

## Comportamiento eléctrico del compuesto $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ y de sus soluciones sólidas con $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

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

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Departamento de Electrocerámica, 28500 Arganda del Rey, Madrid, España

Se ha preparado  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BiFT) por reacción en estado sólido de los óxidos correspondientes. Se ha determinado su estructura cristalina por Difracción de Rayos X (DRX). Se han preparado compactos sinterizados con densidades superiores al 95%. Se ha determinado su temperatura de Curie, y la conductividad eléctrica entre 150 y 850°C. Se han preparado soluciones sólidas de  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  con  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBiT) y se han determinado los mismos parámetros de temperatura de Curie y de conductividad para ellas. En las soluciones sólidas se han determinado los parámetros Piezoeléctricos de muestras polarizadas. Debe destacarse que el compuesto  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  presenta unos valores de conducción eléctrica más próximos a los correspondientes al  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) que a los de los compuestos  $\text{MeBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . La conductividad eléctrica de las soluciones sólidas varía con el contenido de CBiT. Se discute la posible existencia de un modelo de conducción eléctrica que difiere del aceptado hasta el momento para el BiT, basado en los defectos localizados en las capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2-}$ .

*Palabras clave:* Ferroeléctricos, Titanatos de Bismuto, Piezoeléctricos, Transporte eléctrico

### Electrical Behaviour of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and of their solid solution with $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BiFT) compound has been prepared by solid state reaction between the corresponding oxides. Its crystalline structure has been established by X ray Diffraction, (XRD). Ceramic samples with apparent density  $> 95\% D_{th}$  have been sintered. On these samples, electrical conductivity and Curie temperature have been measured. Solid solutions of  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BiFT) and  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBiT) have been prepared. On poled samples of these solid solutions, piezoelectric parameters have been established. The BiFT compound shows electrical conductivity values very similar to those of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) compound. The electrical conductivity of solid solutions is a function of CBiT amount. A possible electrical conductivity mechanism which is different of that accepted for the BiT compound is discussed.

*Keywords:* Ferroelectrics, Bismuth titanates, Piezoelectrics, Electrical transport

## 1. INTRODUCCIÓN

La familia de compuestos tipo Aurivillius, de fórmula general  $A_{m-n+1}B_nB_mO_{3m+3}$ , donde A es un catión de radio iónico grande,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , o  $\text{Bi}^{3+}$ , B es un catión de radio pequeño,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , o  $\text{W}^{6+}$ , y m, n pueden variar entre 1 y 5, constituyen un grupo de compuestos con estructuras laminares y con interesantes propiedades ferroeléctricas en la mayoría de las posibles composiciones (1).

Los compuestos con  $m=4$  y  $A = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , o  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $B = \text{Ti}^{4+}$ , con una fórmula general  $\text{MeBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  constituyen un subgrupo de esta familia de compuestos. Todos ellos son ferroeléctricos, con temperaturas de transición que varían entre 395°C para  $A=\text{Ba}^{2+}$  y 785°C para  $A=\text{Ca}^{2+}$  (2,3-6). Todos estos compuestos presentan unos elevados valores de resistividad, excepto el  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ , en el que el  $\text{Bi}^{3+}$  combina con un catión trivalente como el  $\text{Fe}^{3+}$ , que sustituye a un  $\text{Ti}^{4+}$  para preservar el equilibrio de valencia en la red (4). Bajo un punto de vista descriptivo, todos estos compuestos pueden considerarse como derivados del compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , con tres capas de tipo perovskita, al incorporar una cuarta capa  $\text{ABO}_3$ , es decir  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , o  $\text{BiFeO}_3$ .

Es un hecho establecido que el compuesto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , que

muestra buenas propiedades ferroeléctricas, presenta un elevado valor de la conductividad eléctrica, que es además anisotrópica, lo cual introduce fuertes problemas a la hora de polarizar los materiales cerámicos basados en esa composición. El dopado con donadores como el  $\text{W}^{6+}$  sustituyendo a  $\text{Ti}^{4+}$  aumenta la resistividad eléctrica y permite llevar a cabo una buena polarización. (5)

Por otra parte la baja conductividad de los compuestos  $\text{MeBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  permite su polarización con una relativa facilidad. Así, por ejemplo, el compuesto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  polarizado a 250°C ha mostrado unos valores moderadamente elevados de  $k_t$  y de  $d_{33}$ . (6)

El compuesto  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  tiene una temperatura de Curie  $T_c$  muy elevada, 750°C, y sinteriza a temperaturas relativamente bajas, (4), menores que la del  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , que posee una  $T_c$  igualmente alta (785°C).

El presente trabajo se encamina al estudio y caracterización de las posibles soluciones sólidas entre ambos compuestos desde un punto de vista cristalográfico y eléctrico, y al conocimiento de los mecanismos que gobiernan el transporte eléctrico en este tipo de compuestos.

## 2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Se han preparado los compuestos puros,  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BiFT), y  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBiT) y las siguientes combinaciones: 75 mol% BiFT-25 mol% CBiT, 50-50 y 25-75, por reacción en estado sólido de los óxidos correspondientes, y de  $\text{CaCO}_3$ . La síntesis de todas estas composiciones se ha llevado a cabo por calcinación de las mezclas previamente homogeneizadas por molienda en medio líquido, a  $1050^\circ\text{C}$ , durante 2h. Los polvos obtenidos se han molido en dos etapas, en molino de bolas y en molino de atrición, se han prensado isostáticamente a 200MPa, y se han sinterizado entre  $1030$  y  $1150^\circ\text{C}$ . Asimismo se ha calculado su densidad aparente por inmersión en agua.

La formación de soluciones sólidas se ha establecido por DRX, y los parámetros de red se han medido a partir de los diagramas obtenidos en las siguientes condiciones operativas: velocidad de barrido de  $1/4^\circ 2\theta/\text{min}$ , Si en polvo como patrón interno y utilizando 16 picos de difracción para el cálculo, mediante un programa de ajuste por mínimos cuadrados. En todos los casos se han ajustado los cálculos para coeficientes de correlación superiores al 99.9 %.

Sobre discos cortados de las muestras sinterizadas, se han depositado electrodos de plata que se han sinterizado a  $700^\circ\text{C}$ . Sobre estos discos se han medido la  $T_c$  y la conductividad eléctrica mediante espectroscopía de impedancia compleja. Posteriormente se han polarizado a  $240^\circ\text{C}$ , a un campo de 40 kV/cm, y las constantes piezoeléctricas se han determinado por el método IRE Estándar.

La microestructura de las diferentes muestras se ha observado sobre superficies pulidas y atacadas térmicamente y sobre superficies de fractura fresca, mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X de las distintas composiciones preparadas. Como se puede apreciar, existe solución sólida para las tres composiciones intermedias. Este resultado se corresponde con lo esperado dada la semejanza cristalográfica entre las dos composiciones puras, y la proximidad de los valores de los radios iónicos de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$ , (0.125 nm) y  $\text{Ca}^{2+}$ , (0.126 nm). La Tabla 1 recoge los valores de los parámetros de red de dichas soluciones

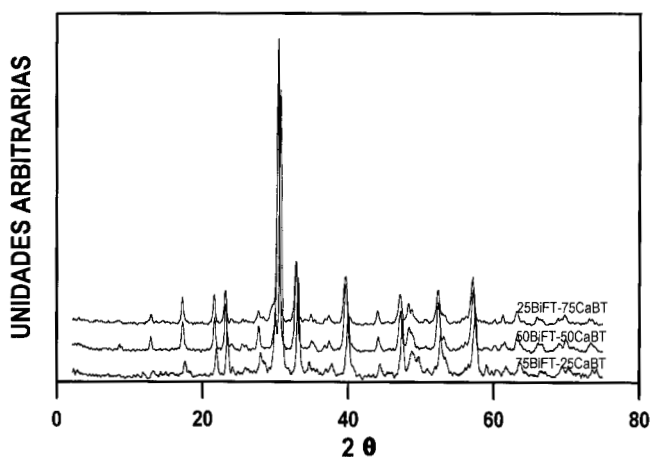


Figura 1.- Diagramas de Difracción de Rayos X de las soluciones sólidas.

TABLA I. PARÁMETROS DE RED DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS BiFT/CBiT

COMPOSICIÓN	a (nm)	b(nm)	c(nm)	b/a	V(nm <sup>3</sup> )
BiFT	0.5445	0.5455	4.131	1.0020	1.227
BiFT/CBiT 75/25	0.5434	0.5449	4.103	1.0027	1.215
BiFT/CBiT 50/50	0.5428	0.5440	4.094	1.0022	1.209
BiFT/CBiT 25/75	0.5418	0.5431	4.081	1.0020	1.201
CBiT	0.5408	0.5416	4.069	1.0014	1.192

TABLA II. ALGUNOS PARÁMETROS ELÉCTRICOS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS BiFT/CBiT

COMPOSICIÓN BiFT/CBiT	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
CONDUCTIVIDAD Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> , 300°C	1.72E-8	3.01E-7	5.17E-7	2.66E-6	1.39E-5
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Ev)	0.86	0.77	0.72	0.60	0.56

sólidas junto con los de los extremos de la serie. En la misma tabla se indica la variación de la razón b/a, que da idea de la ortorrombicidad de la red cristalina. Dicho valor decrece con la sustitución de Bi por Ca. Este hecho puede ser explicado en virtud de la diferente configuración electrónica de la capa más externa de ambos cationes: tipo "lone pair" para el  $\text{Bi}^{3+}$ , que induce una elongación preferente de los enlaces Bi-O; y de gas noble, de elevada simetría, para el  $\text{Ca}^{2+}$  lo que propicia un entorno de  $\text{O}^{2-}$  más simétrico. Hay un decrecimiento monótono de los parámetros de la celda unidad desde los valores correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  hasta los del compuesto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , a pesar del valor ligeramente superior del radio iónico del catión de calcio respecto del de bismuto. Ello puede atribuirse igualmente al aumento de la simetría de la red.

Las muestras sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$  presentan densidades aparentes que van desde 93% de la densidad de rayos X,  $D_t$  para las muestras con 0 y 25 mol% de BiFT hasta 97.5% para la muestra BiFT pura. La adición de BiFT mejora pues la sinterabilidad de los compuestos CBiT.

La Figura 2A muestra micrografías de la superficie de las diferentes soluciones sólidas. Las microestructuras son típicas de los materiales cerámicos basados en los compuestos de la familia Aurivillius: crecimiento preferencial de grano en forma de plaquetas y porosidad intergranular de geometría no redondeada. La muestra de BiFT puro presenta una buena densificación, tal como fue medida por el método de Arquímedes. El tamaño de grano es moderadamente pequeño, y redondeado, aún mostrando la típica forma de plaquetas. A partir de este compuesto, la incorporación creciente de CBiT produce un aumento del tamaño de grano, y un incremento de la porosidad. Esto es particularmente notorio en las muestras de CBiT puro y en la solución sólida con 25 mol% de BiFT. La fractura de estos materiales cerámicos es marcadamente transgranular, como se desprende de las micrografías de la figura 2B

La Figura 3 recoge los resultados de conductividad frente a la temperatura, obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja entre temperatura ambiente y  $850^\circ\text{C}$ , temperatura que se encuentra por encima de la  $T_c$  de todas las composiciones. Puede verse que el compuesto BiFT

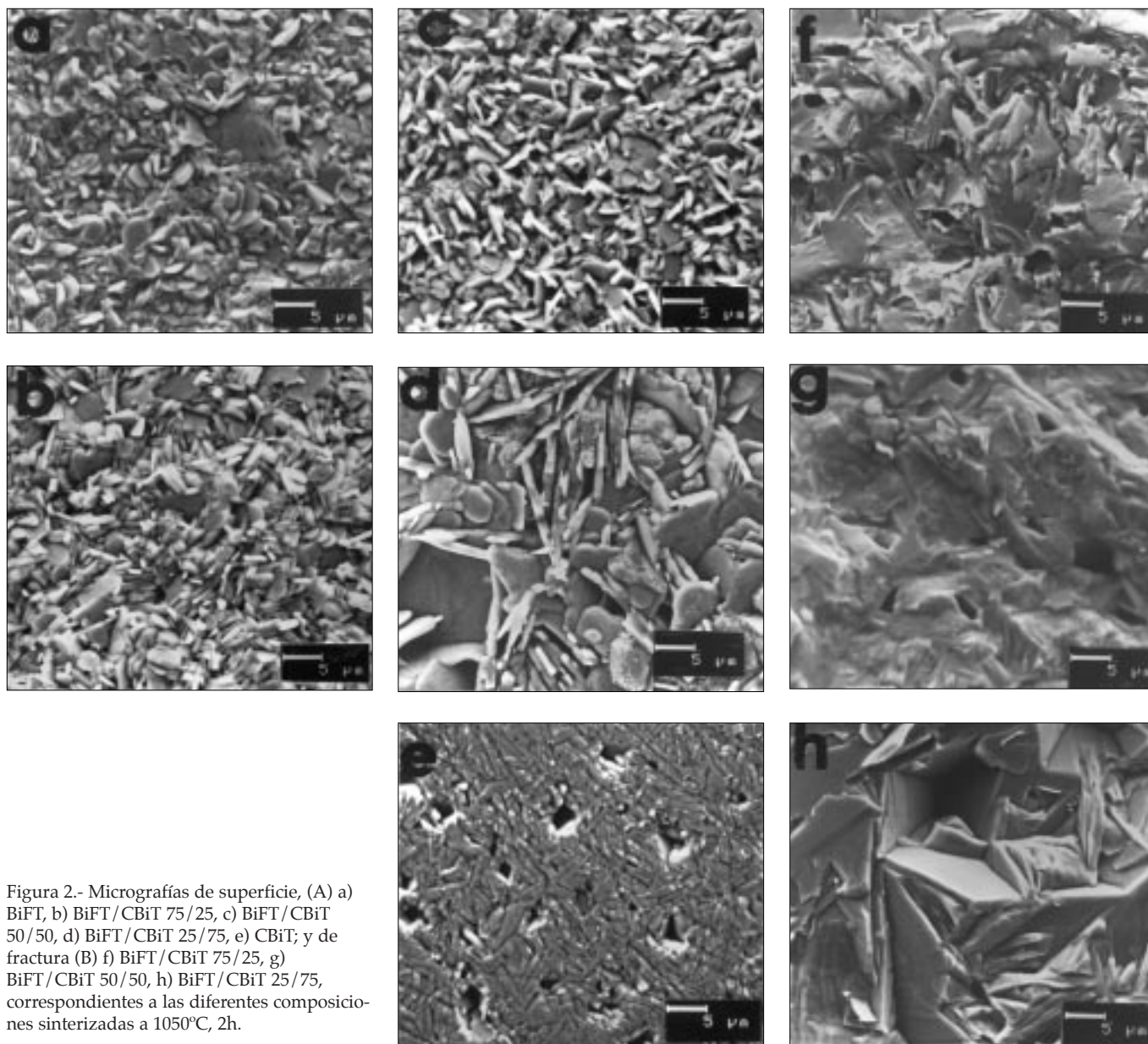


Figura 2.- Micrografías de superficie, (A) a) BiFT, b) BiFT/CBiT 75/25, c) BiFT/CBiT 50/50, d) BiFT/CBiT 25/75, e) CBiT; y de fractura (B) f) BiFT/CBiT 75/25, g) BiFT/CBiT 50/50, h) BiFT/CBiT 25/75, correspondientes a las diferentes composiciones sinterizadas a 1050°C, 2h.

presenta una conductividad relativamente elevada, comparable a la del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (10) al igual que la energía de activación calculada. La conductividad decrece cuando aumenta el contenido de CBiT, hasta alcanzar el muy bajo valor medido en dicho compuesto. La Tabla 2 recoge algunos datos numéricos de los resultados de los ensayos de conductividad. La conductividad se ha tomado como la correspondiente a 300°C para todas las composiciones. Estos resultados se pueden explicar como debidos al hecho de la muy elevada resistividad de la composición CBiT: Con la técnica empleada para la medida de conductividad de estos materiales cerámicos, la fiabilidad de la medida a más bajas temperaturas para el CBiT es muy pequeña. Se observa una disminución de tres órdenes de magnitud desde los altos valores de conductividad para el compuesto BiFT hasta los muy bajos del CBiT.

La Tabla 2 indica también que la energía de activación aumenta en el mismo sentido en que disminuye la conductividad. La Figura 4 representa los arcos de impedancia tomados a 300°C sobre las diferentes composiciones. No aparece mas

que un arco correspondiente a la conducción en volumen. Es muy notable el gran salto de los valores de conductividad de un extremo al otro del sistema.

De acuerdo con estos resultados, la muestra BiFT no pudo ser polarizada, debido a que la conducción eléctrica era excesivamente elevada a las temperaturas elegidas para llevar a cabo el proceso. Los intentos de polarizar a menores temperaturas, para las cuales se minimizaban los fenómenos de transporte de carga, fueron infructuosos desde el punto de vista de alcanzar una mínima polarización y no se pudo medir ningún efecto piezoeléctrico.

Las muestras formadas por las soluciones sólidas se polarizaron en baño de silicona, a ~220°C, bajo un campo aplicado de 40 kV/cm. Las muestras se mantuvieron bajo campo durante el enfriamiento. La tabla 3 presenta algunos parámetros piezoeléctricos y dieléctricos medidos para las diferentes composiciones, tales como constante dieléctrica, coeficiente piezoeléctrico, factor de acoplamiento en espesor, pérdidas electromecánicas y constante de frecuencia.

TABLA III. CONSTANTES PIEZOELECTRICAS Y DIELECTRICAS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS BiFT/CBiT

COMPUESTO	$K_{33}$	$d_{33}(C/N) \cdot 10^{12}$	$k_t$	$D_m$	$f_N$ (kHz·m)
BiFT	--	--	--	--	--
BiFT/CBiT 75/25	96	18.64	0.19	0.0096	1831
BiFT/CBiT 50/50	130	11.93	0.14	0.0062	2390
BiFT/CBiT 25/75	145	8.68	0.12	0.0027	2967
CBiT	110	14.1	0.16	0.0031	2460

La polarización progresa en función del contenido de CBiT, es decir en función de la disminución de la conductividad. La facilidad de la polarización se incrementa al dificultar el movimiento de las cargas en función del campo. Los valores de los coeficientes piezoeléctricos son relativamente altos, cuando se comparan con los encontrados en muchos cerámicos constituidos por compuestos tipo Aurivillious (7), y disminuyen progresivamente con el contenido de CBiT.

La Figura 5 muestra los resultados de las medidas de la permitividad en función de la temperatura. Los datos corresponden a la medida hecha a 100kHz. Los valores de la temperatura de Curie de las soluciones sólidas son iguales e incluso algo menores que los de los extremos, pero se mantienen en el rango de los 750°C. Estas anomalías necesitan un estudio para determinar cual es la causa de esta leve caída en los valores de  $T_c$ .

La conductividad eléctrica de los compuestos tipo  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ha sido explicada por un mecanismo de salto activado a través de los cationes  $Bi^{3+}$ , a semejanza del mecanismo aplicado a la conducción en PZT. Los cationes  $Bi^{3+}$  están sobre-enlazados en las capas de perovskita, lo que resulta en un estado de valencia superior a 3+ (8). La conducción en estos compuestos ha mostrado una dependencia de la dirección cristalina, y se ha sugerido que la conducción por salto viene soportada en las capas  $(Bi_2O_2)^{2-}$  que separan las capas de perovskita (9). Este mecanismo no explica la existencia de compuestos isoestructurales tales como los estudiados en el presente trabajo, en los cuales las capas tipo  $(Bi_2O_2)^{2-}$  son comunes, mientras que existen diferencias en la estructura de capas de perovskita: ambos poseen tres capas de perovskita constituidas por Ti y Bi, y la cuarta es en un caso  $CaTiO_3$  y en el otro  $BiFeO_3$ . En este último caso todas las capas de perovskita pueden estar sobre-enlazadas, como en el  $Bi_4Ti_3O_{12}$  y por ello la conducción se lleva a cabo de un modo muy análogo al de dicho compuesto. Por su parte, el CBiT presenta una capa de una perovskita muy aislante por cada tres del tipo  $TiBiO_3$ . La existencia de esa capa aislante puede ser la causa de la caída en los valores de conductividad, si se supone que el mecanismo de salto activado transcurre a través de las capas de perovskita y no a través de las capas  $(Bi_2O_2)^{2-}$  (10). Los resultados hallados en este trabajo sustentan la siguiente hipótesis: la incorporación en solución sólida de un número creciente de bloques de perovskita de baja conductividad,  $CaTiO_3$  intercalados posiblemente al azar, entre los bloques de perovskita de tipo  $BiTiO_3$ , de alta conductividad, produce una caída del valor total de conductividad. Los bloques de perovskita de un tipo más aislante parecen actuar como centros de atrapamiento de carga eléctrica. Esta hipótesis abre una vía para la modificación de los compuestos tipo Aurivillius con altos valores de conductividad eléctrica para conseguir disminuir dicha conductividad.

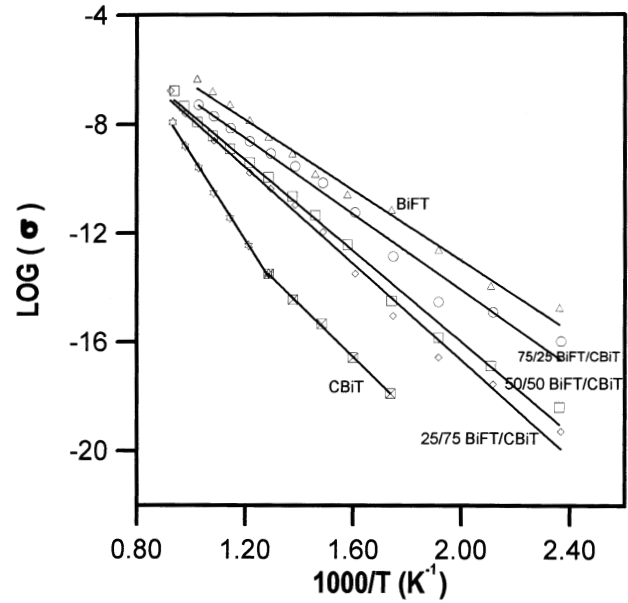


Figura 3.- Variación de la conductividad frente a la temperatura para las diferentes composiciones estudiadas.

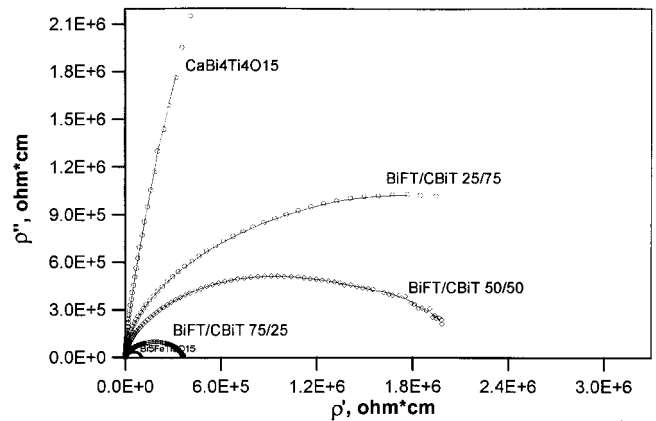


Figura 4.- Arcos de impedancia de volumen de las diferentes muestras, tomados a 300°C.

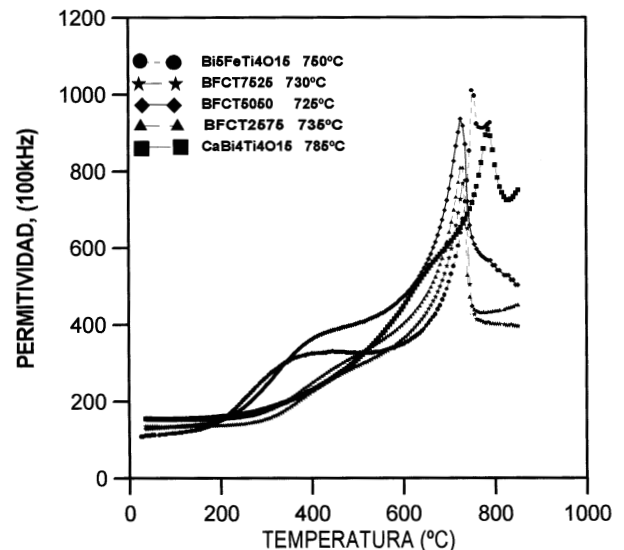


Figura 5.- Curvas Permitividad vs Temperatura, y temperaturas de transición de las diferentes composiciones

#### 4. CONCLUSIONES

Los compuestos  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  y  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  forman soluciones sólidas en un amplio rango de composiciones. Estas soluciones sólidas sinterizan a temperaturas relativamente bajas alcanzando altos valores de densificación.

La incorporación de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  al compuesto de alta conductividad  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  disminuye drásticamente dicha conductividad y permite una adecuada polarización de los materiales cerámicos preparados a partir de dichas soluciones sólidas.

Los parámetros piezoeléctricos de las muestras polarizadas muestran una tendencia a disminuir con el aumento del contenido de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

El mecanismo de conducción puede ser definido como salto térmicamente activado de portadores p causados por hiperoxidación del  $\text{Bi}^{3+}$  de las capas de perovskita, y que se mueven a través de dichos bloques de perovskita

#### AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT MAT 97-0694-C02-01

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. E.C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds", *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962)
2. M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández, "Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto", *Bol. Soc. Esp. Ceram Vidr.*, **36**, 179-184, (1997)
3. L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández "Materiales cerámicos texturados  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{4-3x}\text{Ti}_{12+3x}\text{O}_{12+3x}$  ( $x=0,1,2,3$ ). Parte II. Propiedades dieléctricas. *Bol. Soc. Esp. Ceram Vidrio* **38**, 6, 573-576 (1999)
4. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishli, P.G. Rustamv, "X-Ray and electrical studies of the system  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$ ", *Soviet Phys.-Crystallography*, **12**, 400-404, (1967)
5. M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández, "Low temperature sintering and Electrical Properties of Chemically W-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics", *J Europ. Ceram. Soc.* **19**, 1183-1186, (1999).
6. C. Moure, J.F. Fernández, M. Villegas, P. Durán, "Processing and sintering of  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  powders for high temperature piezoelectric materials", *Euroceramics IV Vol. 5*. pp. 139-144. Ed. G. Gusmano & E. Traversa. Faenza (1995)
7. S.S. Lopatin, T.G. Lupeico, T.L. Vasil'tsov, N.I. Basenko, I.M. Berlizev, "Properties of Bismuth titanate Ceramic modified with Group V and VI Elements", *Inorg Mat. (Engl.Trans.)*, **24**, 1328-31
8. R.L. Whitters, J.G. Thompson, A.D. Rae, "The crystal chemistry Underlying Ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ", *J. Solid State Chem.* **94**, 404-417, (1991)
9. A. Fouskova, L.E. Cross, "Dielectric Properties of Bismuth Titanate", *J. Appl. Phys.* **41**, 2834-38, (1970)
10. H.S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, N. Setter, "Microstructure, Electrical conductivity and piezoelectric properties of bismuth titanate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79**, 3124-3128 (1996)