  $\sim 225^\circ\text{C}$  para el P3BIT. La transición ferroeléctrica se transforma de normal a difusa al incrementar el número de capas perovskita al mismo tiempo que decrece la temperatura de Curie.

Se ha observado un corrimiento de la temperatura de Curie hacia valores mayores en la muestras texturadas respecto a la no texturada en los compuestos con factor de integración par.

#### 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 AECI y dentro del programa CYTED, instituciones a las que agradece, así como a la Escuela Politécnica Nacional de Quito-Ecuador por su auspicio.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. B. Aurivillius. "Mixed bismuth oxides with layer lattices". *Arkiv for Kemi*, **1**, 463-480 (1949).
2. 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)
3. T. Takenaka y K. Sakata. "Grain orientation and electrical properties of hot-forged  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** [1] 31-39 (1980).
4. L. Lascano, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández. "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". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **38**, 6, 568-572 (1999)
5. P. Durán-Martín, A. Castro, P. Ramos, P. Millán y 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. Vidrio*, **37** [2-3], 143-147 (1998).
6. L.E. Cross. "Relaxor Ferroelectrics". *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
7. A. Fouskova y L.E. Cross. "Dielectric properties of Bismuth Titanate". *J. Appl. Physics*, **41** (7), 2834-2838 (1970).
8. M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán y C. Moure. "Nuevas perspectivas en piezoelectricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **36** [2-3], 179-184 (1997).
9. T. Takenaka y T. Sasaki. "New bismuth layer-structured ferroelectrics with niobium ions as B-site". *Ferroelectrics*, **201**, 117-126 (1997).
10. 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).
11. R.L. Withers, J.G. Thompson y A.D. Rae. "The crystal chemistry underlying ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ". *J. Solid State Chemistry* **94**, 404 - 417 (1991).

