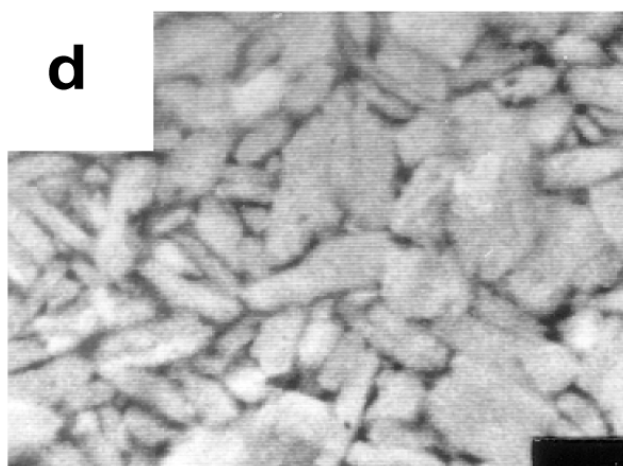
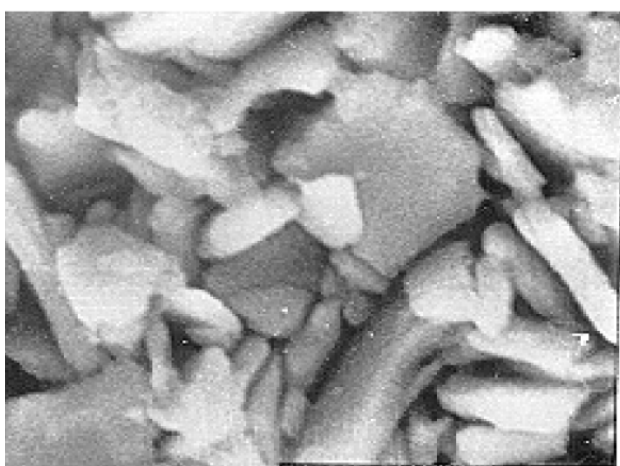
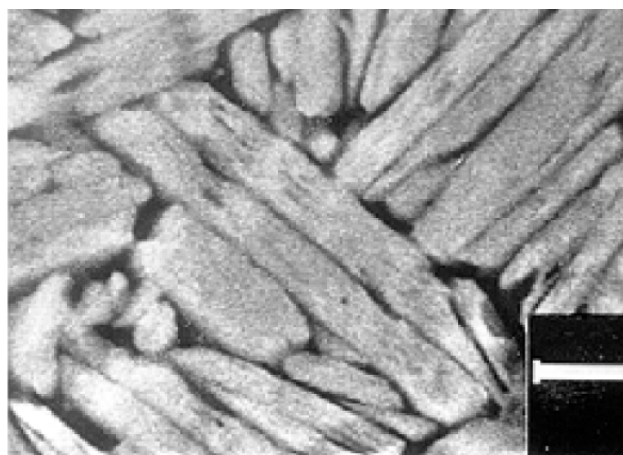
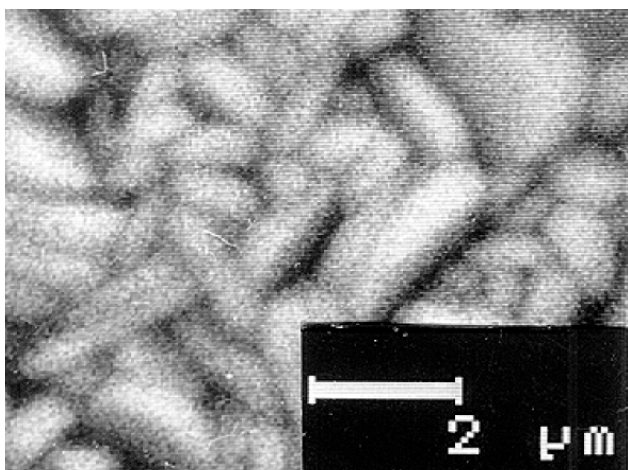




FisMat

Revista de divulgación científica en física y matemática



Volumen especial
Tesis doctoral: Luis Lascano L.
U. Autónoma de Madrid

Escuela Politécnica Nacional
Facultad de Ciencias
Departamentos de Física y Matemáticas

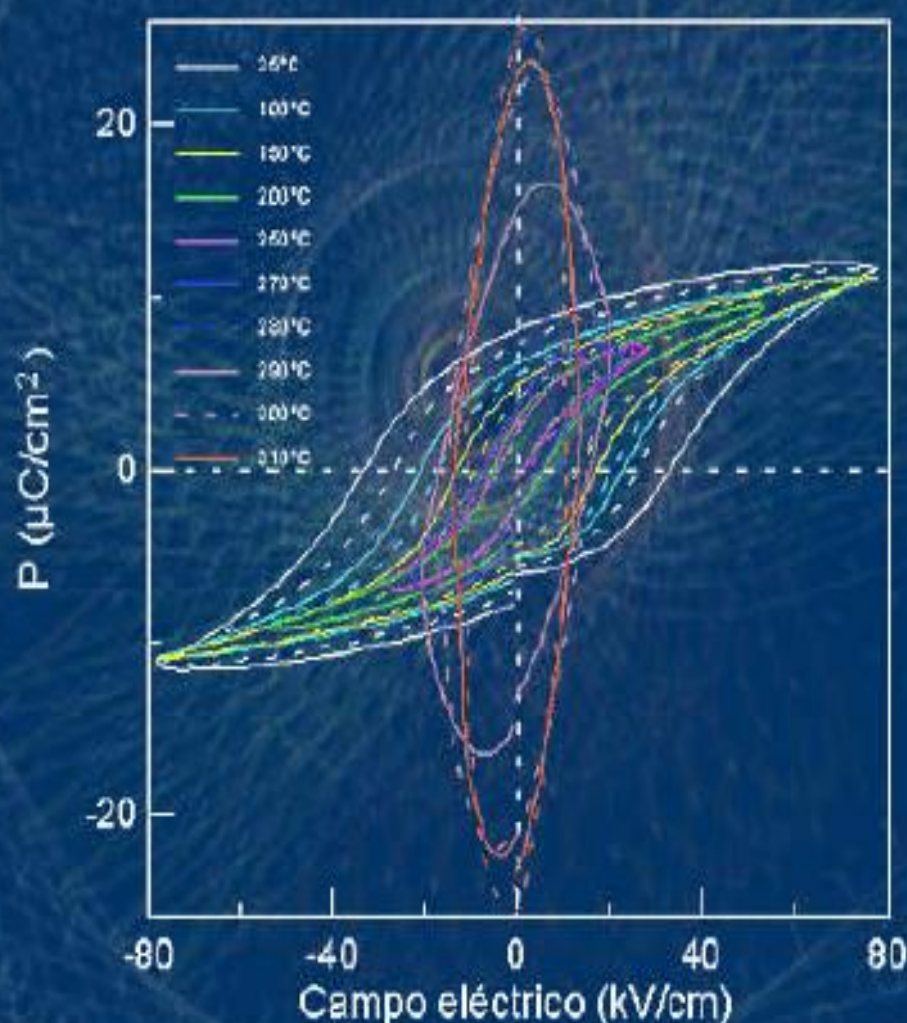
Quito, Ecuador

FISMAT

Revista de divulgación científica en Física y Matemática



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICA, QUITO - ECUADOR



MEMORIA PRESENTADA POR:
LUIS LASCANO LASCANO

Vol: 14

PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DE
MATERIALES CERÁMICOS CON ESTRUCTURA
AURIVILLIUS DE COMPOSICIÓN
 $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=0,1,2,3$.

FisMat: Revista de divulgación científica en física y matemática

PUBLICADA POR
Escuela Politécnica Nacional
Facultad de Ciencias
Departamentos de Matemática y Física
Ladrón de Guevara E11 - 253
Casilla postal 17 - 01 - 2759
Quito, Ecuador

EDITOR
Marco Calahorrano

PUBLICACIÓN DIGITAL
albergada en el repositorio de la Biblioteca Central de la EPN

dirección en línea anterior: www.ciencias.epn.edu.ec

dirección en línea actual (2014): <http://biblioteca.epn.edu.ec/catalogo/default.php>

FisMat

Revista de divulgación científica en física y matemática

Volumen XIV

2005

Contenidos

- I. Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura aurivillius de composición $Pb_xBi_4Ti_3 + xO_{12} + 3x$, $x = 0, 1, 2, 3$ (tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid)
Luis Lascano Lascano I - 120

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Propiedades ferroeléctricas de
materiales cerámicos con estructura
aurivillius de composición $PbxBi_4Ti_3 +$
 $xOI_2 + 3x$, $x = 0, 1, 2, 3$

Luis Lascano Lascano

Tesis previa a la concesión
del título de doctor (PhD)
(Universidad Autónoma de Madrid)

Directores: José Francisco Fernández Lozano

Madrid, 2000

A Pili y Luis
A Lucho y María

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Francisco Fernández y al Dr. Carlos Moure por su dedicación en la dirección de esta Tesis, por sus enseñanzas y predisposición permanentes. Especialmente a José, por abrirme la puerta para realizar este trabajo y por su solidaridad en los malos momentos de crisis familiar.

Al Dr. Julio Gonzalo del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid por aceptar la tutoría de este trabajo.

A Marina y Amador, si enumeró todo en cuanto me han ayudado, llegaría a la siguiente página... Gracias de corazón.

A Paco Capel, por sus diferentes colaboraciones.

A todos los investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) que de alguna u otra forma fueron parte en el desarrollo de esta Tesis.

A todo el personal del ICV, y en especial, Enrique Díaz, Guillermo Díaz, Mercedes Ferrándiz, Maite Priego, Manolo Poyato, Paco Hernández, Francisco Almendros, Manolo Solana, Marisa Rubio, Socorro Benito, Juan Vargas, Inma, Paloma Alarcón, por su colaboración en las técnicas y demás servicios utilizados en el desarrollo de este trabajo. En especial a Jose Jiménez y a sus habilidades electromecánicas. A Miguel “el guardia” y a Maricarmen, extrañaré tenerles cerca y los cafés matinales de fin de semana.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y a la dirección del ICV por haberme permitido trabajar en sus instalaciones.

Al Dr. Amador González, de la Politécnica de Madrid, por la colaboración en la caracterización piezoeléctrica.

Al Dr. Miguel Ángel Bañares, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica – CSIC, por su colaboración en las medidas de espectroscopía Raman.

A mis amigos de “Chispas”, Elena, Pilar, Ana H, Dionisio, Miguel, Marco, Ismael, no olvidaré jamás los buenos momentos compartidos y toda la ayuda recibida. Suerte a los que se inician, Teresa y Miguel Ángel.

A mis amigos de sala, almuerzos y cafés, Chus, Esther, Sara, Rafa Alonso, Fran, Eva, María José, Yolanda, Irene, Begoña, Amal, Rosi, Ana, Jeaneth, Jesús. A

Arnaldo, José Luis, Carlos, Maribel, Rafa Barea y Eugenio. Gracias por su amistad y ayuda brindadas en todo momento.

A los demás compañeros becarios, con quienes he compartido este “corto y largo” período.

A la Escuela Politécnica Nacional, de Quito-Ecuador, por el auspicio brindado mediante la comisión de servicios. A la Agencia Española de Cooperación Internacional, particularmente al programa de becas MUTIS.

A la CICYT por haber financiado este trabajo con el proyecto MAT97-0694-C02-01. A la Red CYTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos, por su ayuda y por permitirme presentar mis trabajos en varias reuniones.

A los “amigos – familia” de este lado del charco. A Mariví, Ángel, Celia y Elisa; nos duele enormemente dejarles y Tielmes habita en mí. A Isabel, Julio, Gema y Fátima; por acogernos, sin ustedes no sobrevivíamos un fin de año. A Pedro y Pili, la música también nos une. A Angelines, Mode, Noelia y David; a Maite y Mari Tere; gracias por su sincera amistad.

A parientes y amigos del otro lado del charco, ¡cuánta falta hace recibir un “e-mail”!. Especialmente a mis padres, hermanos con sus familias; a Juan por representarme allá y por todos los trámites realizados. A Renato, por sus mensajes “internet” que muchas veces no los pude abrir. A Jeanny, Holger, Edy, César, Oswaldo, por los mensajes y ayudas recibidos.

Mi corazón lleno de amor como agradecimiento para Pili y para mi hijo Luis. Pili, estoy en deuda contigo por el tiempo tuyo sacrificado, otra aventura más y muy juntos...y... “¿La pasas “chupi” con la tesis Papá?”; bueno, no la paso tan bien como cuando vamos juntos a la “montaña”...

LLL

Arganda del Rey, octubre del 2000

CAPÍTULO 1: LOS MATERIALES FERROELÉCTRICOS LAMINARES DE BISMUTO (FLB)

1.1. Antecedentes y perspectivas	1
1.2. Estructura cristalina	4
1.3. Propiedades eléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas	7
1.4. Propiedades de la transición de fase para-ferroeléctrica	13

CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Procesamiento de las muestras cerámicas	17
2.2. Caracterización estructural	19
2.3. Caracterización microestructural	20
2.4. Medidas eléctricas	21
2.5. Medidas ferroeléctricas	25
2.6. Medidas piezoeléctricas	26

CAPÍTULO 3: PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1. Síntesis y densificación de los materiales	
3.1.1. Caracterización de los polvos cerámicos	29
3.1.2. Sinterización	32
3.2. Estructura, microestructura y orientación de grano de los materiales	
3.2.1. Estructura y orientación de grano	38
3.2.2. Microestructura	40

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES ELÉCTRICAS

4.1. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas	45
4.2. Constante dieléctrica y presión uniaxial	58
4.3. Conductividad eléctrica	61
4.3.1. Conductividad ca	62
4.3.2. Conductividad cc	68

CAPÍTULO 5: PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS

5.1. Polarización espontánea	77
5.2. Orientación de placa e histéresis	87
5.3. Polarización espontánea y temperatura de Curie	89
5.4. La transición ferroeléctrica	
5.4.1. Carácter de la transición	93
5.4.2. Orden de la transición	94
5.4.3. Los modos de vibración	102

CAPÍTULO 6: PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS

6.1. Polarización de los materiales P2BIT y P3BIT	105
6.2. Material cerámico P2BIT no texturado	106
6.3. Material cerámico P3BIT no texturado	111
CONCLUSIONES	117
BIBLIOGRAFÍA	121

CAPÍTULO 1

LOS MATERIALES FERROELÉCTRICOS LAMINARES DE BISMUTO (FLB)

1.1 Antecedentes y perspectivas

Un material *dieléctrico* es aquel en el que puede inducirse un dipolo eléctrico mediante la aplicación de un campo eléctrico. De los 32 grupos puntuales cristalográficos existentes, en 20 de ellos, además, puede inducirse un dipolo por la aplicación de una tensión mecánica, debido a que carecen de un centro de simetría. Estos son los llamados materiales *piezoeléctricos*.

Entre los 20 grupos puntuales que poseen piezoelectricidad, existen 10 llamados *polares o piroeléctricos*, porque poseen un único eje polar, es decir, un eje con entornos distintos en sus dos extremos, lo que da lugar a una polarización eléctrica espontánea aún en ausencia de campo eléctrico. El origen de esta polarización es pues una asimetría inherente a estos cristales. En ellos, al variar la temperatura, es posible medir una corriente eléctrica, conocida usualmente como “piroeléctrica”.

En ciertos cristales piroeléctricos puede variarse la dirección de la polarización espontánea mediante la aplicación de un campo eléctrico. Estos son los llamados *ferroeléctricos* que, aunque de naturaleza diferente a los materiales ferromagnéticos, poseen también dominios (regiones en las que la polarización es

homogénea), ciclos de histéresis eléctrica, una temperatura de transición ferroeléctrica – paraeléctrica (por encima de la cual la polarización espontánea desaparece, y el cristal pasa a un estado “paraeléctrico” de simetría mayor), y en algunos de ellos su constante dieléctrica obedece a la ley de Curie-Weiss cerca de la transición (1).

De manera que los materiales ferroeléctricos poseen propiedades piezoeléctricas, térmicas y ópticas de amplia aplicación. Particularmente, un material cerámico ferroeléctrico se utiliza o puede ser utilizado como: condensador, transductor electromecánico, actuador electromecánico, detector de radiación infrarroja, termistor, memoria óptica, etc. De allí la importancia del estudio de estos materiales, a nivel básico y tecnológico, y de la búsqueda de nuevas y mejores propiedades variando las composiciones de los mismos (2).

La familia de óxidos laminares de bismuto fue descubierta por Bengt Aurivillius hace más de 40 años (3-6). Desde entonces, se han encontrado varios compuestos con esta estructura, y algunos de ellos presentan transiciones ferroeléctricas de tipo desplazativo. La Tabla 1.1 reúne los principales compuestos Ferroeléctricos Laminares de Bismuto (FLB) conocidos actualmente. En ella no se incluyen composiciones complejas. El interés por los materiales FLB se ha incrementado debido, entre otros aspectos, a la gran anisotropía de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas y a que, en general, poseen una temperatura de Curie relativamente alta. A diferencia de los ferroeléctricos con estructura perovskita, tales como el titanato de bario (BT) o el titanato zirconato de plomo (PZT) que son de utilización tecnológica extensa, los FLB poseen las siguientes características (referencias en la Tabla 1.1):

- Valores de constante dieléctrica bajos a temperatura ambiente, 100-200.
- Temperaturas de Curie altas.
- Grado menor de envejecimiento de las propiedades ferroeléctricas.
- Anisotropía mayor del factor de acoplamiento electromecánico.
- Campos coercitivos altos.

Debido a estas propiedades, varios compuestos FLB son candidatos a ser utilizados como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electroópticos y, actualmente, se prevee su uso como sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas (21-24). Sin embargo, se deben superar ciertos problemas antes de extender la aplicación tecnológica de materiales cerámicos de FLB, aunque su utilización en forma de lámina delgada parece estar más madura. Uno de los problemas de los materiales cerámicos, y quizá el más importante, es la conductividad relativamente alta que presentan muchos FLB en el mismo plano donde se ubica la polarización espontánea (13,25). Este aspecto dificulta la polarización de estos materiales preparados en forma cerámica, y por consiguiente la obtención de respuesta piezoeléctrica.

Tabla 1.1: COMPUESTOS LAMINARES DE BISMUTO

Fórmula	<i>m</i>	<i>T_c</i> (°C)	<i>Ps</i> ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) <i>T ambiente</i>	ρ (g/cm^3)	Ref.
Bi_2WO_6	1	660 y 960			7,8
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	2	940		6.4	9
$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$	2	870		8.5	10
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	418;440		6.9	10,11
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	200		6.3	10
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	560		7.6	10
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	335	5.8	7.5	10
$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	110		8.4	10
$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	430		9.0	10
$(\text{BaSr})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	210	8.0		12
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	675	50 ± 10	8.04	10,13
$\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	570			14
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	655		6.3	10
$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	550		6.7	10
$\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	4	500		7.6	15
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	787		4.7	16
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	530		6.8	10
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	543;570		7.4	10,16
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	395		5.7	10
$\text{PrBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	4	740			17
$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$	4	560 y 750		5.3	18,19
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	285		5.3	10
$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	325			20
$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	310		6.6	10
$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$	5	750;807			17

Sin embargo, y a pesar de las buenas perspectivas de utilización de los FLB, el volumen de estudios realizados sobre los mismos es bajo. Particularmente, la caracterización ferroeléctrica es escasa y, por consiguiente, existen pocos datos de polarización espontánea (Tabla 1.1). Para los compuestos $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ monocristalino y $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ cerámico, solo se han publicado valores de polarización espontánea a temperaturas muy superiores a la del ambiente (26,27). Desde un punto de vista básico, los mecanismos de conducción eléctrica y el origen de la ferroelectricidad son campos abiertos al estudio y a la discusión.

El presente trabajo tiene por finalidad estudiar las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas de compuestos FLB obtenidos a partir de titanato de bismuto con la adición de titanato de plomo (PT). ¿Por qué el plomo cuando la tendencia general es eliminarlo en las aplicaciones tecnológicas? En primer lugar, es indiscutible la obtención de nuevas propiedades y ventajas que otorga la presencia del plomo en varios compuestos ferroeléctricos (PZT, PT, por ejemplo); en segundo lugar, cada vez son mayores las posibilidades tecnológicas que minimizan la contaminación ambiental, tanto de procesos que emplean plomo como la que proviene de otros elementos químicos.

1.2 Estructura cristalina

Los compuestos laminares de bismuto, o fases 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 un entero denominado *factor de integración* (3-5). Como se muestra en la Figura 1.1, estos compuestos se caracterizan por tener una estructura cristalina formada por empaquetamiento regular de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y de capas de $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ con estructura pseudo-perovskita; en éstas el número de octaedros de oxígeno es igual a m . Si m es par, el conjunto de capas pseudo-perovskita ubicado entre las capas de óxido de bismuto tiene como centro la posición A y posee un elemento de simetría especular perpendicular al eje c que separa a los octaedros; si m es impar el centro está en posición B y el plano especular divide a los octaedros. El plano paralelo a las capas de óxido de bismuto se define como plano a - b de la

celda primitiva, de modo que el apilamiento de capas se da a lo largo del eje c . Esta estructura es responsable de la anisotropía que presentan sus propiedades físicas (13,25). El compuesto más representativo de esta familia es el titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), muy estudiado tanto como monocristal como en forma cerámica.

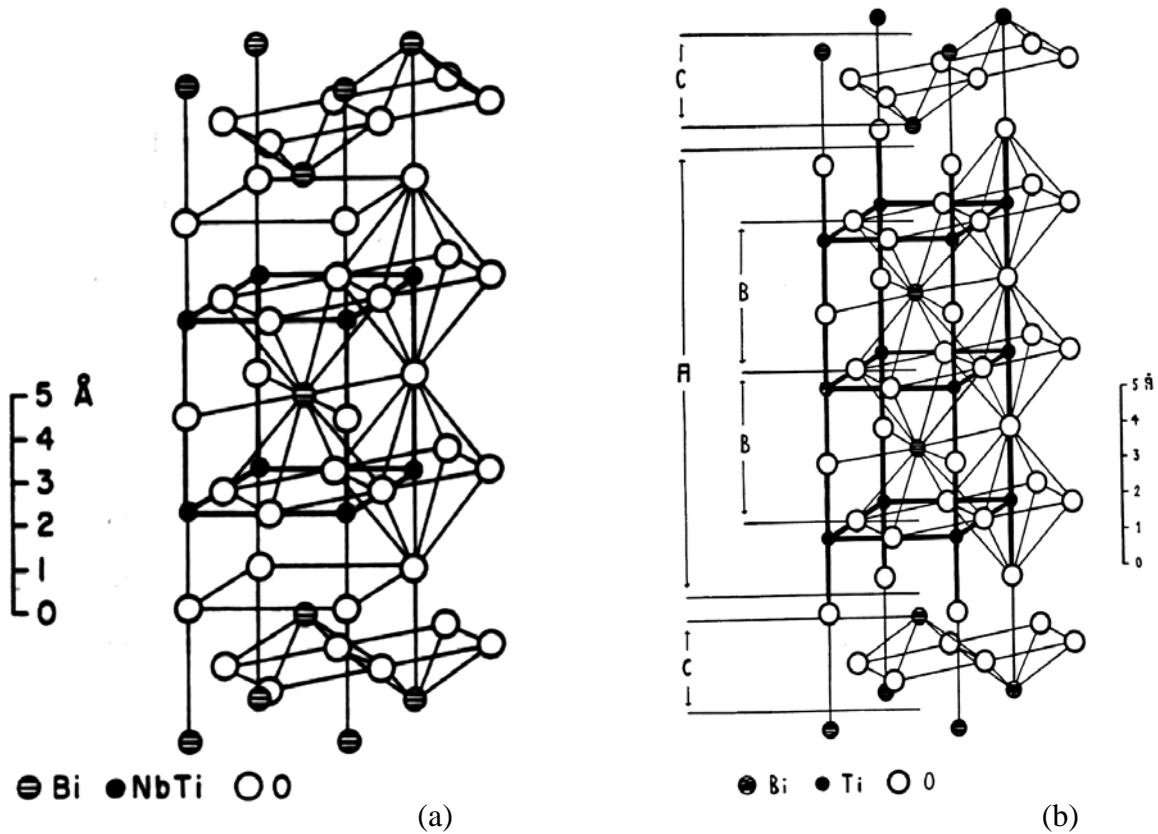


Fig. 1.1: Una mitad de la celda primitiva de la estructura cristalina de las fases Aurivillius, entre $c/4$ y $3c/4$. (a) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $m=2$; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m=3$. (Ref. 3).

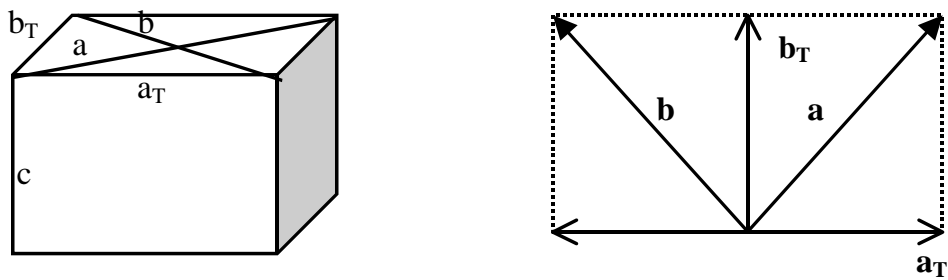


Fig.1.2: Relación entre los parámetros de red de una celda tetragonal y ortorrómbica

Un parámetro que mide la estabilidad de la estructura perovskita ABO_3 es el factor de tolerancia, t , definido así (28): $t=(R_A+R_O)/\sqrt{2}(R_B+R_O)$, donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los átomos A, B y oxígeno, respectivamente. De acuerdo con Ismailzade (19), el valor de t en la estructura laminar está en el intervalo [0.86, 0.97]. Para el sistema BIT – titanato de plomo t es menor que 0.97, concretamente varía entre 0.94 y 0.95 para valores de m entre 3 y 10; de manera que teóricamente es posible formar este sistema con cualquier número de capas. Al contrario, en el sistema BIT – titanato de bario, t crece notablemente con m , de modo que si $m>5$ el sistema es energéticamente desfavorable (29).

Los parámetros de red determinados para el BIT monocristalino tienen los siguientes valores a temperatura ambiente (30): $a=5.411 \text{ \AA}$, $b=5.448 \text{ \AA}$, $c=32.83 \text{ \AA}$. Al subir la temperatura, decrece la distorsión ortorrómbica b/a y a 675°C el sistema pasa a una estructura tetragonal. Esta temperatura es la de transición ferroeléctrica - paraeléctrica.

Entre las fases Aurivillius existen ferroeléctricos desplazativos cuya estructura, en la fase ferroeléctrica, puede describirse en términos de desplazamientos de amplitud pequeña a partir de una estructura cristalina prototipo perteneciente al grupo espacial $I4/mmm$, con parámetro de red $a_T=b_T \approx 3.85 \text{ \AA}$, que se asume corresponde a la fase paraeléctrica de alta temperatura. Se ha propuesto (10) que las redes de Bravais de las fases Aurivillius ferroeléctricas poseen una celda unitaria con plano basal que es el doble del plano basal de la fase paraeléctrica (Figura 1.2): $a = b = \sqrt{2} a_T$. La onda de deformación, de longitud de onda infinita, que acompaña las modulaciones desplazativas y que es responsable de esta expansión del plano basal, conduce a una ligera distorsión de tipo ortorrómbica (a veces monoclinica, ver apartado 1.3), esto es $a \neq b$, y transforma formalmente el grupo $I4/mmm$ de la estructura patrón a una estructura "promedio" subyacente $Fmmm$ ($a \approx b \approx 3.85\sqrt{2} \text{ \AA}$, c), que usualmente se toma como nueva estructura patrón.

En forma policristalina, estos materiales presentan una microestructura cuyos granos tienen forma de placa, con su cara mayor paralela al plano cristalográfico a - b

(10). En materiales ferroeléctricos anisótropos, la forma cerámica con granos dispuestos aleatoriamente hace difícil su polarización, por el número limitado de orientaciones conmutables de la polarización espontánea. Si los FLB pueden prepararse en forma cerámica con alta densidad y alto grado de orientación de grano, las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas pueden aproximarse a los valores del monocristal respectivo. Para obtener cerámicas con propiedades anisótropas se han de orientar los ejes cristalinos de cada grano en una dirección específica (texturación del material). La preparación de los materiales FLB en forma cerámica se realiza por diferentes métodos que, manteniendo una densidad elevada, persiguen alcanzar una orientación o texturación de los granos elevada, con el objeto de aprovechar la anisotropía de las propiedades físicas. Entre estas técnicas están: prensado uniaxial, forjado en caliente, colado en cinta, deformación superplástica, etc. (31-33). Con el objeto de mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas a través del control microestructural, últimamente se emplean métodos químicos en la síntesis de estos compuestos (34-38). En el método de sinterización bajo presión, se ha observado (31) que el eje c de los granos individuales se alinea paralelamente a la dirección de la presión aplicada.

1.3 Propiedades eléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas

Como se indicó anteriormente, muchos compuestos laminares de bismuto son ferroeléctricos y se caracterizan, entre otros aspectos, por poseer una gran anisotropía en sus propiedades eléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, debido a su estructura cristalina. La mayoría de compuestos FLB sintetizados poseen valores del factor de integración m entre 1 y 5 (Tabla 1.1).

Entre las propiedades eléctricas de varios materiales FLB destaca la conductividad eléctrica relativamente alta (13,25) que presentan los planos a - b , que dificulta su polarización, y por tanto la obtención de una respuesta piezoeléctrica. La anisotropía de la conductividad en el BIT es tal que, aún en forma cerámica, el cociente entre la conductividad del plano a - b y aquella del eje c es de un orden de magnitud, a 500°C (25).

El problema de la conductividad elevada se intenta superar dopando el material con átomos donores, como el niobio y el tungsteno, reduciendo la misma cerca de un orden de magnitud (16,39). Por otra parte, el método de procesamiento del BIT cerámico parece también influir en las propiedades conductoras a través del control del crecimiento de los granos tipo placa. De acuerdo con Villegas y col. (36), el procesamiento por vía química y el dopado mejoran los resultados frente a la vía de mezcla de óxidos. Se ha observado en estos materiales que la conductividad se incrementa si el tamaño de placa crece (39,40), y al respecto se ha propuesto una relación exponencial para la conductividad en función de la relación de aspecto (longitud/espesor) de las placas (41).

El mecanismo de conducción en las fases Aurivillius no se entiende aún completamente. El óxido de bismuto Bi_2O_3 cúbico es un conductor iónico de oxígeno; los superconductores de bismuto, muy similares a las fases Aurivillius, son sensibles a la adsorción y desorción de oxígeno (42). El recocido de conductores iónicos en atmósfera de oxígeno reduce su conductividad. En las fases Aurivillius ¿está la conducción iónica determinada por las vacantes de oxígeno?. Shulman ha observado que un recocido de materiales BIT en oxígeno hace crecer la conductividad, y que igual efecto produce el dopado con átomos aceptores; al contrario, el dopado con donores reduce los valores de conducción (39,41). De manera que si la conductividad crece con la presión parcial de oxígeno, entonces los portadores son positivos, pero el mecanismo por el que se crean estos portadores no ha sido definido.

Por otra parte, los FLB poseen valores de constante dieléctrica relativamente bajos, del orden de 10^2 a temperatura ambiente. En el BIT monocristalino se han determinado los siguientes valores: $\epsilon'_a=120$, $\epsilon'_b=205$, $\epsilon'_c=140$, para las 3 direcciones de la celda primitiva (43). En el material cerámico con grano no orientado se ha obtenido $\epsilon'=180$ (44).

En relación con las propiedades ferroeléctricas, varios FLB poseen una temperatura de transición ferroeléctrica - paraeléctrica superior a 500°C , como se puede ver en la Tabla 1.1. Sin embargo, existen pocos datos acerca del valor de la

polarización espontánea de estos materiales, debido a los valores de campo coercitivo relativamente altos y la alta conductividad que dificulta alcanzar la saturación del material. Los pocos datos que existen muestran la gran anisotropía de la polarización espontánea. A temperatura ambiente, para el BIT se ha medido una polarización espontánea en el plano a - b de $\sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, en la dirección perpendicular de $\sim 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo en a - b de $\sim 50 \text{KV}/\text{cm}$ y de $7.8 \text{KV}/\text{cm}$ en la dirección c (13,45).

Se ha postulado (46) que en las fases Aurivillius ferroeléctricas con factor de integración par, la simetría de baja temperatura es ortorrómbica, del grupo espacial $A2_1am$ y que, por lo tanto, poseen polarización espontánea limitada al plano a - b cristalográfico, debido a que está presente el elemento de simetría especular perpendicular a c . En cambio, si m es impar la simetría es ortorrómbica del grupo espacial $B2cb$ y la polarización espontánea tiene, además de la componente mayoritaria en el plano a - b , una componente débil en c . (Figura 1.3).

¿Cuál es el origen de la ferroelectricidad en estos materiales? Las principales investigaciones realizadas al respecto (46-49) se han hecho sobre los compuestos Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ y BIT, que corresponden a valores de m iguales a 1, 2 y 3 respectivamente. Según Newnham y *col.* (46), distorsiones similares ocurren en los 3 materiales, con grandes movimientos rotacionales que acompañan a la polarización a lo largo del eje a (Figura 1.4). Se proponen dos distorsiones principales que dan lugar a la ferroelectricidad en estos materiales. Por una parte, los desplazamientos en dirección a de los cationes en posiciones B respecto a su entorno octaédrico, aportando la mayor contribución a la polarización espontánea al desplazarse $\approx 0.4 \text{ \AA}$ hacia un borde octaédrico. Por otra parte, en la transición ocurre un enlace Bi-O fuerte entre la capa de óxido de bismuto y la perovskita, que hace girar los octaedros y da lugar a desplazamientos antiparalelos perpendiculares al eje polar.

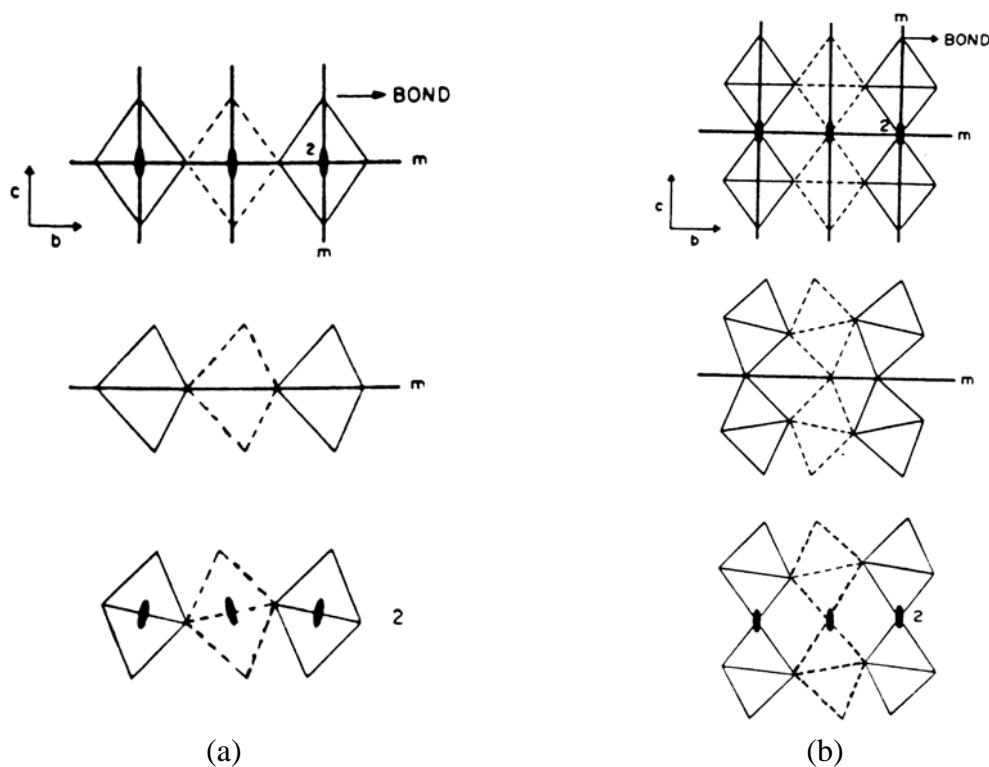


Fig.1.3: Deformaciones estructurales posibles en estructuras Aurivillius. La deformación favorecida es aquella que (a) conserva el elemento de simetría 2, si m es impar; (b) conserva el elemento de simetría m , si m es par. (Ref. 46)

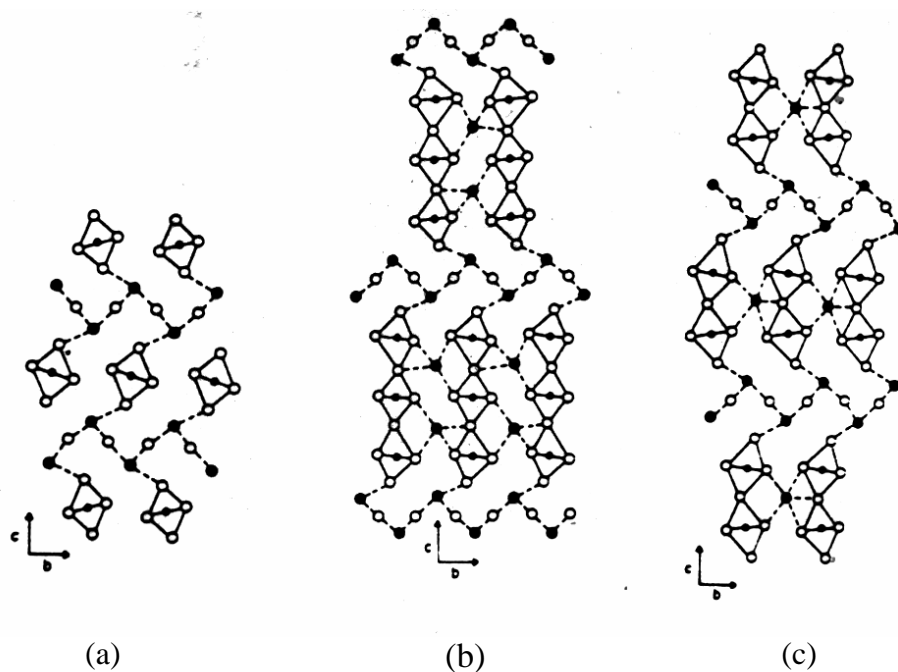


Fig.1.4: Rotaciones de los octaedros de oxígeno en torno al eje a en la transición de FLB. (a-b) m impar, todos giran en el mismo sentido; (c) m par, giran alternando el sentido. (Ref. 46)

Refinamientos estructurales de los compuestos antes mencionados, realizados por Withers y col. (47-49), dan como resultado 3 modos desplazativos mayores presentes en cada compuesto y que por su simetría se denominan así: 1) $F2mm$, 2) $Bmab$ o $Amam$, si el factor de integración es impar o par, respectivamente, y 3) $Bbab$ y $Bbam$ para $m=3$, $Abam$ para $m=2$, $Abam$ y $Bbam$ para $m=1$. El modo 1 sería el origen de la polarización espontánea macroscópica observada a lo largo del eje a , y lo constituyen 3 tipos de desviaciones atómicas respecto a la cadena [001] de cationes bismuto virtualmente estacionaria. Éstas son: 1a) desviación casi rígida en dirección a de la parte B_mO_{3m+1} de las capas perovskita; 1b) desviación en dirección opuesta de los cationes B respecto a los octaedros de oxígeno que les rodean; y 1c) desviación rígida en dirección a de los iones oxígeno dentro de la capa de óxido de bismuto (Figura 1.5a). A diferencia de lo encontrado por Newnham y col. (46), un análisis cuantitativo muestra que la desviación mayor en los tres materiales corresponde al tipo 1a, que origina también la principal contribución a la polarización espontánea, excepto para el compuesto Bi_2WO_6 . Sin embargo, recientemente se ha encontrado que, en el sistema $Bi_5Ti_3Fe_{1-x}Mn_xO_{15}$ con $x=0-1$, el desplazamiento de los iones en el sitio A es mucho menor que aquel de los iones en el sitio B (50).

El modo 2 involucra rotaciones de los octaedros BO_6 en torno a ejes paralelos al eje a y alternadas en sentido, ya sea el factor de integración par o impar. Además, se acompañan de expansiones octaédricas puesto que los átomos de oxígeno se ven forzados a moverse en las direcciones b y c (Figura 1.5b).

El modo 3 consiste en rotaciones de los octaedros alrededor de ejes paralelos a c . Los oxígenos del ecuador de los octaedros se mueven en direcciones $\mathbf{a+b}$ o $\mathbf{a-b}$, lo que origina también una expansión lateral perpendicular a c (Figura 1.5c).

Las propiedades piezoeléctricas de los FLB compiten fuertemente con sus características de conducción eléctrica. La conductividad alta del titanato de bismuto puro, con crecimiento notable al subir la temperatura (25), limita fuertemente su uso como transductor electromecánico. Para polarizar materiales cerámicos de BIT se emplean temperaturas mayores de 200°C , siendo en estas condiciones la conductividad del orden de 10^{-5} S/m. Este aspecto imposibilita una polarización

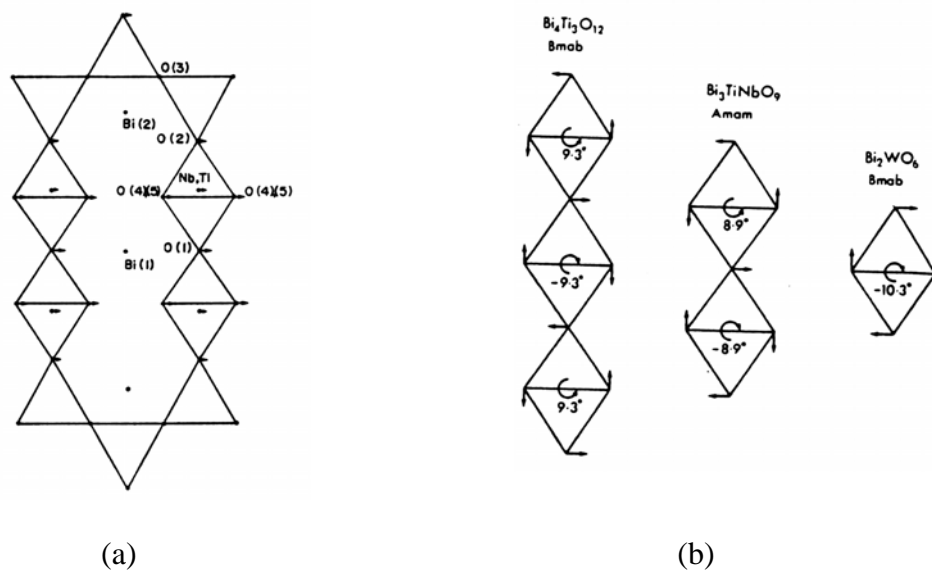


Fig.1.5: (a) Una sección de la estructura patrón proyectada a lo largo del eje b del cristal $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Las flechas muestran la componente $F2mm$ ferroeléctrica de los desplazamientos atómicos. Se muestran solamente átomos entre $c/4$ y $3c/4$. Referencia 47. (b) Esquema de los desplazamientos atómicos asociados con los modos de rotación de los octaedros alrededor del eje a . Las desviaciones de los átomos están exageradas por un factor de 3. Referencia (49).

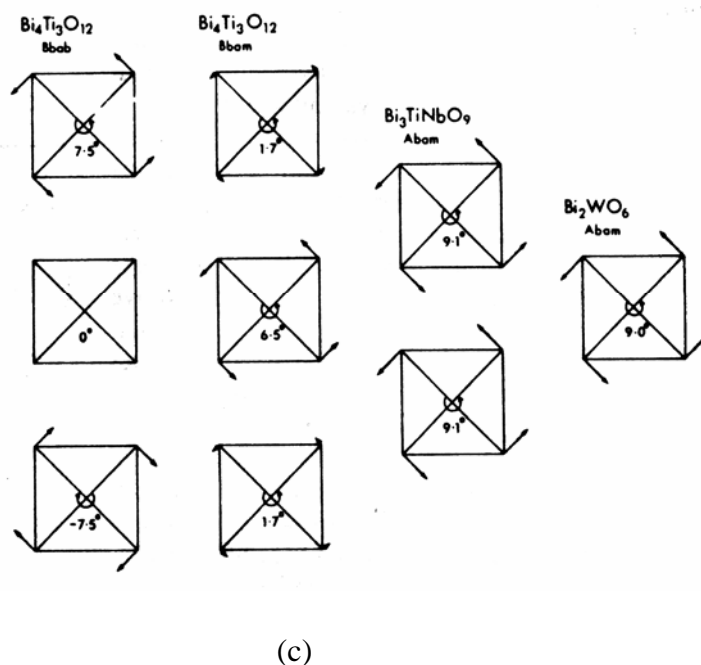


Fig. 1.5c: Esquema de los desplazamientos atómicos asociados con los modos de rotación de los octaedros en torno al eje c . Las desviaciones de los átomos de oxígeno están exageradas por un factor de 3. (Ref. 49)

eficiente. El coeficiente piezoeléctrico transversal d_{33} no excede 6 pC/N (49). La modificación del BIT con niobio o tungsteno en posiciones B, reduce la conductividad de tal manera que se alcanzan valores del coeficiente piezoeléctrico transversal cercanos a 20 pC/N (39,51,52). Subbarao encontró que varios FLB poseen valores del coeficiente d_{33} entre 0 y 25 pC/N (10).

Sin embargo, el BIT otorga una base para obtener materiales piezocerámicos que se caracterizan por tener coeficientes piezoeléctricos altamente estables en amplios intervalos de temperatura y presión (20-600 °C, 0-300 MPa), y por una tasa de envejecimiento relativamente baja (53). Por ejemplo, los materiales cerámicos $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ presentan un factor de calidad mecánico muy elevado (2000 - 7200), tasa de envejecimiento a frecuencia constante baja (30 - 60 ppm/década), coeficiente térmico bajo del factor de acoplamiento k_t (70 ppm/°C), cociente de Poisson σ bajo (0.23 - 0.27) y una anisotropía alta en el factor de acoplamiento (52). Al polarizar el material $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sucede que un campo de 60 kV/cm se soporta tan solo durante 10 minutos pues, con tiempos mayores, la conductividad se incrementa gradualmente (53).

1.4 Propiedades de la transición de fase para-ferroeléctrica

La hipótesis general planteada por Newnham y *col.* (46) acerca de la naturaleza de la transición de fase paraeléctrica – ferroeléctrica en los FLB se basa en los cambios de simetría que ocurren en las transiciones desplazativas, y que son conducidos por un consumo de energía. En general, la simetría de la fase de baja temperatura es un subgrupo de la simetría de alta temperatura, pero hay varios subgrupos y se requieren argumentos de energía para predecir la simetría más probable en la fase ferroeléctrica. Es conocido (54) que algunos cambios de simetría varían también la forma de la celda primitiva, y energéticamente son entonces menos favorables que aquellos que no producen tal variación. En las perovskitas, la inclinación y/o giro de los octaedros de oxígeno es el mecanismo principal que determina la transición de fase (55,56).

De acuerdo con Newnham, en la transición de fase se forma un enlace fuerte en la dirección (100) entre el Bi de esta capa con el oxígeno del vértice de la perovskita, que tiende a deformar la perovskita originando rotaciones de los octaedros en torno al eje a . La rotación está favorecida frente a la deformación porque el consumo de energía es menor. Este argumento, junto a las diferencias estructurales entre compuestos con m par o impar, conducen a que las rotaciones alrededor de a de los octaedros ubicados a lo largo del eje c sean también diferentes: en la transición de fase, si m es par tales octaedros giran alternando el sentido, si m es impar todos giran en el mismo sentido (Figura 1.4). Entonces, los cambios de simetría resultantes en la fase ferroeléctrica dependen también del valor de m . En compuestos con m par se conserva el elemento de simetría especular perpendicular al eje c , y así cristalizan con estructura perteneciente al grupo espacial ortorrómbico $A2_1am$. En compuestos con m impar se conserva el elemento de simetría rotacional de orden 2 en torno al eje a , y por lo tanto cristalizan con simetría del grupo espacial ortorrómbico $B2cb$. En el BIT la simetría disminuye aún más, al subgrupo Pc de $B2cb$ que posee simetría monoclinica. La reorientación del par libre de electrones del bismuto puede explicar esta desviación monoclinica (30).

Por otra parte, los modos desplazativos propuestos por Withers *y col.* (47-49) que se indicaron anteriormente, proporcionan resultados algo diferentes a los descritos por Newnham acerca de las desviaciones desplazativas en la fase ferroeléctrica de estos materiales. Interesa resaltar aquí que el modo 2 consiste en rotaciones de los octaedros O_6 alrededor del eje a alternadas en sentido, sea m par o impar.

Sin embargo, en cualquier caso, es importante observar que los octaedros que limitan con la capa de óxido de bismuto, giran alrededor del eje a en sentidos opuestos si m es par, y en el mismo sentido si m es impar.

El modo desplazativo 3 (Figura 1.5c) es tal que para m impar, la desviación $Bbab$ mantiene fijo el octaedro BO_6 central, y hace que los exteriores giren en torno a c en sentidos opuestos. De acuerdo con esto, el único octaedro del Bi_2WO_6 no giraría. Para permitir el giro en estas fases es necesario disminuir la simetría desde el grupo

B2cb. En el caso del BIT esta reducción conduce al subgrupo B1a1 a través del modo $Bbam$, que permite la rotación de todos los octaedros en torno al eje c en el mismo sentido. En el Bi_2WO_6 la disminución tiene el aporte mayor del modo $Abam$ que da lugar a una simetría $P2_1ab$. Por el contrario, si m es par, el plano especular perpendicular a c del modo $Abam$ promueve que la rotación de los octaedros en torno a c sea en el mismo sentido y no se requiere entonces disminuir la simetría.

Además, parece ser (46) que en los compuestos FLB con m par la transición de fase para – ferroeléctrica es de segundo orden, con una segunda transición de primer orden a temperatura inferior y con fuerte histéresis térmica. Si m es impar la transición para – ferroeléctrica es de primer orden.

Sobre comportamiento relaxor en los FLB hay pocos resultados. Como se sabe, el comportamiento ferroeléctrico relaxor se caracteriza, entre otros aspectos, por presentar un rango de transición ferro-paraeléctrica junto a una dispersión con la frecuencia de la respuesta dieléctrica frente a la temperatura: el máximo de constante dieléctrica se desplaza a temperaturas mayores y se reduce al incrementar la frecuencia. Varias perovskitas complejas del tipo $A(\text{B}_x'\text{B}_{1-x}'')\text{O}_3$ presentan propiedades relaxoras, entre ellas, el ferroeléctrico relaxor típico es el $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, conocido como PMN. Usualmente, este comportamiento se explica por la heterogeneidad local de composición del material, es decir, por una estructura parcialmente desordenada en los sitios B de la perovskita, y a escala nanométrica (57). En ciertos FLB, esta propiedad se presenta con mayor claridad, al parecer, cuando las posiciones A están ocupadas por diferentes cationes con radios iónicos no similares, así por ejemplo, se observa en la composición $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (58) y no aparece en el compuesto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (27); ambas composiciones tienen factor de integración igual a 4, pero el radio iónico del bismuto es menor al del bario y es comparable con el radio iónico del estroncio.

CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Procesamiento de las muestras cerámicas

Los materiales de partida utilizados para preparar los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (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) 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 3 horas, usando isopropanol como medio líquido. Tras el secado y tamizado, la mezcla se calcinó en aire a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$. Posteriormente el polvo cerámico sintetizado se molió en molino de atricción con bolas de circonia durante 3 horas en isopropanol, se secó y tamizó (16).

La preparación de los compuestos $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBIT) y $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (B2BIT) se realizó a partir de los mismos óxidos TiO_2 , Bi_2O_3 y de BaTiO_3 preparado en el ICV-CSIC (59). Puesto que la preparación de estos compuestos tuvo por finalidad verificar el comportamiento ferroeléctrico relaxor que se encontró en los materiales P2BIT y P3BIT (ver apartado 4.1), fue necesario calcinarlos de manera que se obtengan polvos en condiciones semejantes a las de los polvos calcinados P2BIT y P3BIT, esto es, con formación incompleta de la fase (ver apartado 3.1). La mezcla BBIT se calcinó a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ y la mezcla B2BIT a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$, es decir, se requiere mucha más energía para sintetizar la fase B2BIT comparada con el resto de los compuestos estudiados.

Para obtener materiales cerámicos sin orientación de grano (no texturados), los polvos calcinados se prensaron isostáticamente a 200 MPa y los compactos resultantes se sinterizaron a diferentes temperaturas durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min. En el caso de los materiales BBIT y B2BIT, éstos se sinterizaron a 1100°C/2h y 1125°C/2h, respectivamente. A este procedimiento se le denomina en adelante *sinterización convencional*.

Para obtener materiales cerámicos con grano orientado (texturados) se utilizó el método de *forjado en caliente*, que consiste en aplicar presión uniaxial en cierta etapa de la sinterización permitiendo la deformación de la muestra. El grado de orientación de las placas depende de la presión aplicada, del tiempo durante el cual ésta se mantiene y de la temperatura a la que se ejerce. El criterio utilizado para definir estos parámetros fue el de obtener textura y densidad máximas en cada caso. En investigaciones de Kimura y col. realizadas para el BIT cerámico (60), en las que la presión se aplica a la temperatura máxima de sinterización, se observa lo siguiente:

- a) La densidad es máxima si la sinterización se realiza en las condiciones de ~925°C /30 min. para una presión fija; por otra parte, si la presión se mantiene durante tiempos mayores, la densidad tiende a ser máxima cuando se ejercen ~10 MPa.
- b) El grado de orientación, que resulta ser proporcional a la deformación radial de la muestra, es máxima en el centro de la misma, crece con la presión aplicada y con la temperatura a partir de ~900°C, se incrementa fuertemente durante los primeros momentos de presión y tiende a saturarse al cabo de 60 minutos.

De manera que primeramente se conformaron discos con el correspondiente polvo calcinado mediante prensado uniaxial a 80 MPa. Cada disco se sinterizó bajo presión uniaxial de 10 MPa aplicada durante 45 minutos a la temperatura máxima de sinterización que fue la siguiente: 925°C para las composiciones BIT y PBIT, 975°C para los compuestos P2BIT y P3BIT. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 5°C/min. La disposición experimental se representa en la Figura

2.1: consiste en un horno diseñado en el ICV-CSIC, que posee 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 (61).

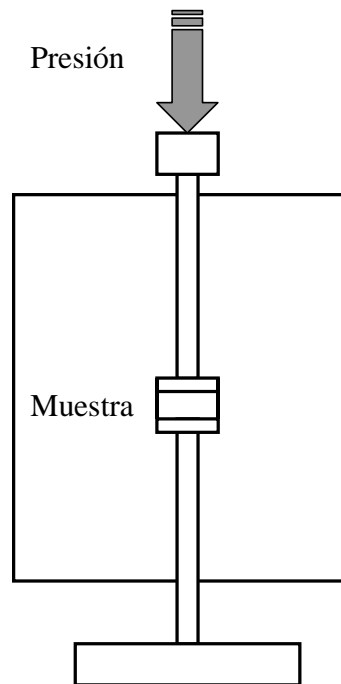


Fig. 2.1: Esquema del horno utilizado para sinterizar materiales cerámicos con grano orientado

2.2 Caracterización estructural

Se procedió a analizar la estructura cristalina y las fases presentes de los polvos sintetizados y de las muestras sinterizadas a través de Difracción de Rayos X (DRX, Siemens D5000, radiación CuK_{α}), utilizando polvo de silicio metálico como patrón de calibración interno, concretamente con el pico de posición $2\theta=28.45^{\circ}$ del silicio. El análisis de la estructura y el cálculo de los parámetros de red se realizó a partir de los difractogramas de DRX, mediante un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

El grado de orientación de las placas en las muestras texturadas se calcula a partir de los difractogramas de DRX usando el factor de Lotgering para los planos (00l), cuya fórmula es (60):

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

donde

$$p = \sum I(00l) / \sum I(hkl) \quad [2]$$

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.

2.3 Caracterización microestructural

La microestructura se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, Carl Zeiss DSM-950). Las muestras no texturadas fueron previamente pulidas y atacadas químicamente con una solución de ácido clorhídrico; en cambio, en las muestras con orientación de grano se observó directamente la fractura fresca en los planos paralelos a la dirección en la que se aplica la presión. La relación de aspecto –longitud / espesor- de los granos tipo placa se determinó utilizando un analizador de imagen (Imagist Princeton Gamma-Tech), midiendo al menos 300 granos; la incertidumbre correspondiente fue calculada a partir de las desviaciones estándar de las medidas de longitud y espesor.

La densidad de las muestras se determinó por el método de Arquímedes en agua destilada.

2.4 Medidas eléctricas

Las propiedades eléctricas se determinaron en muestras plano-paralelas, empleando un analizador de impedancias HP4192A controlado por un ordenador. Este analizador permite un barrido de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con una resolución de 1 mHz (62). El voltaje de señal aplicado fue de 1 V. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conductores exteriores y conectándolos al terminal de tierra del impedancímetro. Las muestras fueron electrodadas con pasta de Ag 70% y Pd 30%, curada a 700°C/1h. Todas las medidas con campo variable se realizaron usando un circuito equivalente RC en paralelo. El analizador de impedancias proporciona los valores de capacidad, C , y conductancia, G , para la frecuencia, f , del campo aplicado.

Como es conocido (63), la constante dieléctrica es función de la frecuencia del campo y conviene definirla como una magnitud compleja, $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Para un capacitor plano-paralelo con área A de los electrodos y distancia d entre ellos, la parte real ε' y las pérdidas dieléctricas $\tan\delta$ se calculan con las siguientes relaciones:

$$\varepsilon' = C(\omega)/C_0, \quad [3]$$

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' = G(\omega)/\omega C(\omega), \quad [4]$$

donde $\omega = 2\pi f$ y $C_0 = \varepsilon_0(A/d)$. Las frecuencias de barrido empleadas en estas medidas fueron 1, 10, 100 y 1000 KHz. El error en los valores determinados de la constante dieléctrica es inferior al 3%, y en el de la tangente de pérdidas es menor que 0.5%.

Por otra parte, la conductividad compleja $\sigma^*(\omega)$ está definida por (63):

$$\sigma^*(\omega) = i\varepsilon_0\omega\varepsilon^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega), \quad [5]$$

en donde la parte real $\sigma'(\omega)=\varepsilon_0\omega\varepsilon''$ corresponde a la conductividad resultante del movimiento de cargas libres que puede medirse en corriente directa; en cambio, la parte imaginaria $\sigma''(\omega)=\varepsilon_0\omega\varepsilon'$ está determinada por la corriente de desplazamiento en campo alterno.

El cálculo de la conductividad en campo alterno (ca) se ha realizado con el método de impedancia compleja. La impedancia, físicamente, se define como el cociente entre el voltaje aplicado a un circuito y la intensidad de corriente generada. Dado el desfase que existe entre estas dos magnitudes, conviene expresarla como cantidad compleja (63):

$$Z^*(\omega)=Z'(\omega)+iZ''(\omega)=(1/G)+i(1/\omega C). \quad [6]$$

Para un circuito ideal RC paralelo con un único tiempo de relajación $\tau=RC$, las partes real Z' e imaginaria Z'' de la impedancia están determinadas por las ecuaciones:

$$Z'(f) = G / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2] \quad [7]$$

$$Z''(f) = 2\pi f C / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2]. \quad [8]$$

En este caso, el lugar geométrico de la representación en el plano complejo de la impedancia, es decir, Z'' frente a Z' para cada frecuencia f , es una semicircunferencia centrada en el eje real, y cuya intersección con éste es inversamente proporcional a la conductividad ca de la muestra (Figura 2.2).

En materiales no ideales se produce una distribución de tiempos de relajación y entonces el arco de circunferencia aparece achatado y/o su centro se localiza bajo el eje real. En los materiales cerámicos dieléctricos, donde hay más de una fase (grano y borde de grano, por ejemplo), se observan arcos sucesivos o solapados (Figura 2.3), dependiendo del grado de diferencia microestructural entre las fases y de la homogeneidad de cada una de ellas. Así, un material dieléctrico puede

asimilarse a un circuito RC paralelo o a varios circuitos RC paralelo ubicados en serie. El método de impedancia compleja descrito en varios artículos (64-66), consiste en representar la impedancia en el plano complejo, ajustar matemáticamente con una semicircunferencia los arcos que aparecen en la representación, y calcular la conductividad a partir de la intersección de la semicircunferencia con el eje real. Si los resultados de medida corresponden a una distribución de tiempos de relajación para una fase dada, entonces los cálculos posibles proporcionan valores promedio de conductividad σ para dicha fase. El solapamiento de arcos es la principal fuente de error en el cálculo de la conductividad por este método, influye en mayor grado sobre el arco menos definido, y en ocasiones no permite calcular con un error aceptable, la conductividad que corresponde al interior de grano.

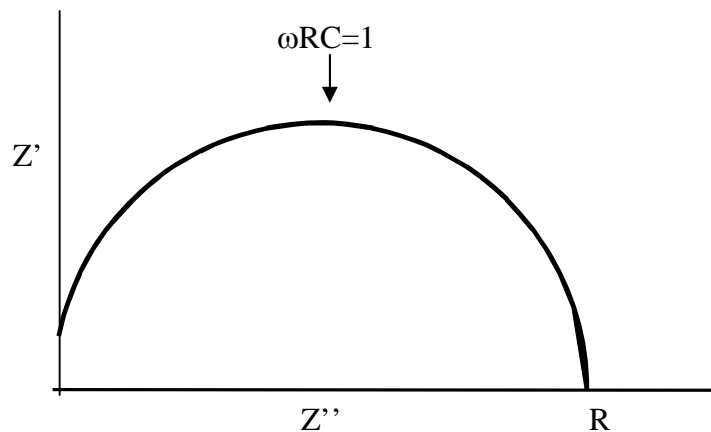


Fig. 2.2: Diagrama Cole-Cole de un dieléctrico ideal

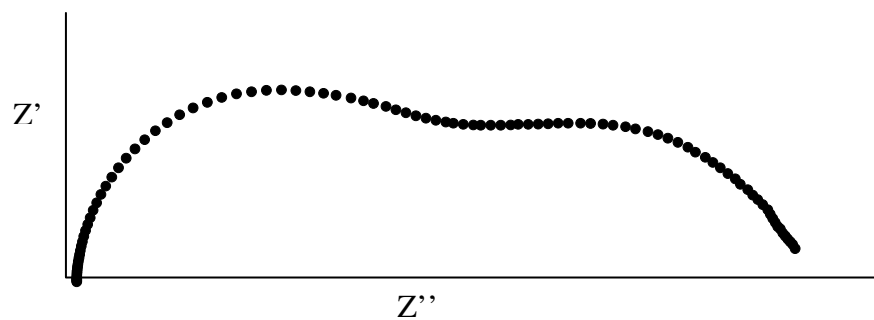


Fig. 2.3: Diagrama Cole-Cole para un dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación.

Para temperaturas determinadas, se han obtenido los valores de conductividad del borde de grano e interior de grano de los materiales estudiados. Al representar el logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura, usualmente los datos se ajustan a una recta, y así a un modelo de semiconducción expresado por

$$\sigma \propto \exp(-E_a/kT), \quad [9]$$

de donde es posible obtener el valor de la energía de activación E_a del proceso involucrado. En el caso más desfavorable, el error en el cálculo de E_a está en torno al 10% para los materiales estudiados.

El método es aplicable en un intervalo de temperatura en el que es posible obtener un arco al menos parcial en las medidas experimentales. Para el análisis de conductividad ca, las frecuencias utilizadas estuvieron en el intervalo entre 100 Hz y 10 MHz.

La determinación de la conductividad en corriente continua, (cc) se realizó con el método experimental de dos puntas, aplicando una diferencia de potencial entre 5 y 10 voltios y midiendo la corriente continua que circula por la muestra. Se han utilizado el generador de funciones HP33120A y los multímetros HP3478A y HP34401A.

En todas las medidas realizadas a diferentes temperaturas, se utilizó un portamuestras con electrodos de platino ubicado en un horno tubular apantallado exteriormente (62). El termopar utilizado es de aleación Chromel-Alumel, colocado a una distancia menor de 6 mm de la muestra. La calibración del sistema se realizó con dos termopares localizados en el sitio de la muestra y en el sitio fijo de medida, calentando y enfriando el horno.

El control automático de medidas con temperatura variable de las magnitudes dieléctricas y de conducción se realizó mediante programas desarrollados en el Departamento de Electrocerámica – ICV (CSIC).

En todos los casos para las muestras texturadas se procedió de la siguiente manera: de un mismo disco sinterizado se obtuvieron dos muestras: a una de ellas se le aplicó el campo eléctrico en la dirección paralela a la presión de texturación, *campo paralelo*, y a la otra en la dirección perpendicular a la misma, *campo normal*. De esta manera se obtienen las propiedades eléctricas promedio del eje *c* y del plano *a-b* cristalográficos, respectivamente (Figura 2.4).

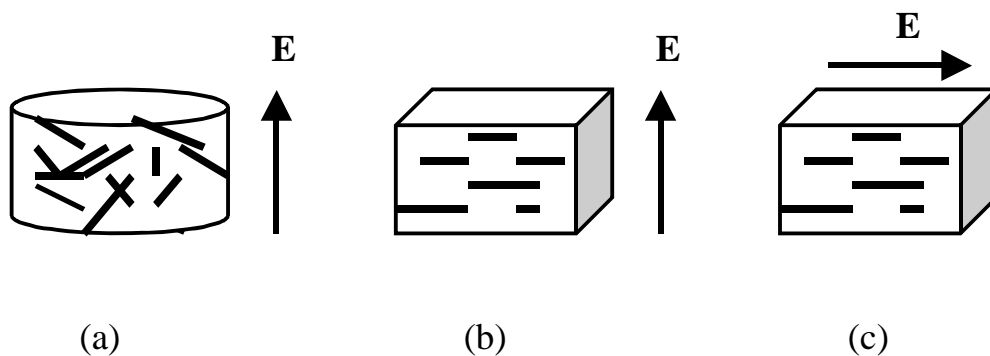


Fig. 2.4: Geometrías utilizadas para medidas eléctricas. (a) Muestra sin grano orientado. (b) Muestra con placas orientadas, el campo eléctrico se aplica paralelamente al eje *c* cristalográfico. (c) Muestra con placas orientadas, el campo eléctrico se aplica paralelamente al plano *a-b* cristalográfico.

2.5 Medidas ferroeléctricas

Las propiedades ferroeléctricas se determinaron a partir de las medidas de los ciclos de histéresis eléctrica de las diferentes muestras. El equipo experimental utilizado es el RT6000HVS (Radiant Technologies) en la configuración de alto voltaje y con la aplicación de un campo eléctrico en forma de pulsos. Debido a la limitación de la fuente de alto voltaje utilizada (máximo 4 kV), fue necesario utilizar muestras con espesores entre 200 y 400 μm , lo que a su vez imposibilitó el uso del electrodo de Ag-Pd por el riesgo de difusión durante su sinterización a alta temperatura. Se utilizó entonces pasta de plata de secado a baja temperatura, curada durante 30 minutos a 120°C. Las muestras se sumergieron en aceite de silicona para prevenir descargas entre los electrodos durante la medida.

2.6 Medidas piezoeléctricas

Se ha estudiado el comportamiento piezoeléctrico de los materiales cerámicos relaxores P2BIT y P3BIT, sin grano orientado, en función de la temperatura. Las medidas piezoeléctricas se realizaron mediante el método de resonancia y antirresonancia eléctrica (67-69), utilizando el analizador de impedancia y ganancia de fase HP4192A. A la frecuencia de resonancia f_r del material piezoeléctrico la impedancia es máxima, en cambio, a la de antirresonancia f_a la impedancia es mínima. Se ha medido directamente la impedancia compleja de la muestra para diferentes intervalos de frecuencias. Todas las medidas se realizaron sobre muestras conformadas en forma de discos, con un diámetro mucho mayor que el espesor. En las medidas a diferentes temperaturas, se utilizó un portamuestras similar al que se describe en el apartado 2.4, manteniendo la muestra libre de tensiones mecánicas.

La caracterización piezoeléctrica de campo inducido (sobre muestras no polarizadas) se realizó con el montaje experimental de la caracterización dieléctrica. Para proteger el impedancímetro de una posible ruptura dieléctrica de la muestra, se utilizó un circuito de bloqueo de descargas (70) que aparece en la Figura 2.5. El campo eléctrico constante se aplicó mediante una fuente KEPCO BOP 1000M, que proporciona una salida máxima de 1 kV, siendo ésta muy estable.

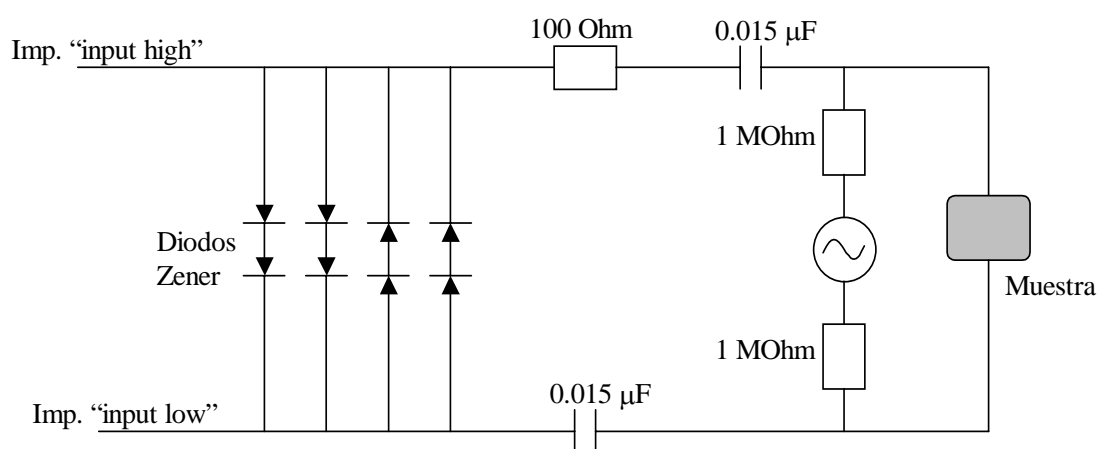


Fig. 2.5: Circuito de bloqueo de descargas utilizado en las medidas de piezoelectricidad inducida.

Los parámetros piezoeléctricos calculados son: la constante de frecuencia N_p , los factores de acoplamiento electromecánico k_p (planar), k_t (en espesor) y k_{31} ; los coeficientes piezoeléctricos d_{31} , d_{33} , g_{31} , g_{33} ; y el factor de calidad mecánico Q_m .

Como es conocido (67,68), la constante de frecuencia es el producto de la frecuencia de resonancia por el diámetro de la muestra; los factores de acoplamiento dan la eficiencia de conversión de energía mecánica \leftrightarrow eléctrica; los coeficientes piezoeléctricos d_{ij} cuantifican la capacidad del material a deformarse cuando soporta un campo eléctrico (o de generar una carga cuando es sometido a una tensión mecánica), y los coeficientes g_{ij} cuantifican el mismo fenómeno a través del vector desplazamiento eléctrico. Concretamente, se definen a través de las siguientes derivadas parciales: $d = (\partial D / \partial X)_{E,T} = (\partial s / \partial E)_{X,T}$, y $g = -(\partial E / \partial X)_{D,T} = (\partial s / \partial D)_{X,T}$, donde D representa el desplazamiento eléctrico; X , la tensión mecánica; s , la deformación; E , el campo eléctrico y T representa la temperatura.

CAPÍTULO 3

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1. SÍNTESIS Y DENSIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1.1 Caracterización de los polvos calcinados

Los valores de tamaño de partícula, T , y superficie específica, S_e , de los polvos calcinados BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT se recogen en la Tabla 3.1. A partir del valor de superficie específica, el tamaño de partícula se calcula por la expresión (71): $T_{BET} = 6/(\rho \cdot S_e)$, donde ρ es la densidad del compuesto. Los valores obtenidos por el método Coulter de dispersión de luz corresponden a un 50% de volumen de polvo, y son ligeramente mayores debido a la aglomeración de los polvos calcinados. Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que las partículas de los compuestos con plomo, no son esféricas y forman aglomerados de mayor tamaño y, en particular, los de P2BIT y P3BIT son muy similares. En el polvo de BIT puede observarse la tendencia a formar placas. (Figura 3.1).

TABLA 3.1: Características de los polvos calcinados

	$T_{MEB}(\pm 0.04\mu\text{m})$	$T_{Coul}(\pm 0.05\mu\text{m})$	$T_{BET}(\pm 0.03\mu\text{m})$	$S_e(\pm 0.1\text{m}^2/\text{g})$
BIT	0.4	0.4	0.4	2.0
PBIT	0.3	0.5	0.3	2.2
P2BIT	0.2	0.4	0.4	2.0
P3BIT	0.2	0.4	0.3	2.5

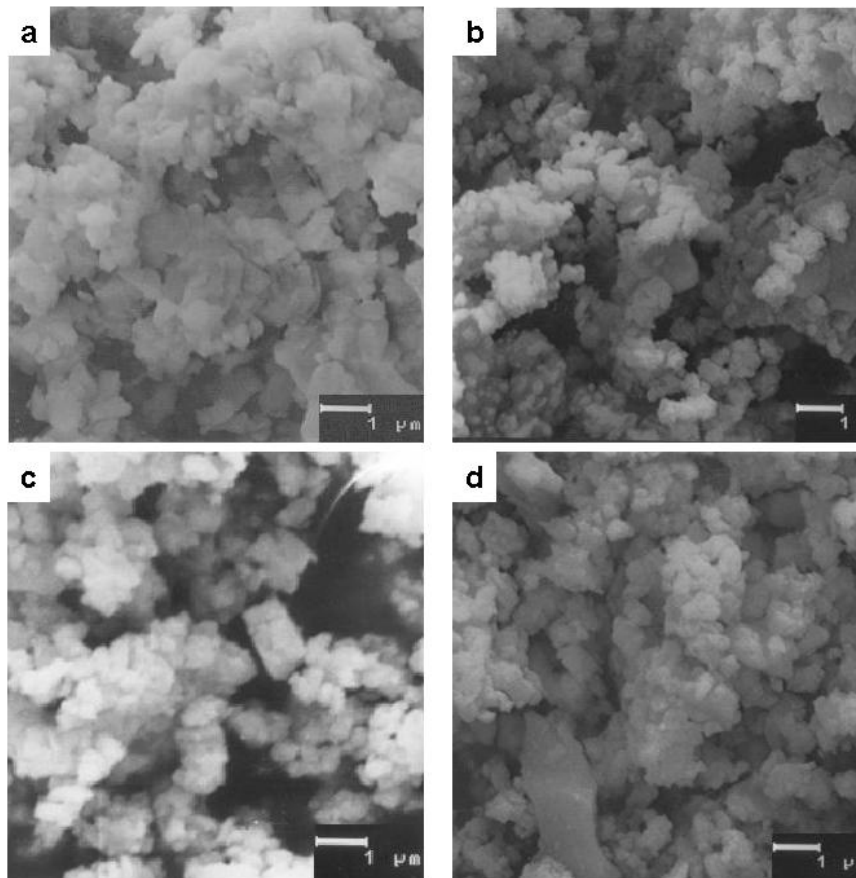


Fig. 3.1: Micrografía de los polvos cerámicos (a) BIT, (b) PBIT, (c) P2BIT, (d) P3BIT.

En general, no existen diferencias significativas en el tamaño de partícula de los polvos estudiados. Las pérdidas por calcinación fueron menores al 0.5% en todos los casos.

Los diagramas de DRX de los polvos calcinados a 800°C/2h se muestran en la Figura 3.2. Se observa que para las condiciones de calcinación empleadas, la reacción de formación de los compuestos BIT y PBIT no es completa, apareciendo una fase secundaria identificada como $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (JCPDS #34-97). En el caso del P2BIT, la formación de este compuesto es minoritaria, apareciendo las siguientes fases intermedias: BIT (JCPDS #35-795), PBIT (JCPDS #43-972), PbTiO_3 (JCPDS #6-452), PbTi_3O_7 (JCPDS #45-533) y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. La presencia simultánea de BIT, PBIT y P2BIT se deduce 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 secundarias: P2BIT, PBIT, PbTiO_3 , PbTi_3O_7 , Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Del estudio de los diagramas de DRX se concluye que la cantidad de fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, que aparece en todos los casos, disminuye a medida que se incrementa el contenido de PT. De la misma manera, puede concluirse que la reacción de formación de los compuestos estudiados se dificulta a medida que aumenta el contenido de $(\text{PbO}+\text{TiO}_2)$.

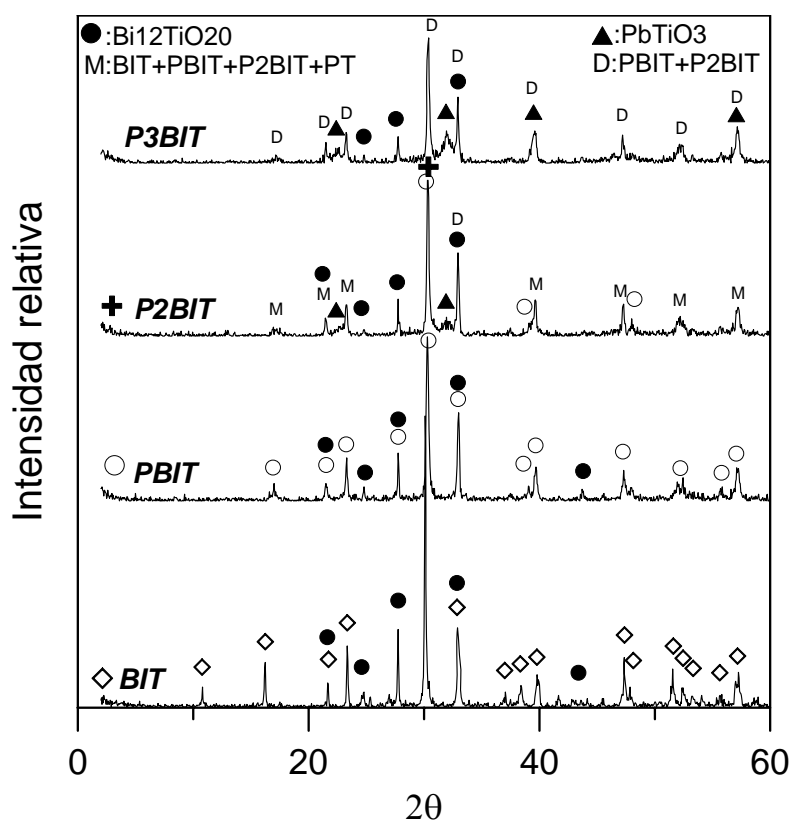


Fig. 3.2: DRX de los polvos cerámicos calcinados correspondientes a las composiciones BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT.

En la síntesis del BIT a partir de Bi_2O_3 y TiO_2 (79.54%wt y 20.46%wt) aparecen principalmente las fases $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (72), probablemente originadas por inhomogeneidades locales en la mezcla de óxidos de partida o bien por tratarse de fases intermedias en la reacción de formación del BIT. Los resultados confirman que la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ está presente en todos los casos. En presencia de óxido de plomo y exceso de TiO_2 , la formación de titanato de plomo y de fases Aurivillius con $m > 3$, reduce la formación de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Sin embargo, el compuesto P2BIT se forma minoritariamente y el P3BIT no se forma. La reacción entre las fases de titanato de

plomo, que se forma rápidamente, y titanato de bismuto, requiere temperaturas más elevadas puesto que debe descomponerse el titanato de plomo, que es muy estable.

La composición BBIT se calcinó a $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ y en los difractogramas de DRX no se detectó la formación de fases secundarias (Figura 3.3a). Con el objeto de alcanzar un grado de síntesis de B2BIT y B3BIT semejante a aquel de los compuestos P2BIT y P3BIT, respectivamente, y confrontar luego sus propiedades dieléctricas, diferentes pruebas de síntesis se realizaron para la serie de compuestos que incluyen titanato de bario. Finalmente, las composiciones B2BIT y B3BIT se calcinaron a 1100°C durante doce horas. El B2BIT no se formó completamente, y en pequeña cantidad se observó la presencia de titanato de bario (Figura 3.3b). El B3BIT no se formó, en el polvo calcinado se detectó la presencia de BT junto a una mezcla de fases BBIT y B2BIT.

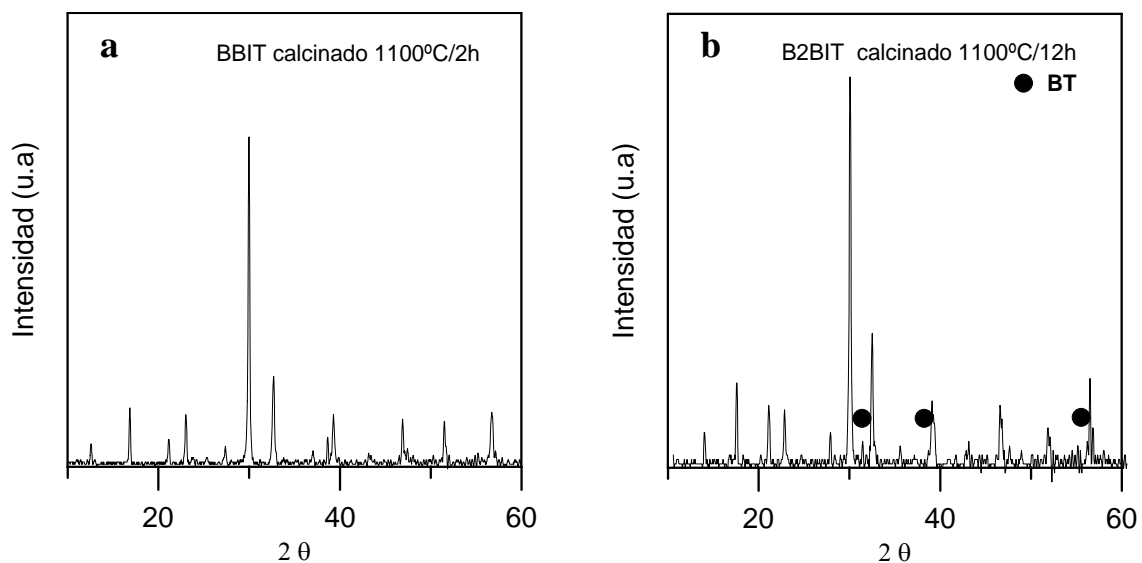


Fig. 3.3: DRX de los polvos calcinados de (a) BBIT y (b) B2BIT

3.1.2 Sinterización

La Figura 3.4 presenta las curvas de densificación y de pérdida de peso en función de la temperatura de sinterización de los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT sinterizados convencionalmente. El tiempo de sinterización fue de dos horas

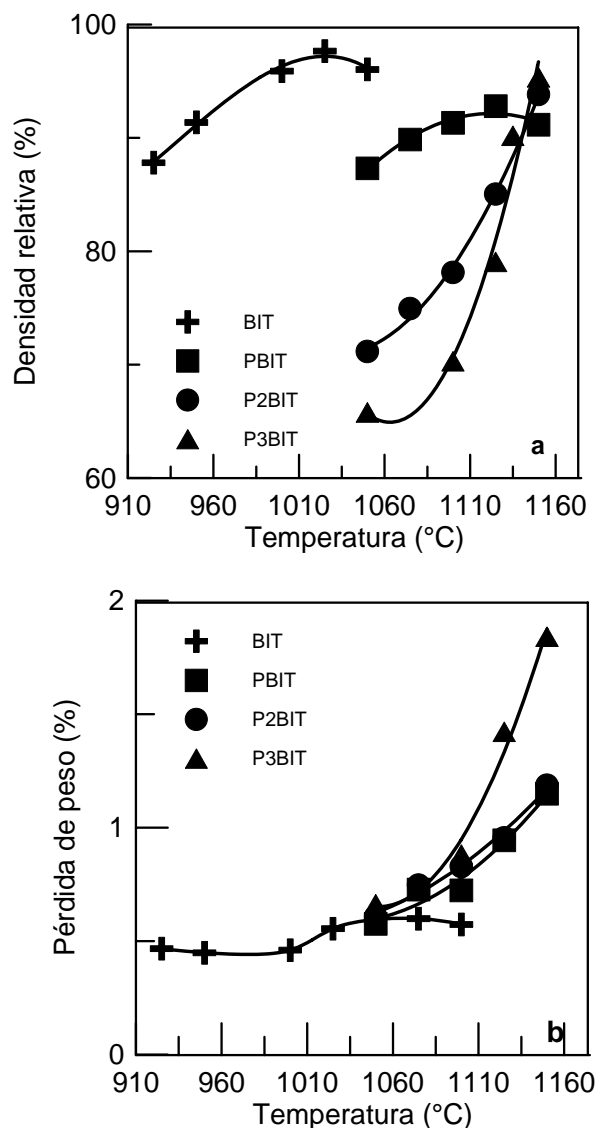


Fig. 3.4: (a) Densificación y (b) pérdidas de peso frente a la temperatura de sinterización. Tiempo de sinterización a la temperatura máxima, 2h.

en todos los casos. Se aprecian los comportamientos diferenciados en las curvas de densificación frente a temperatura de tratamiento. Por un lado, BIT y PBIT densifican en un margen relativamente amplio de temperatura, con una disminución de la densificación y aumento de la temperatura para mayor contenido en PT. Por otro lado, P2BIT y P3BIT alcanzan alta densificación tan solo a temperaturas cercanas al punto de fusión de estos compuestos. Mediante microscopía de calefacción (Figuras 3.5 y 3.6) se observó que la fusión de los compuestos P2BIT y P3BIT ocurre a $(1140 \pm 5)^\circ\text{C}$, valor algo menor al observado en los tratamientos de

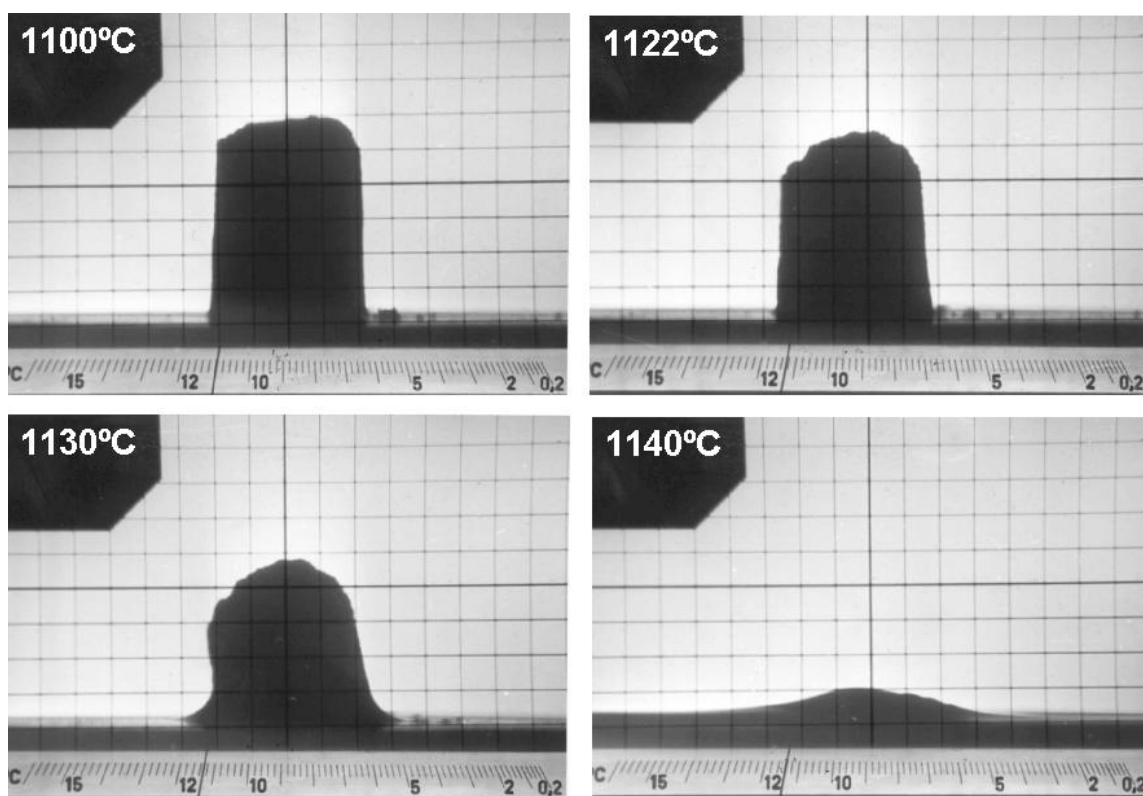


Fig. 3.5: Microscopía de calefacción del compuesto P2BIT

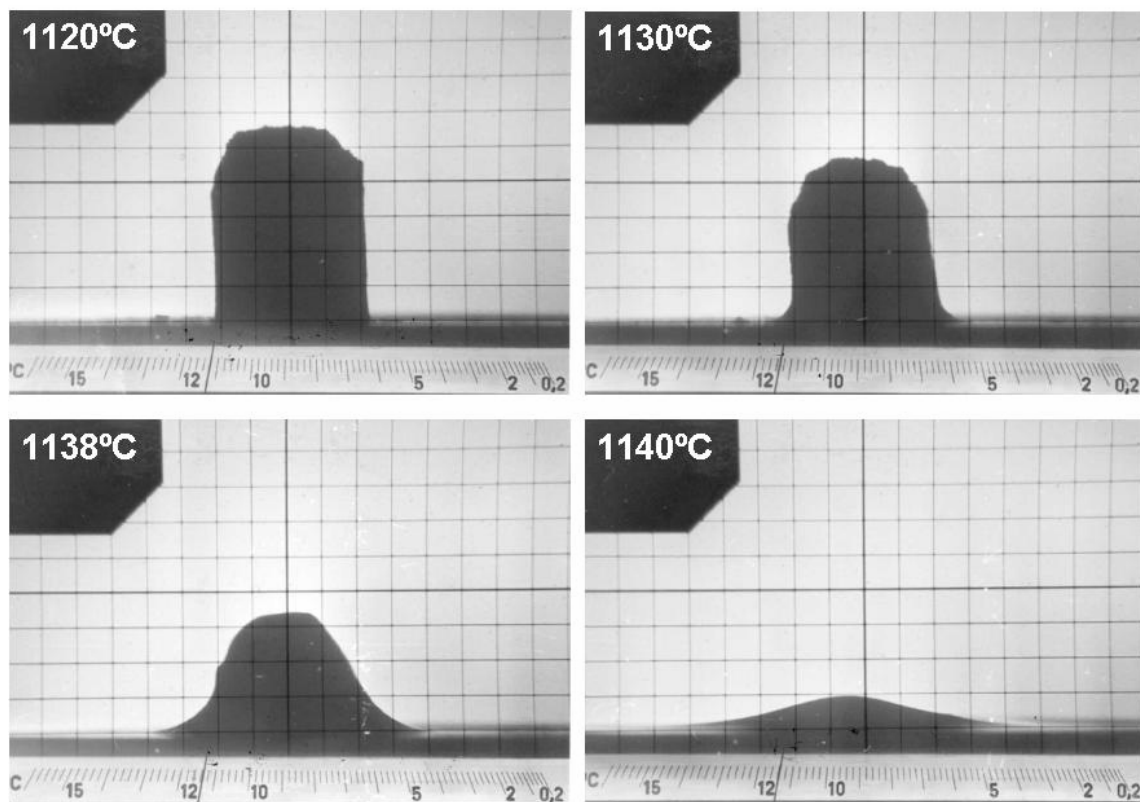


Fig. 3.6: Microscopía de calefacción del compuesto P3BIT

sinterización, que fue de 1160°C, y posiblemente la diferencia se debe a que la base de alúmina del experimento de microscopía, cataliza una reacción que reduce la temperatura de fusión. Los resultados obtenidos para el BIT son similares a los referidos en la bibliografía (16): en comparación con los otros compuestos con mayor contenido de PT, empieza a densificar a temperaturas menores, cercanas a 950°C, y posee los valores de densidad más elevados. 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, a diferencia del P2BIT y P3BIT donde se da un proceso de reacción - sinterización, para el BIT y el PBIT existe un intervalo de temperatura en el cual el material densifica. Las densidades relativas máximas alcanzadas son: 96% para el BIT (a 1025°C), 93% para el PBIT (a 1125°C), 94% para el P2BIT (a 1150°C) y 95% para el P3BIT (a 1150°C). Las pérdidas de peso en la sinterización crecen con la temperatura de tratamiento y con el contenido de titanato de plomo; en los compuestos P2BIT y P3BIT son relativamente grandes ($\sim 2\%$) a la temperatura de densificación máxima, pero no se corresponden a volatilizaciones 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, puesto que los compuestos funden congruentemente como se aprecia en las Figuras 3.5 y 3.6.

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 orientación fueron 96% para el BIT y el PBIT (sinterizados a 925°C/45 min.) y 93% para el P2BIT y el P3BIT (sinterizados a 975°C/15 min). No se ha observado difusión del material en los soportes de alúmina utilizados.

La variación del contenido en PT de los materiales preparados modifica notablemente su proceso de sinterización. Se observa que al aumentar el contenido en PT 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 sinterización y dentro de los límites de la técnica, la formación de los compuestos es prácticamente completa (Figura 3.7).

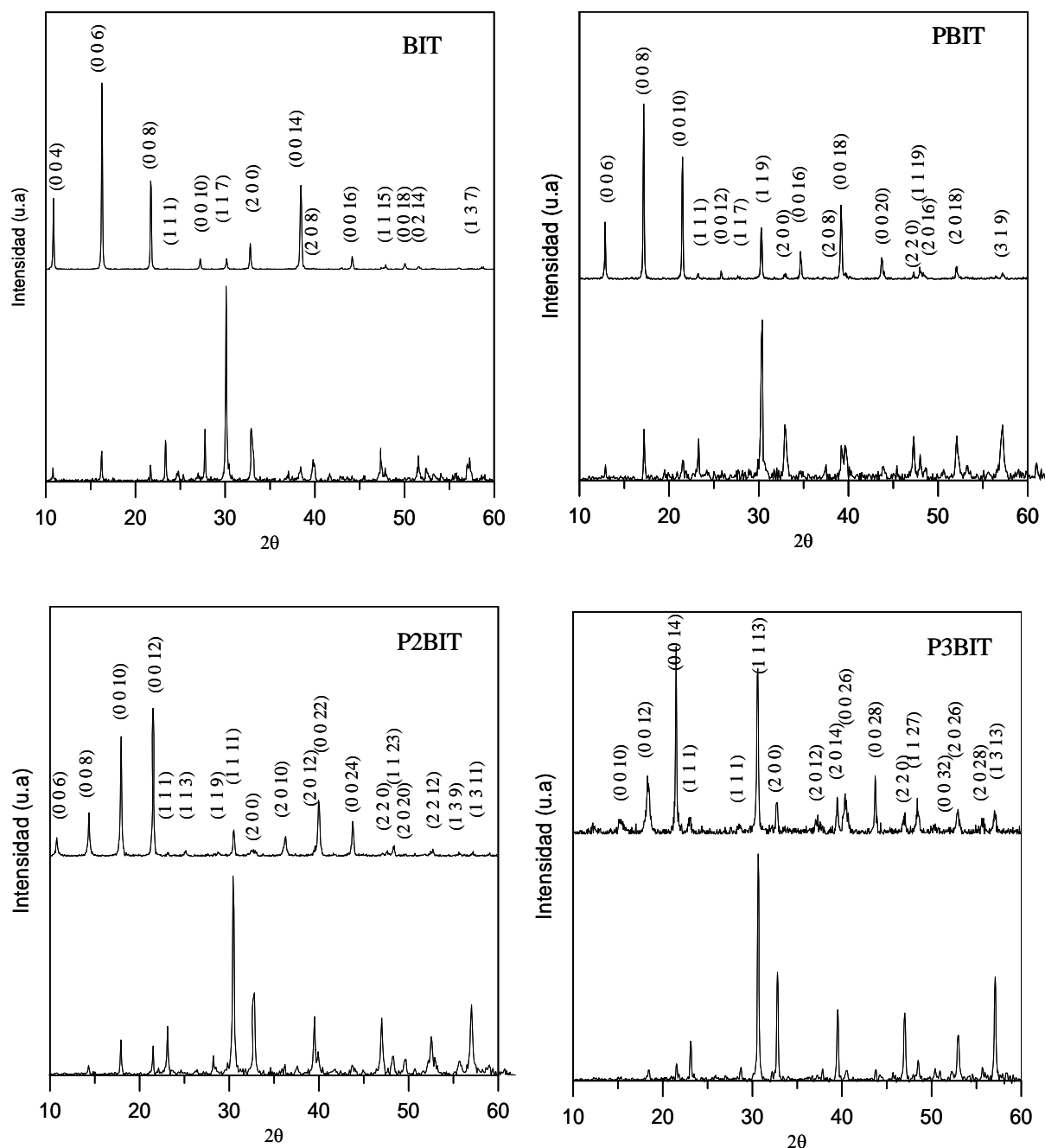


Fig. 3.7: Patrones de DRX del material sinterizado y molido (difractograma inferior) y del material con texturación máxima (difractograma superior), para cada compuesto.

La sinterización de los compuestos BBIT y B2BIT se realizó en las condiciones de 1100°C/2h y 1125°C/2h, respectivamente, alcanzando valores de densificación de 92 y 95% de la densidad teórica. No ha sido posible sintetizar el compuesto B3BIT pese a tratar el polvo respectivo a temperaturas próximas a la de fusión, observada a ~1150°C, y por largos períodos de tiempo. Este resultado confirma lo encontrado por Ismailzade acerca de la dificultad de formar compuestos laminares con bario y con factor de integración mayor que cinco (19).

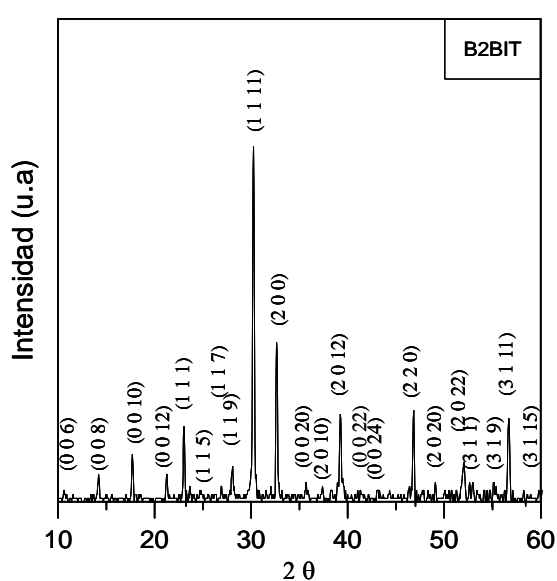


Fig. 3.8: Difractograma de RX del compuesto B2BIT, sinterizado y molido

Para la composición B2BIT tuvo lugar una sinterización reactiva, formándose completamente la fase. La Figura 3.8 muestra el difractograma de rayos X de este material. No se tiene información del patrón de difracción de rayos X de este compuesto, excepto la publicada por B. Aurivillius en 1962 (20), sin refinamiento. A partir de estos datos y del patrón de DRX del compuesto homólogo P2BIT, se asignaron índices de Miller a los picos observados considerando cuatro moléculas por celda unitaria; los resultados se presentan en la Tabla 3.2, y con ellos se ha obtenido buena concordancia con el patrón de difracción.

TABLA 3.2: DRX del material cerámico B2BIT

<i>d</i>	Ángulo	<i>h k l</i>	Intensidad	Intensidad
<i>A</i>	2θ		Cps	%
6.285	14,079	0 0 8	10,5	1,9
5.036	17,597	0 0 10	28,2	5,0
4.193	21,171	0 0 12	29,0	5,2
3.876	22,924	1 1 1	82,2	14,7
3.789	23,461	1 1 3	11,6	2,1
3.420	26,036	1 1 7	9,70	1,7
3.194	27,913	1 1 9	39,8	7,1
2.9646	30,119	1 1 11	560	100,0
2.7492	32,543	2 0 0	249	44,4
2.5207	35,586	0 0 20	19,0	3,4
2.4147	37,204	2 0 10	21,4	3,8
2.2994	39,144	2 0 12	146	26,0
2.1908	41,169	0 0 22	11,7	2,1
2.1001	43,035	0 0 24	15,5	2,8
1.9442	46,680	2 2 0	161	28,7
1.8583	48,978	2 0 20	27,8	5,0
1.7610	51,879	2 0 22	81,2	14,5
1.7385	52,601	3 1 1	16,8	3,0
1.6605	55,277	3 1 9	18,1	3,2
1.6260	56,552	3 1 11	191	34,1
1.5411	59,979	3 1 15	19,1	3,4
1.4827	62,599	2 2 22	31,4	5,6
1.4248	65,452	2 2 24	21,3	3,8
1.3749	68,143	2 2 26	38,8	6,9

3.2. ESTRUCTURA, MICROESTRUCTURA Y ORIENTACION DE GRANO DE LOS MATERIALES

3.2.1. Estructura y Orientación de grano

En las muestras no texturadas los difractogramas de DRX de BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT pueden asimilarse a una estructura de simetría ortorrómbica, como se muestra en la Figura 3.9a donde se representa la variación de los parámetros *a* y *b*. Pero las diferencias entre *a* y *b* en los materiales P2BIT y P3BIT se encuentran dentro del límite de error, indicando un aumento de la simetría en los planos basales al crecer *m*, es decir, obteniéndose prácticamente una estructura tetragonal. El estudio de la variación del parámetro *c* en función del factor de integración *m*

(Figura 3.9b) muestra que la adición de un mol de PbTiO_3 al BIT incrementa de forma lineal una capa de perovskita en la estructura Aurivillius, a razón de 8.4088 \AA por unidad de factor de integración. Este comportamiento coincide con el reportado para los materiales cerámicos ferroeléctricos laminares de bismuto, de composición $\text{Na}_{m-1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$ y con el factor de integración entre 2 y 5 (71).

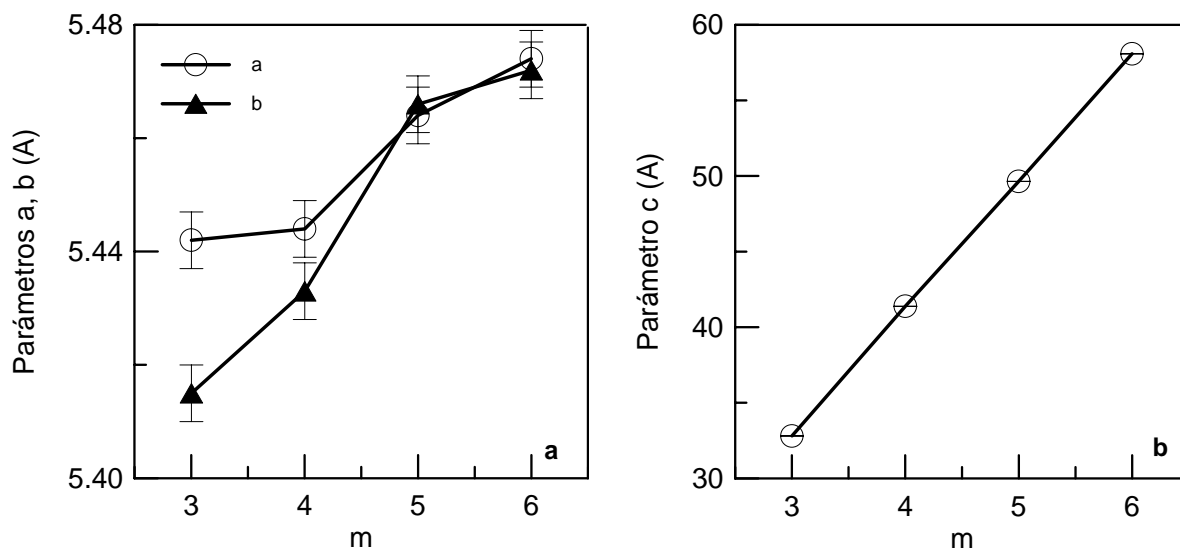


Fig. 3.9: Parámetros de red en función del número de integración para la serie de compuestos $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$.

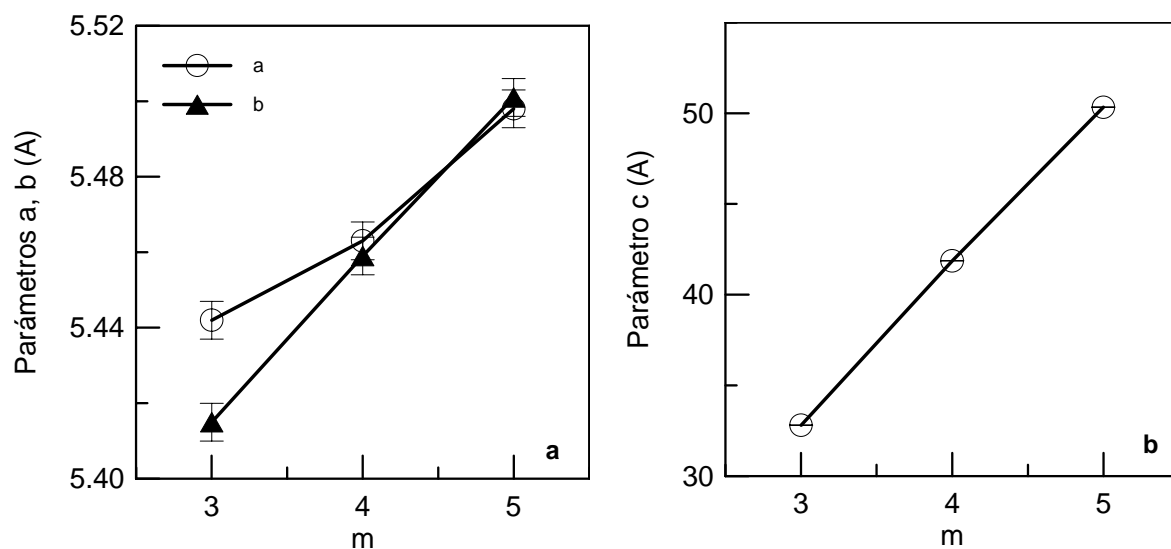


Fig. 3.10: Parámetros de red en función del número de integración para la serie de compuestos $\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$.

El comportamiento de los parámetros de red en la serie de compuestos BIT, BBIT y B2BIT es similar al observado en los materiales con plomo (Figura 3.10): los valores de los parámetros de red a y b se acercan y el valor de c crece linealmente con m con pendiente de 8.7635 \AA . El compuesto BBIT es ortorrómbico a temperatura ambiente y los valores de parámetros de red calculados con el método de mínimos cuadrados son: $a=5.4633 \text{ \AA}$, $b=5.4587 \text{ \AA}$, $c=41.8646 \text{ \AA}$. Para el compuesto B2BIT se calcularon los siguientes valores de parámetros de red: $a=5.4975 \text{ \AA}$, $b=5.5009 \text{ \AA}$, $c=50.3301 \text{ \AA}$, junto a una pequeña distorsión monoclinica con desviación angular de 0.03 grados. Esta distorsión puede tener origen en que el factor de tolerancia del compuesto está en el límite de estabilidad de acuerdo con los resultados presentados por Ismailzade (19).

El grado de orientación de las placas en los materiales texturados se ha determinado a partir de los difractogramas de DRX y haciendo uso de la fórmula [1] de Lotgering para los planos $(00l)$.

Los valores máximos de orientación obtenidos en los materiales son: 96% para el BIT, 94% para el PBIT, 90% para el P2BIT y 52% para el P3BIT, en las condiciones de sinterización citadas en la sección 3.1.2. Para los compuestos con plomo estos resultados están de acuerdo con la microestructura de los granos observada y que se señalan en el apartado 3.2.2, pues 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 3.7 se comparan los diagramas de DRX de material sinterizado y molido con aquel correspondiente a la muestra de mayor texturación, para los compuestos estudiados.

3.2.2. Microestructura

La Figura 3.11 muestra la microestructura de los materiales BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT sinterizados convencionalmente (no orientados), y con máxima densificación. En todos los casos se aprecia la morfología típica en forma de placas de los compuestos tipo Aurivillius. En la Tabla 3.3a se recogen los valores promedio de longitud, espesor y relación de aspecto (longitud/espesor) de las placas. En los

compuestos con plomo se observa que la longitud disminuye a medida que se incrementa el contenido de PT, a pesar del aumento de la temperatura de sinterización, y que el espesor varía muy poco. Las placas de BIT poseen longitud y espesor mayores que la de los otros compuestos, si bien corresponden a una temperatura menor de sinterización (1025°C). Puede decirse que la incorporación de titanato de plomo influye de dos maneras en el crecimiento de las placas: por un lado lo inhibe tanto en espesor como en longitud y, por otro, incrementa la isotropía de la cara paralela al plano *a-b* cristalográfico.

En la Figura 3.12 se muestran las microestructuras de las superficies de fractura del corte paralelo a la dirección de la presión, de los materiales con grano orientado BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT, en las que se aprecia la texturación de los granos.

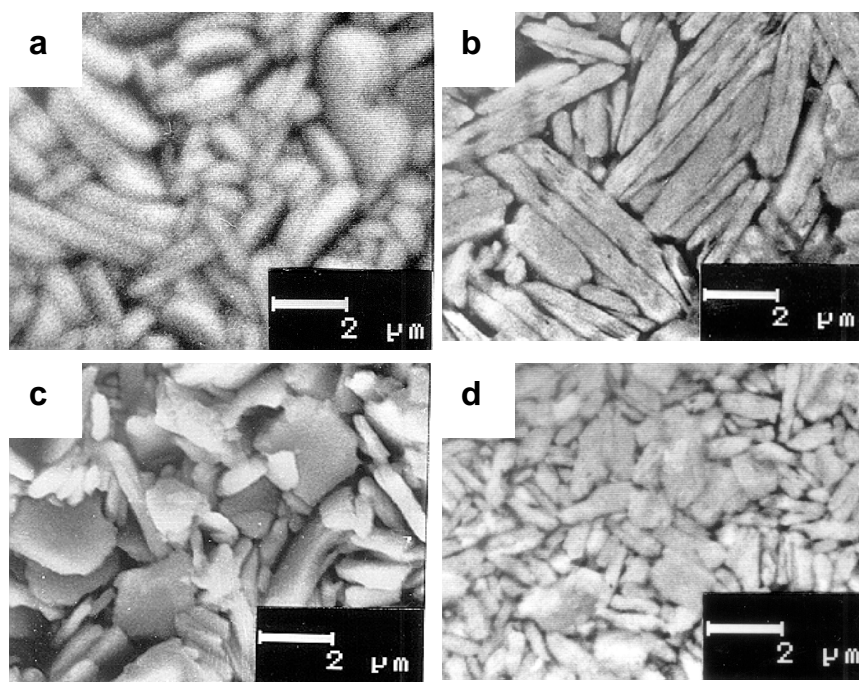


Fig. 3.11: Microestructura de las muestras cerámicas de (a) BIT, (b) PBIT, (c) P2BIT y (d) P3BIT, no texturados.

Particularmente es muy clara la apariencia vítrea de la fractura en las muestras de P2BIT y P3BIT, aspecto que ha dificultado la medida de las dimensiones de las placas, por lo que, en estos casos, ésta se hizo en una zona de menor

densidad. En general, la longitud y el espesor promedios de los granos tiende a ser menor en los materiales texturados respecto a los no orientados, lo cual es consecuencia de que la sinterización se realizó a menores temperaturas. La temperatura, es la que determina esencialmente el crecimiento de la placa; la presión influye quizá indirectamente a través de la interferencia entre placas que crecen en sentidos opuestos. Este fenómeno explicaría también el valor de longitud obtenido para el material P3BIT texturado, pues fue medido en una zona menos afectada por la presión, donde los granos pueden crecer con menos restricción. La texturación no afecta notablemente al espesor de las placas. Los valores de longitud de placa, espesor y de la relación de aspecto correspondiente se dan en la Tabla 3.3b.

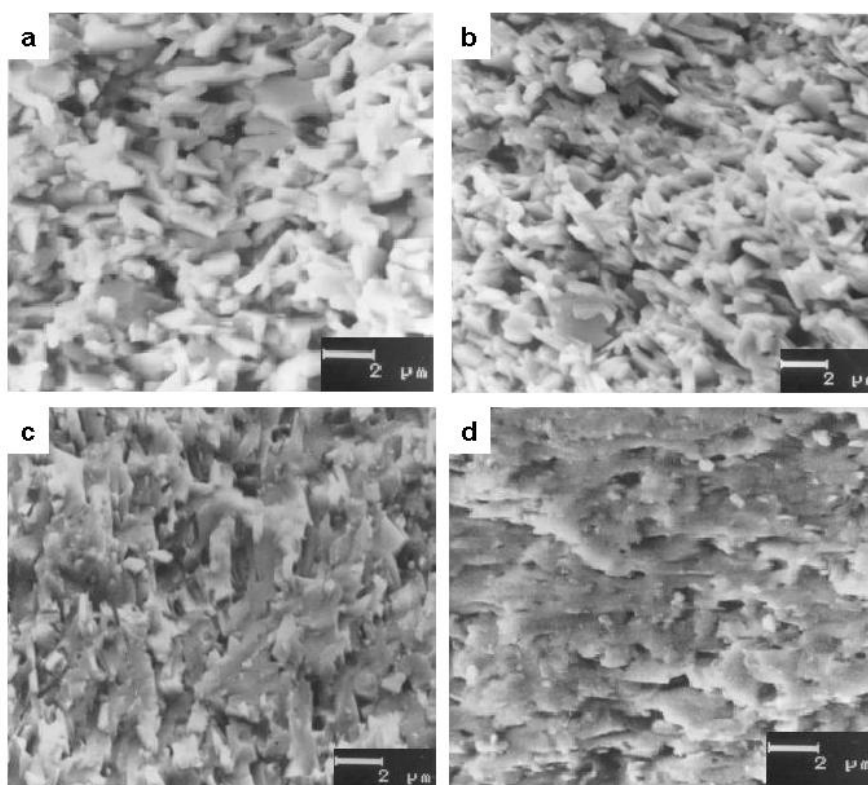


Fig. 3.12: Microestructura de fractura paralela a la dirección de la presión de texturación, de las muestras cerámicas de (a) BIT, (b) PBIT, (c) P2BIT y (d) P3BIT.

TABLA 3.3a: Tamaño de placa, grano no orientado

	BIT	PBIT	P2BIT	P3BIT
Longitud (μm)	3.05 \pm 0.59	3.02 \pm 0.21	2.07 \pm 0.17	1.74 \pm 0.09
Espesor (μm)	0.61 \pm 0.12	0.36 \pm 0.08	0.37 \pm 0.04	0.42 \pm 0.09
Rel. Aspecto	5.00 \pm 1.95	8.39 \pm 2.45	5.59 \pm 1.06	4.14 \pm 1.10

TABLA 3.3b: Tamaño de placa, grano orientado

	BIT	PBIT	P2BIT	P3BIT
Longitud (μm)	2.26 \pm 0.39	1.61 \pm 0.34	1.82 \pm 0.22	1.93 \pm 0.23
Espesor (μm)	0.55 \pm 0.09	0.29 \pm 0.04	0.37 \pm 0.06	0.40 \pm 0.09
Rel. Aspecto	4.11 \pm 1.38	5.55 \pm 1.94	4.92 \pm 1.39	4.83 \pm 1.66

En los compuestos tipo Aurivillius la sinterización va acompañada de un notable crecimiento del tamaño de las placas; más aún, se ha observado (41) que a partir de la temperatura de densificación máxima hay un crecimiento exagerado longitudinal. En este estudio, la disminución de la longitud de los granos y de la relación de aspecto con el incremento del contenido en PT está relacionada con el proceso de sinterización, ya que al producirse reacción - sinterización se retarda el crecimiento de los granos. En particular, se observa que las caras mayores de las placas de P3BIT tienden a ser cuadradas, es decir, más simétricas. En el caso de las muestras texturadas los granos experimentan un crecimiento menor debido al empleo de temperaturas bajas, estando favorecida la densificación por la presión.

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

4.1. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas

En las Figuras 4.1 a-c se representan la variación de la constante y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura para los materiales cerámicos BIT no texturado y texturado, con mayor densificación.

En el BIT no texturado y en el plano *a-b* cristalográfico del material con grano orientado se observan dos anomalías en la respuesta dieléctrica, a temperaturas menores que 400°C y entre 500 y 650°C. Aunque sus efectos se solapan distorsionando la transición ferroeléctrica, conviene estudiarlas por separado. Las pérdidas dieléctricas correspondientes a la anomalía de baja temperatura señalan un fenómeno de relajación, con picos que se desplazan a mayor temperatura al incrementar la frecuencia (Figuras 4.1a-b), lo que no se observa en la dirección equivalente al eje *c* (Figura 4.1c). De manera que esta anomalía proviene del plano *a-b* de la estructura, es decir, del plano donde reside la polarización espontánea. Este resultado y el hecho de que la anomalía se observe también en monocristales (43), indican que no se debe a movimientos de paredes de dominio ni exclusivamente a polarización de carga espacial en bordes de grano. Al parecer, podría originarse en polarización en la interfase muestra – electrodo, dependiendo de si el electrodo es o no es óhmico (43,74,75), pero las características de relajación y la ausencia de datos sistemáticos utilizando varios electrodos (en este estudio, con electrodos de plata y de plata – paladio, se obtuvieron los mismos

resultados), no permiten sustentar dicha hipótesis. Shulman y col. (76) han encontrado resultados similares en el BIT cerámico y, además, al dopar con niobio se ha visto que esta anomalía tiende a desaparecer. Mediante un cálculo de los tiempos de relajación involucrados proponen que se trata de un proceso de relajación por salto iónico, más aún, del oxígeno entre dos posiciones en la capa de óxido de bismuto, con un valor de energía de activación de 0.73 eV.

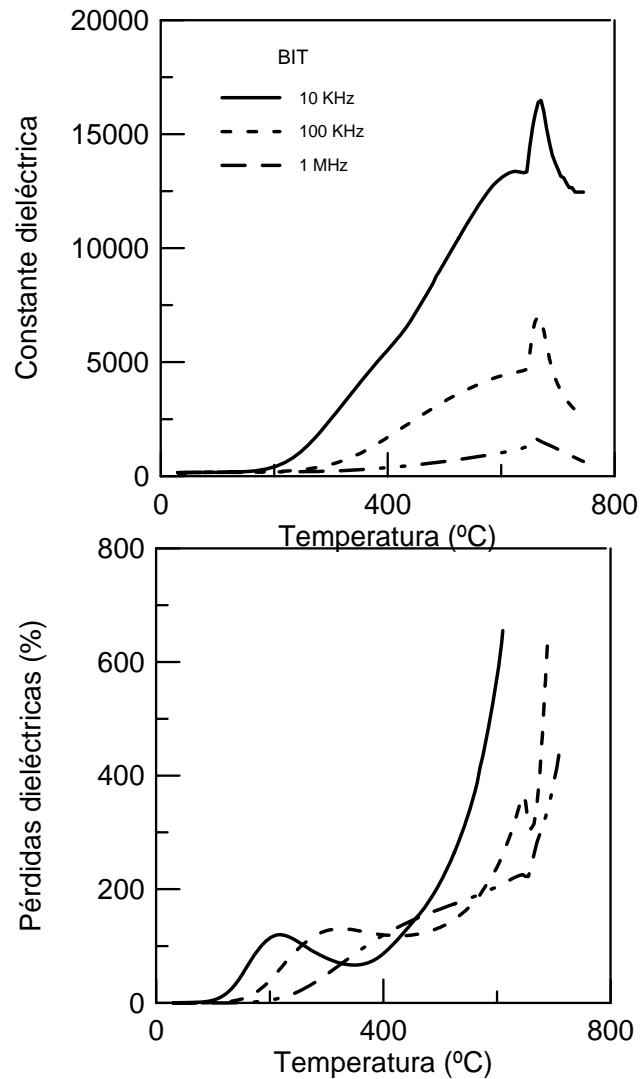


Fig. 4.1a: Constante y pérdidas dieléctricas del material cerámico BIT no texturado.

¿Qué fenómeno tiene lugar entre 500 y 650°C?. Esta anomalía se observa siempre en el BIT, cerámico o monocristalino, independiente del electrodo y presente tanto en el plano *a-b* como en el eje *c* (43,74-76). A diferencia del caso

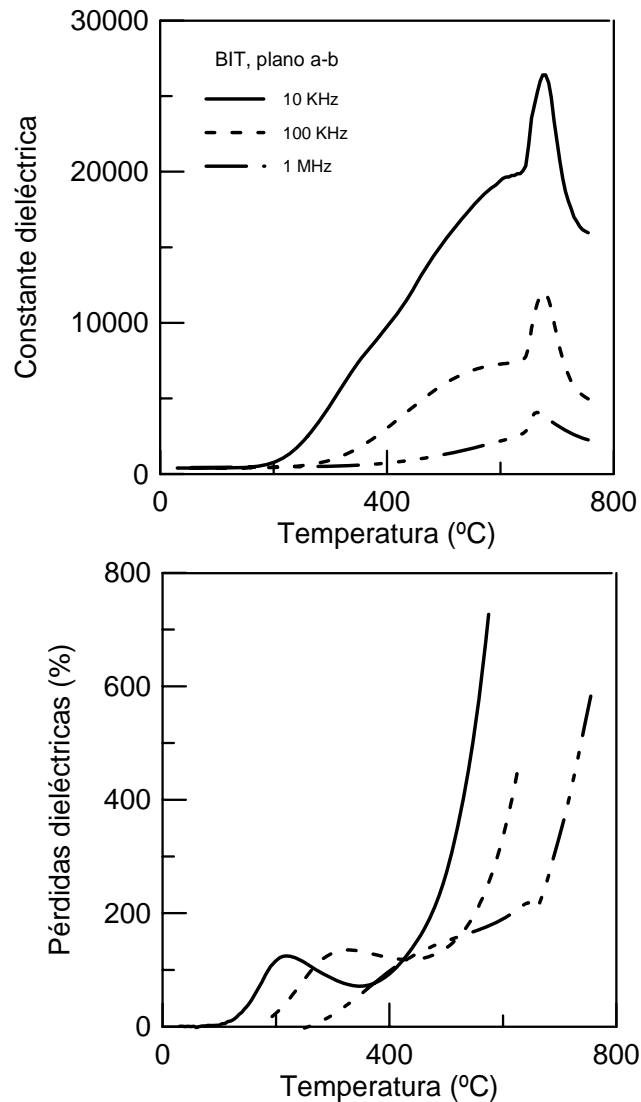


Fig. 4.1b: Constante y pérdidas dieléctricas del plano *a-b* del material cerámico BIT texturado.

anterior, la anomalía decrece con el incremento de la frecuencia y las pérdidas dieléctricas asociadas no muestran relajación sino un incremento constante con la temperatura. Kim y *col.* sugieren que proviene de una fluctuación de polarización local agitada térmicamente, originada en la diferencia de desplazamiento entre los cationes de los octaedros exterior e interior de la capa de perovskita (75,46). Pero el hecho de que la conductividad eléctrica y la anomalía disminuyan al dopar el BIT con átomos donores, como el tungsteno o el niobio (16,76), expresa que la anomalía tiene origen en movimiento iónico. Este puede ser de vacantes de oxígeno, que participan en el salto iónico propuesto por Shulman, o provenir de

heterogeneidades de carga espacial generadas por una conductividad volumétrica y superficial muy alta en el cristal (43).

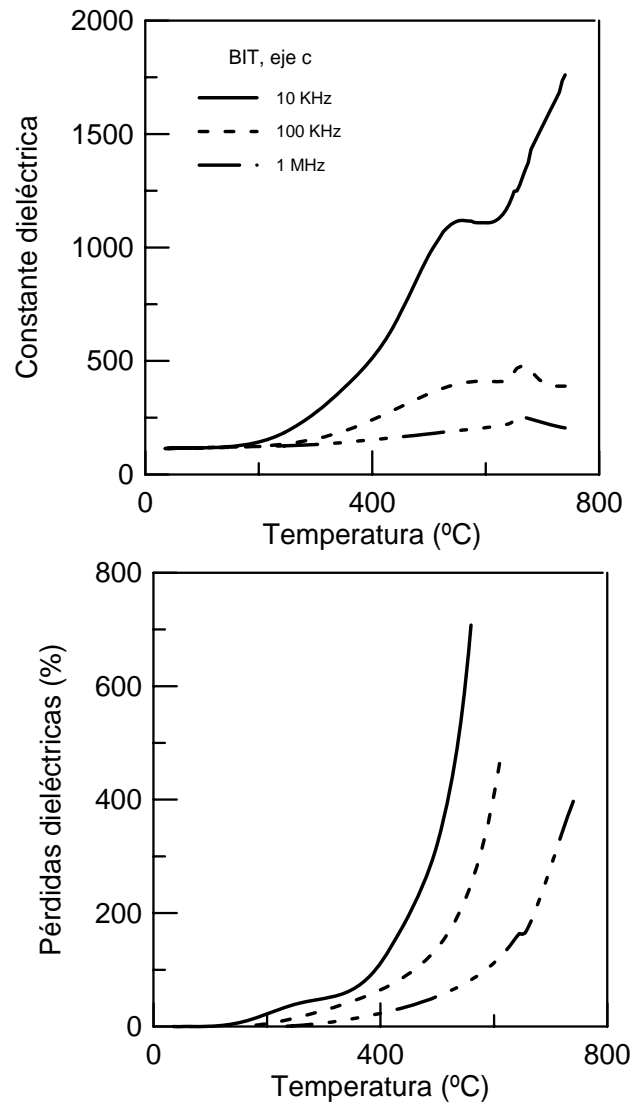


Fig. 4.1c: Constante y pérdidas dieléctricas del eje *c* del material cerámico BIT texturado.

Las Figuras 4.2 a-c corresponden a los materiales cerámicos PBIT no texturado y texturado, y con mayor densidad. En el material sin orientación de grano, aparecen también dos anomalías en la zona de temperaturas de la fase ferroeléctrica, antes de y después de $\sim 400^{\circ}\text{C}$. Se observan claramente a las frecuencias de 1 KHz y 10 KHz, y prácticamente desaparecen a las frecuencias de 100 KHz y 1 MHz. Las dos anomalías están presentes también en el plano *a-b*

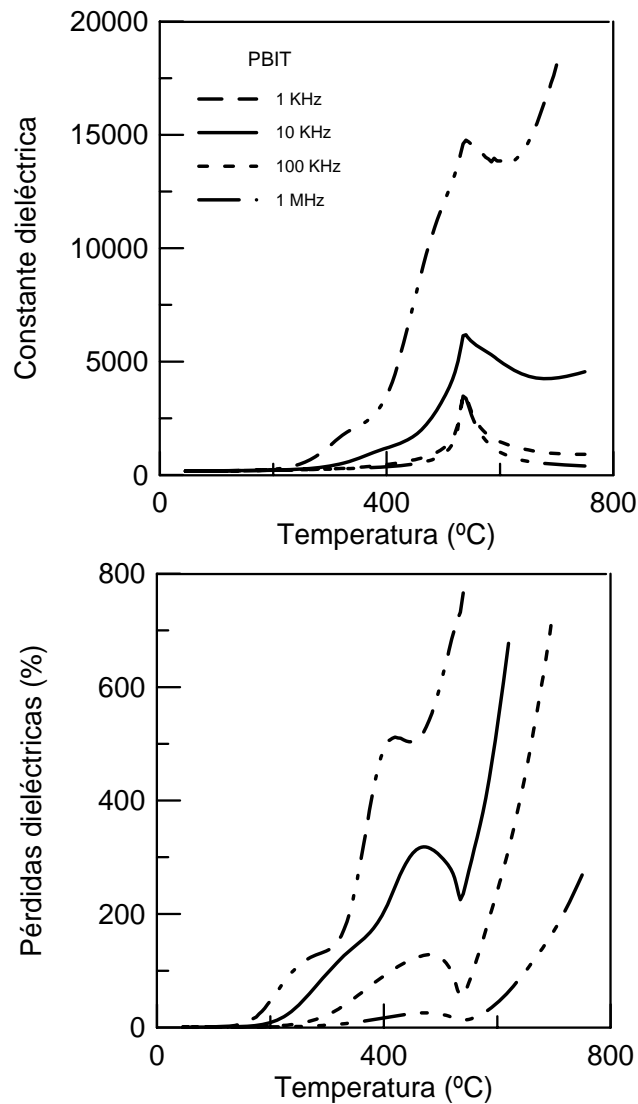


Fig. 4.2a: Constante y pérdidas dieléctricas del material cerámico PBIT no texturado.

cristalográfico (Figura 4.2b); en el eje c no se observa la anomalía de menor temperatura (Figura 4.2c), lo cual significa que ésta se origina en el plano a - b .

Las pérdidas dieléctricas del material PBIT no texturado y del plano a - b del texturado tienen un comportamiento similar y se corresponden con las anomalías presentes en la constante dieléctrica. A temperaturas menores que 400°C , las pérdidas no muestran picos semejantes a aquellos que se observan en el BIT, aunque al parecer existe también una dispersión con la frecuencia, pero la influencia de la segunda anomalía enmascara este comportamiento. A temperaturas próximas a 500°C , las pérdidas presentan un máximo, excepto para la frecuencia de 1 KHz en

el material texturado. Este máximo decrece con la frecuencia y posee una relajación muy débil. Además, en todos los casos es notoria la presencia de un mínimo relativo en la temperatura de Curie ($\sim 540^{\circ}\text{C}$) para las frecuencias de 10 KHz, 100 KHz y 1 MHz (Figura 4.2a-c), como consecuencia quizá del gasto de energía para deformar la estructura. En base de estos resultados, se puede decir que los procesos de conducción de carga espacial son quizá la causa de la segunda anomalía, y que la primera probablemente está vinculada a relajación iónica semejante a la que se propone para el BIT (76), aunque en menor grado porque menor es el número de vacantes de oxígeno presentes en el material (ver apartado 4.3).

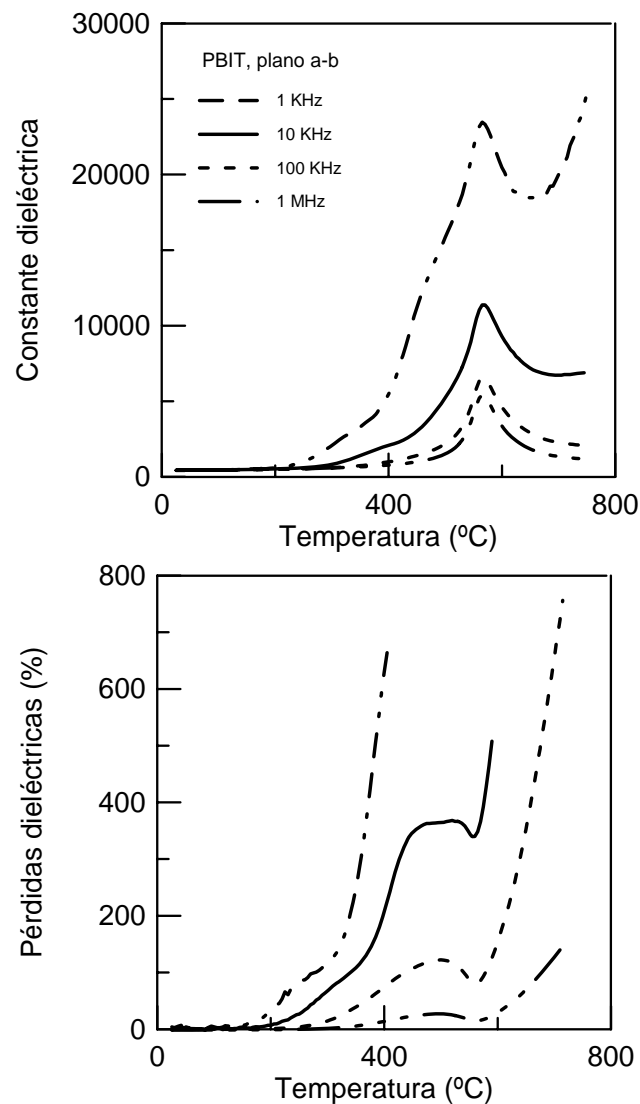


Fig. 4.2b: Constante y pérdidas dieléctricas del plano *a-b* del material cerámico PBIT texturado.

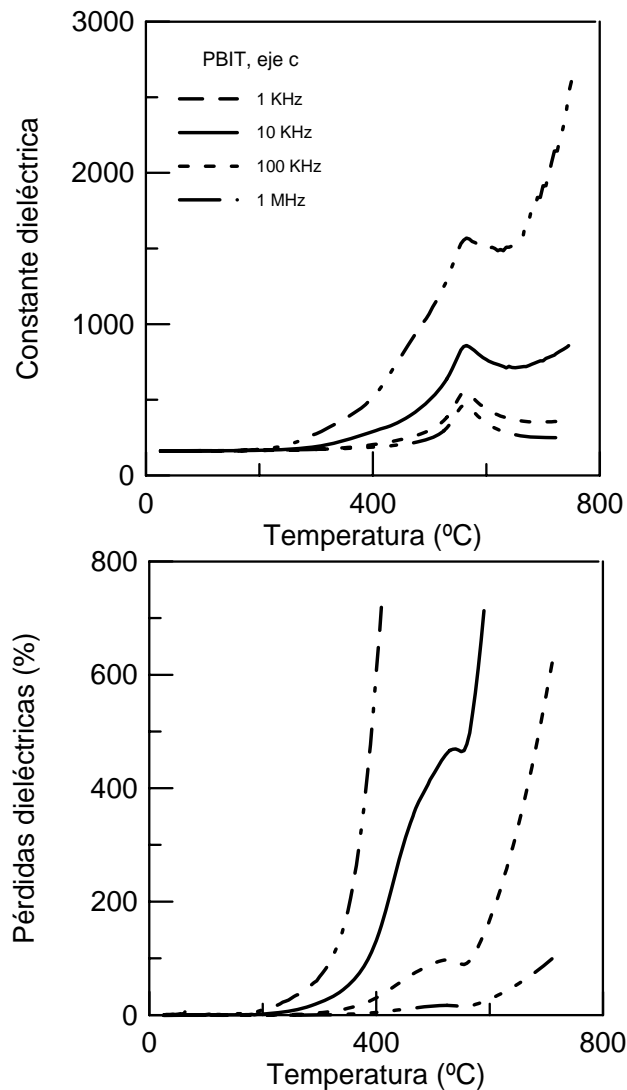


Fig. 4.2c: Constante y pérdidas dieléctricas del eje c del material cerámico PBIT texturado.

En la Figura 4.3 se presenta la variación de la constante dieléctrica y pérdidas en función de la temperatura para los compuestos P2BIT y P3BIT no texturados. Se aprecia un claro comportamiento relaxor en estos materiales, puesto que además de la transición difusa, el máximo de la constante dieléctrica disminuye al aumentar la frecuencia y se desplaza hacia temperaturas mayores (77,78). A su vez, las pérdidas dieléctricas son bajas a temperaturas menores a las del rango de transición. Sin embargo, entre estos dos compuestos, hay una diferencia clara en la dispersión dieléctrica frente a la frecuencia; en el P2BIT, ésta es muy notable a partir de $\sim 160^\circ\text{C}$, y en el P3BIT se observa aún a temperatura ambiente. Estos comportamientos son determinantes al momento de polarizar y estudiar las propiedades piezoeléctricas en estos materiales, como se verá en el capítulo 6.

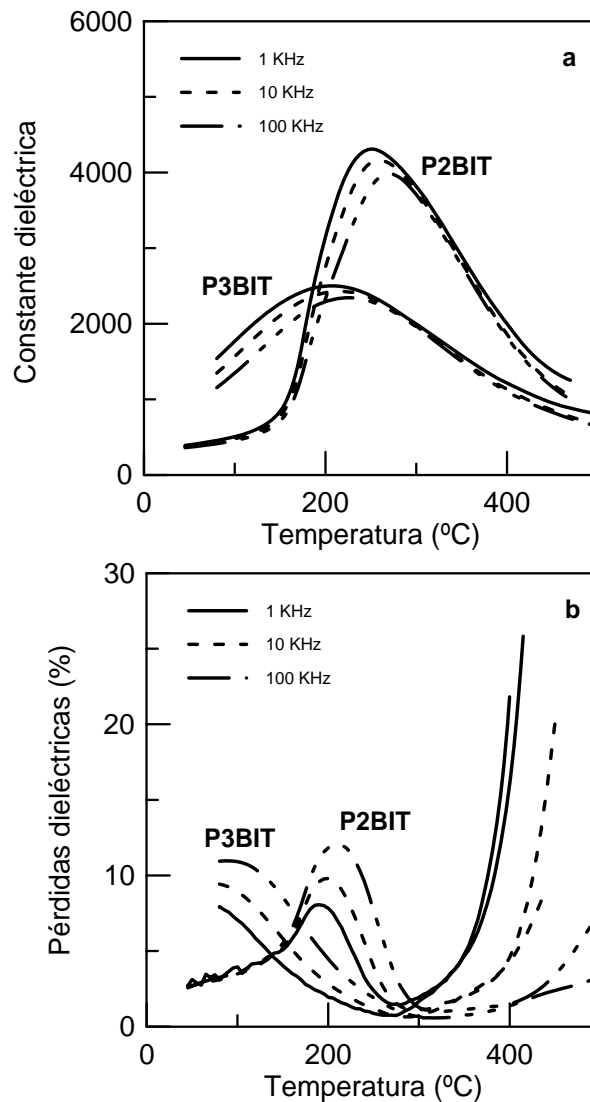


Fig. 4.3: Constante dieléctrica (a) y Pérdidas dieléctricas (b) frente a la temperatura de los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT no texturados.

La aparición del fenómeno relaxor, y de la transición ferroeléctrica - paraeléctrica difusa, parecen estar asociados con heterogeneidades estructurales en microrregiones del material (57), que se originan tanto en el aumento del número de capas de perovskita en la estructura Aurivillius, como en el incremento de la simetría en los planos basales de la estructura. Esta hipótesis se basa en la evolución observada de los parámetros de red a, b en las dos familias de materiales estudiadas: $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, con $x=0,1,2,3$ y $\text{Ba}_y\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+y}\text{O}_{12+3y}$, con $y=1,2$. En efecto, de acuerdo con lo anotado en la sección 3.1.2, los parámetros de red a y b

de los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT van creciendo y haciéndose cada vez más parecidos al incrementar el contenido de PT, es decir, la distorsión ortorrómbica b/a tiende a uno al ir añadiendo PT al BIT. La inclusión de átomos Pb (con valencia +2) en los sitios A de las capas de perovskita iguala en promedio los valores de los parámetros a y b , si bien en virtud de los resultados de las medidas eléctricas se podría esperar la existencia de microrregiones con distinta polarizabilidad, como ocurre en los relaxores cerámicos tipo PMN-PT (78). Por su parte, en la familia que incluye el bario, además de que a se acerca a b con el aumento de m , la distorsión monoclinica que aparentemente posee el B2BIT puede dar lugar a inestabilidades estructurales que favorezcan la transición difusa.

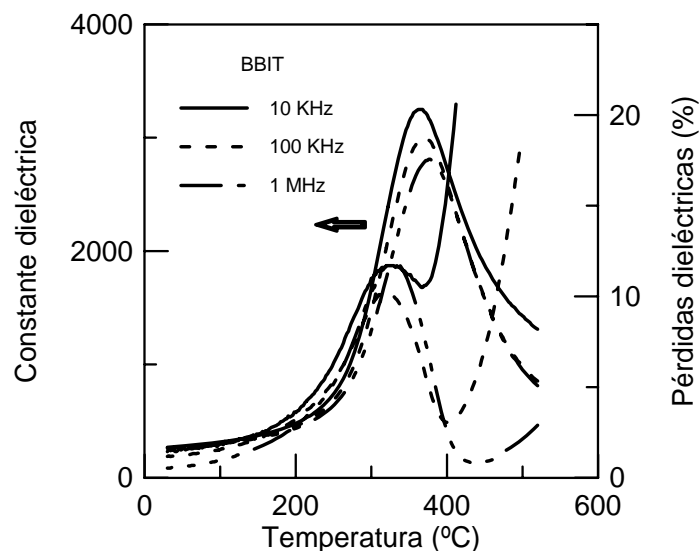


Fig. 4.4: Constante y pérdidas dieléctricas del material cerámico BBIT.

Manteniendo fijo el ión octaédrico (posiciones B), otro factor que determina el tipo de transición en materiales tipo Aurivillius es la naturaleza del catión que comparte con el bismuto las posiciones A de las capas de perovskita. Entre estos cationes, las diferencias de radio iónico como de polarizabilidad electrónica, (que es proporcional al volumen atómico (79)), influyen en la aparición o no de comportamiento relaxor y en las características de la transición ferroeléctrica. En efecto, la sustitución parcial con bario da también como resultado una transición

difusa y relaxora aún en el caso de $m=4$ como se muestra en la Figura 4.4, que corresponde al material cerámico $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Más aún, se ha encontrado en el presente estudio que el compuesto cerámico $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ presenta transición difusa aparentemente sin relajación con respecto a la frecuencia; aunque el comportamiento de las pérdidas dieléctricas corresponde al de un ferroeléctrico relaxor, puesto que son altas a temperaturas bajas y decrecen notablemente en la zona de transición. Este resultado se observa claramente en la Figura 4.5. Al contrario, en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ se observa una transición ferroeléctrica normal (80), que puede explicarse por la similitud de los radios iónicos del bismuto y el estroncio, a pesar de tener polarizabilidades diferentes.

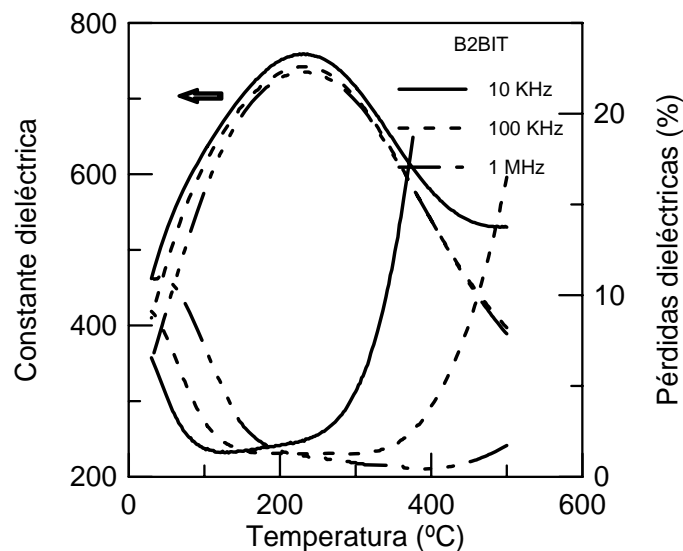


Fig. 4.5: Constante y pérdidas dieléctricas del material cerámico B2BIT.

El comportamiento relaxor se mantiene tanto en el plano a - b como en el eje c cristalográfico de las muestras texturadas de los compuestos P2BIT y P3BIT, únicamente varía en un orden de magnitud los máximos de la constante dieléctrica, como se indicará más adelante. No se han estudiado aquí las propiedades de los materiales BBIT y B2BIT texturados.

A la frecuencia de 100 kHz, las temperaturas a la que se obtiene el máximo valor de constante dieléctrica de los materiales no texturados son 368°C para el

BBIT, 270°C para el P2BIT y 225°C para el P3BIT, valores de temperatura relativamente altos para ferroeléctricos relaxores.

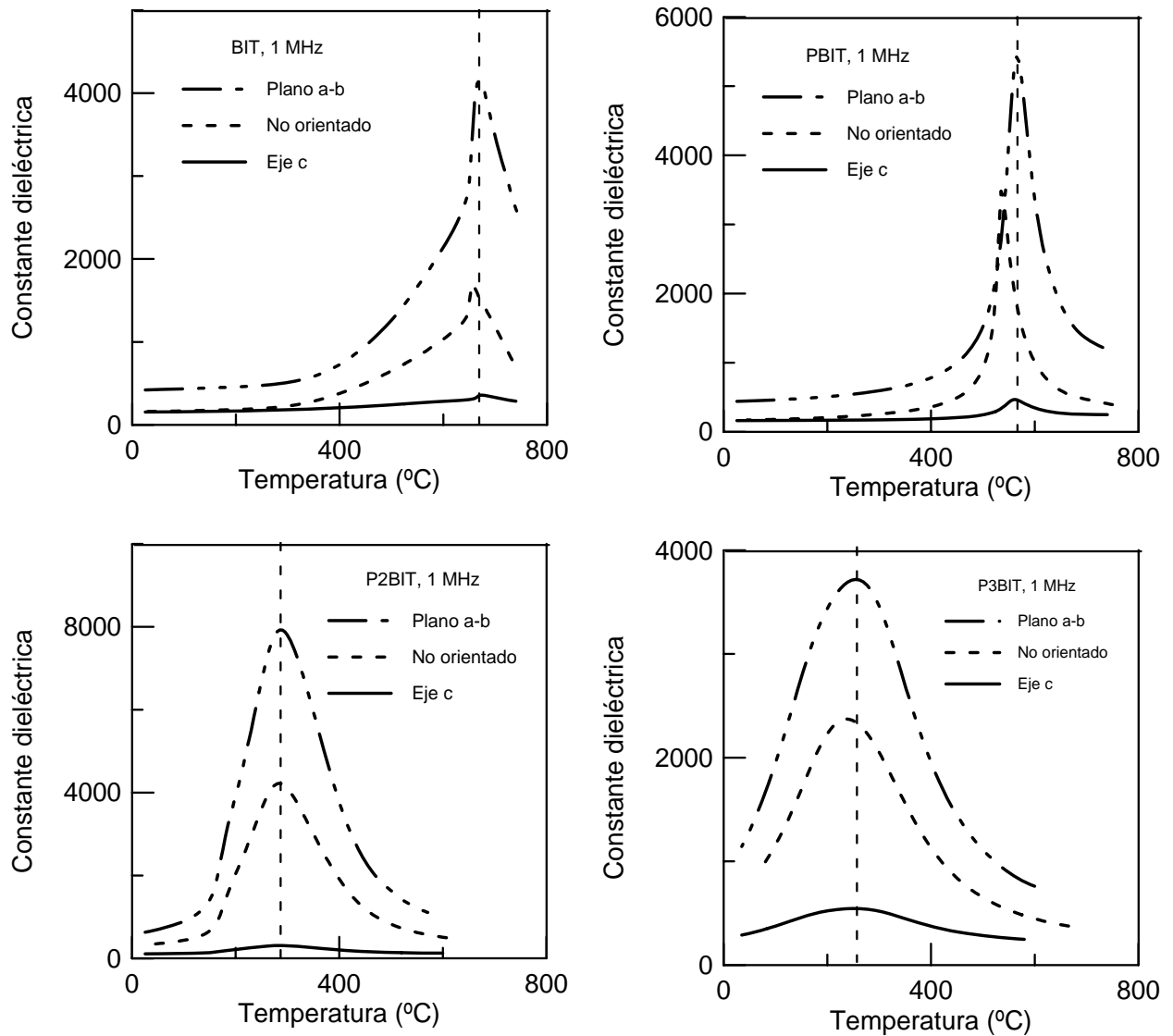


Fig. 4.6: Comparación de la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica para las muestras texturadas y no texturadas de cada material cerámico de la serie $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$.

La Figura 4.6 muestra para la frecuencia de 1 MHz el efecto de la texturación sobre la constante dieléctrica de los compuestos estudiados. El grado de orientación de los planos (001) de las muestras es: 95, 94, 84 y 52% para el BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT, respectivamente. Se observa que la diferencia entre la constante dieléctrica del plano *a-b* y aquella del eje *c* de la estructura es de un orden de magnitud, lo que

es clara consecuencia de la texturación de los materiales y, a su vez, se corresponde con las variaciones propias observadas en otros compuestos tipo Aurivillius (26,43,58). Este resultado está de acuerdo con el hecho de que el eje polar tiene una componente mayor situada en el plano basal ab de la estructura (46-49).

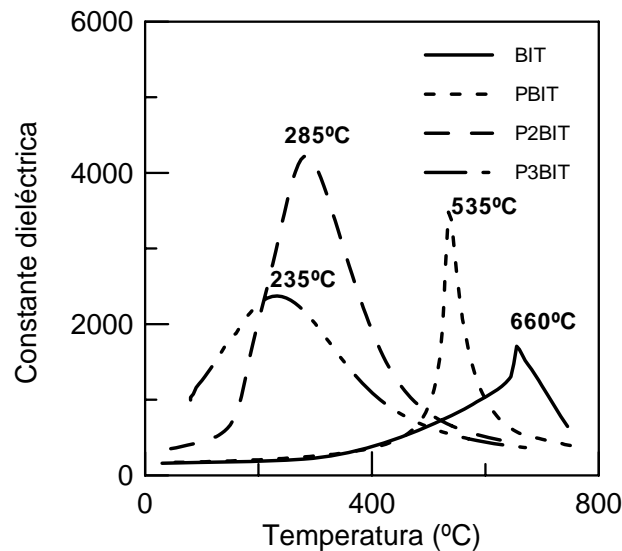


Fig. 4.7: Evolución de la transición ferro - paraeléctrica y de la temperatura de Curie con los compuestos cerámicos de la serie $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=0,1,2,3$. Frecuencia de 1 MHz.

La Figura 4.7 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 y la simetría en el plano $a-b$), la transición pasa de normal a difusa y la T_C disminuye.

En la Tabla 4.1 se resumen los valores de temperatura de Curie de los materiales no texturados y texturados. En éstos últimos se ha medido aplicando el campo eléctrico paralela y perpendicularmente a la dirección en la que se ejerce la presión de texturación, es decir, en promedio, paralela y perpendicularmente al eje c

cristalográfico. 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 ($m=6$). Este corrimiento de la temperatura de Curie, que tiene lugar únicamente para los compuestos PBIT y P3BIT, se observa claramente en la Figura 4.6. Takenaka y Sasaki (73) han encontrado desplazamientos similares en el ferroeléctrico laminar de bismuto $\text{Na}_{m-1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$ con $m=4$.

Tabla 4.1: TEMPERATURA DE CURIE ($\pm 2.5^\circ\text{C}$), 1 MHz

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

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

Este último resultado confirma la diferencia entre las distorsiones estructurales que ocurren en la transición de fase ferroeléctrica, en las fases Aurivillius con m par e impar (46). La diferencia está relacionada con los cambios de simetría que acompañan a las transiciones desplazativas y que están gobernadas por la energía de deformación; en general, aquellas transiciones que no distorsionan los octaedros de oxígeno se ven favorecidas. 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. Este razonamiento se ilustra en la Figura 4.8. Puesto que la temperatura de Curie es una medida de la energía térmica necesaria para deformar la estructura y llevarla a una más simétrica, es claro entonces que se requiere mayor temperatura en el caso de los materiales con m par texturado debido a que su estructura está más distorsionada.

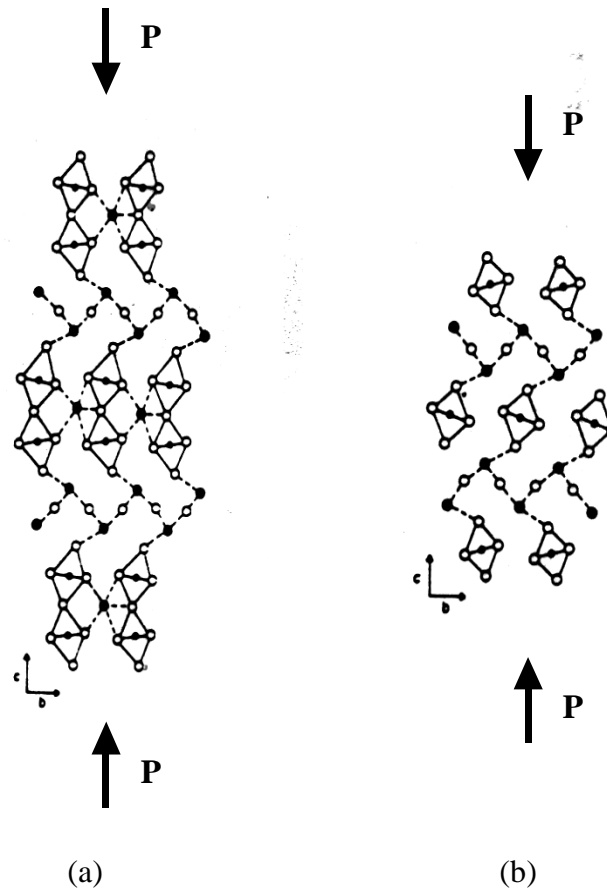


Fig. 4.8: Influencia de una presión uniaxial sobre los modos de giro de los octaedros en torno al eje a . (a) Si m es par, los octaedros giran en sentidos opuestos; (b) Si m es impar, los octaedros giran en el mismo sentido.

4.2 Constante dieléctrica y presión uniaxial

Es conocido, en general, que la aplicación de una presión sobre un material ferroeléctrico se manifiesta tanto en los valores de la constante dieléctrica como en su temperatura de transición ferro-paraeléctrica. Usualmente se estudian los efectos que produce una presión hidrostática aplicada a ferroeléctricos tipo perovskita, encontrándose entre otros resultados, que la temperatura de Curie disminuye al incrementar la presión (81). Aunque con menos frecuencia, se ha estudiado teórica y experimentalmente el comportamiento de materiales ferroeléctricos sometidos a presión uniaxial. Por ejemplo, en el TGS monocristalino, se ha encontrado que la tasa de variación de la temperatura de transición con la presión varía en magnitud y

signo, dependiendo de la dirección en la que se aplica la misma. Además, la suma algébrica de las tasas medidas al aplicar presiones en los 3 ejes cristalinos, coincide dentro del error experimental con aquella obtenida bajo presión hidrostática (82-84).

¿Qué se espera si se aplica una presión uniaxial a compuestos ferroeléctricos laminares de bismuto?, más aún, ¿y si se aplica sobre muestras cerámicas con grano orientado? De los resultados encontrados sobre la variación de la temperatura de Curie en muestras de grano orientado, y que se han explicado en la sección anterior, es de esperar que la aplicación de presión en la dirección del eje c cristalográfico, afecte notablemente a la temperatura de Curie y de diferente manera dependiendo de si el parámetro m es par o impar.

En este trabajo se ha aplicado una presión uniaxial a muestras texturadas de PBIT, y se ha medido la curva de constante dieléctrica en función de la temperatura. El equipo experimental utilizado es el mismo que se describe en el procedimiento de sinterizado bajo presión.

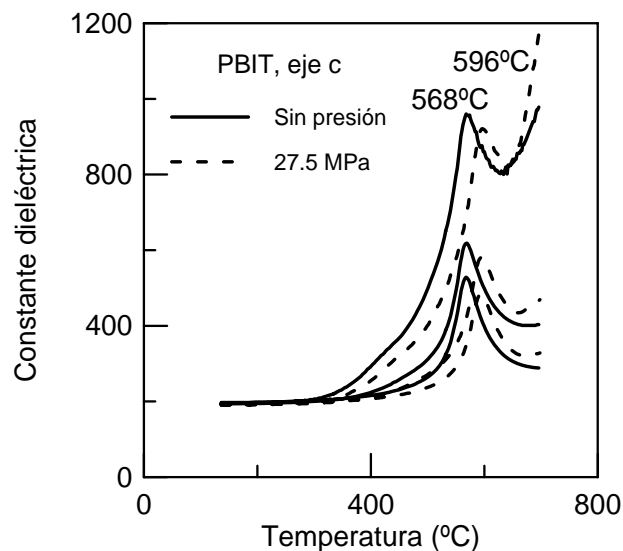


Fig. 4.9: Efecto de la presión uniaxial sobre la constante dieléctrica y sobre la temperatura de Curie del material cerámico PBIT texturado al 95%. El campo se aplica paralelamente al eje c . Las curvas corresponden a las frecuencias de 10 KHz, 100 KHz y 1 MHz, a partir de la curva superior.

En la Figura 4.9 se muestra el resultado de las medidas realizadas para la muestra PBIT con 95% de orientación de grano, cuando soporta la presión de 27.5 MPa aplicada en la dirección del eje *c* cristalográfico. Se observa que la presión da lugar a un desplazamiento de la curva de constante dieléctrica frente a temperatura, y se mide un incremento de $\sim 28^{\circ}\text{C}$ en la temperatura de Curie. A una muestra PBIT con 86% de orientación de grano, se aplicaron presiones de 15 MPa y 22 MPa, en las direcciones paralela y perpendicular al eje *c*, respectivamente, obteniéndose en los dos casos un incremento de T_C de $\sim 15^{\circ}\text{C}$. Un resultado preliminar a destacar es que la temperatura de transición aumenta independientemente de la dirección en la que se aplica la presión. No se observa este fenómeno en monocristales de TGS (82), allí T_C varía linealmente, pero crece únicamente cuando se ejerce la presión en la dirección *c*. Y si a monocristales o cerámicas de BaTiO_3 y SrTiO_3 se les somete a presión hidrostática, siempre se observa que T_C disminuye linealmente (84).

Por otra parte, suponiendo que al igual que otros ferroeléctricos, la temperatura de transición del PBIT depende linealmente de la presión, se obtienen los siguientes valores para la tasa de variación de T_C : $+1^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$, $+1.1^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ (eje *c* de PBIT 95% y 86% texturado, respectivamente), $+0.6^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ (plano *a-b* de PBIT 86% texturado). Estos resultados son mayores en un orden de magnitud que los observados en los compuestos TGS monocristalino, BT y ST, por ejemplo, (82-84).

En primer lugar, lo encontrado aquí estaría confirmando el desplazamiento positivo de la temperatura de transición ferroeléctrica para muestras texturadas con factor de integración par (ver apartado 4.1). En segundo lugar, el signo y la magnitud de la tasa de variación correspondientes al eje *c*, se explican asumiendo que la presión afecta fundamentalmente a los giros de los octaedros de las capas perovskita en torno al eje *a*, y que éstos son preponderantes en la transición ferroeléctrica de los FLB (Figura 4.8). La tasa de variación relativamente menor medida en el plano *a-b*, se origina en que son otros los modos desplazativos afectados directamente por la presión, pero igual se favorece la distorsión de la estructura.

4.3 Conductividad eléctrica

Como se señaló en el capítulo 1, es conocido que la conductividad del titanato de bismuto en el plano basal *a-b* es tan alta que hace difícil la polarización del material, y algo similar ocurre con otros compuestos tipo Aurivillius. Las posibles aplicaciones de estos materiales como cerámicos piezoeléctricos demandan disminuir tal conductividad, por lo que se hace necesario conocer tanto su magnitud como los mecanismos que la originan.

Se han determinado en el presente estudio las conductividades en corriente alterna (ca) y en corriente continua (cc) en función de la temperatura, tanto en muestras con placas orientadas como con no orientadas. Como se señaló en el capítulo 2, los valores de conductividad ca se han obtenido a partir de la medida y análisis de los arcos de impedancia, y los de conductividad cc a partir de los valores de intensidad de corriente y voltaje aplicado sobre las muestras. Ejemplos de los arcos ajustados se muestran en las Figuras 4.10.

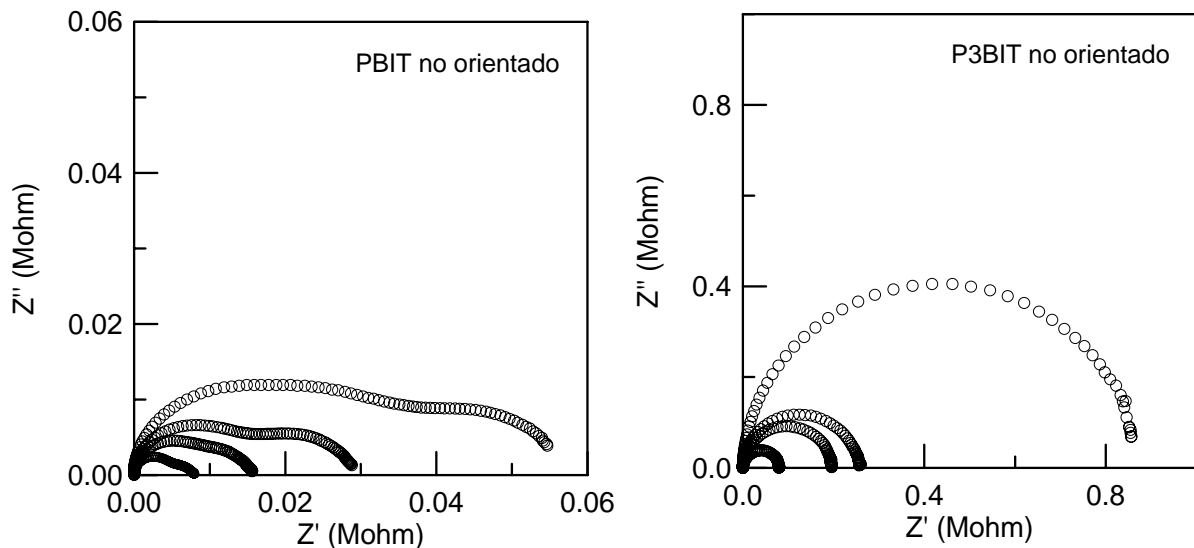


Fig. 4.10: Arcos de impedancia de los materiales PBIT y P3BIT no texturados, correspondientes a las temperaturas de 450, 500, 550 y 600°C (a partir del arco exterior).

4.3.1 Conductividad ca

A partir del ajuste de los arcos de impedancia, fue posible obtener valores de energía de activación y de conductividad ca a temperaturas que pertenecen a la fase paraeléctrica de los compuestos P2BIT y P3BIT, a la fase ferroeléctrica del BIT y a las dos fases del PBIT. En los otros casos, los arcos no fueron bien definidos.

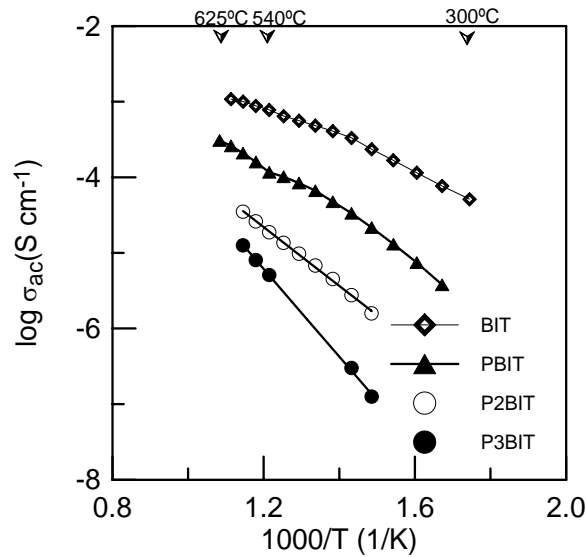
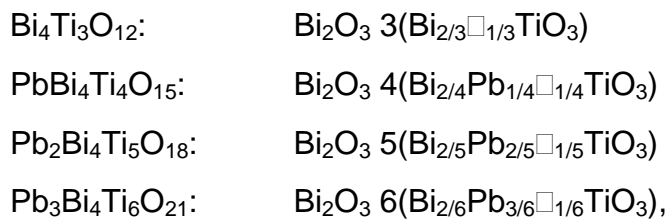


Fig. 4.11: Conductividad ca frente a la temperatura en los materiales cerámicos de la serie que contiene Pb, no texturados.

En la Figura 4.11 se representa la dependencia con la temperatura de la conductividad ca de los materiales cerámicos no orientados BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT. En general, se puede concluir que a medida que se incrementa el contenido de PT disminuye la conductividad eléctrica ca en torno a un orden de magnitud por unidad de incremento de m . Las composiciones estudiadas pueden escribirse de la siguiente forma (80):



donde \square simboliza una posición A desocupada en las capas de perovskita. Esta nomenclatura permite ver que en la estructura Aurivillius (capas de óxido de bismuto y capas de perovskita) existen vacantes en las posiciones A. Se observa que al

incrementar el número de capas de perovskita, la fracción de vacantes en posiciones A decrece, siendo siempre la mitad de los sitios ocupados por el bismuto. Estas vacantes dan lugar a la creación de vacantes de oxígeno compensatorias que, como ya se ha indicado, al parecer participan en la conducción eléctrica. Existe entonces un número menor de vacantes de oxígeno al aumentar capas de perovskita. La disminución de la conductividad σ con el incremento de m que se observa en la Figura 4.11, se explica entonces si la conducción es por vacantes de oxígeno.(80). Otro factor que puede explicar la disminución de la conductividad, aunque en menor grado, es la morfología de las placas que constituyen la microestructura. Villegas y col. (41) han encontrado para cerámicas BIT dopadas con tungsteno una relación exponencial entre la conductividad σ y la relación de aspecto de los granos, a una temperatura fija. Como se indica en el apartado 3.2, la relación de aspecto de los granos en los materiales estudiados tiende a decrecer con el incremento de PT, lo que a su vez reduciría la conductividad. La conductividad σ de los compuestos P2BIT y P3BIT es aproximadamente un orden de magnitud menor que aquella del PBIT y, entre sí, la diferencia es algo menor. Por otra parte, los sitios desocupados introducen deformaciones en la red, por lo que el incremento de capas de perovskita disminuiría también la deformación haciendo la estructura más simétrica (ver apartado 3.2).

Por otra parte, en las Figuras 4.12 a 4.15 se representa la conductividad σ en función de la temperatura para cada material, no orientado y orientado, aplicando el campo en este último caso en las direcciones paralela y perpendicular al eje c cristalográfico. Un primer resultado es el esperado para las fases Aurivillius, la conductividad en la dirección del plano basal a - b es mayor que aquella de la dirección c , en las cuatro composiciones. Cuantitativamente, tal diferencia en los compuestos BIT, PBIT y P2BIT está en torno a un orden de magnitud, pero en el caso del P3BIT es menor, como menor es el grado de orientación de las muestras (52%). Un segundo resultado es la diferencia de comportamiento de la conductividad del material sin orientación de placa, en relación con el material texturado. En los materiales BIT y PBIT, la conductividad del material no orientado es aproximadamente el promedio de las conductividades correspondientes al plano

a-b y al eje *c*, como cabe esperar si los granos más que los bordes de grano controlan la conductividad. A diferencia de estos compuestos, sorprende en primera instancia que la curva correspondiente a los materiales P2BIT y P3BIT no orientados no se localice entre aquellas que se miden en el plano *a-b* y a lo largo del eje *c*.

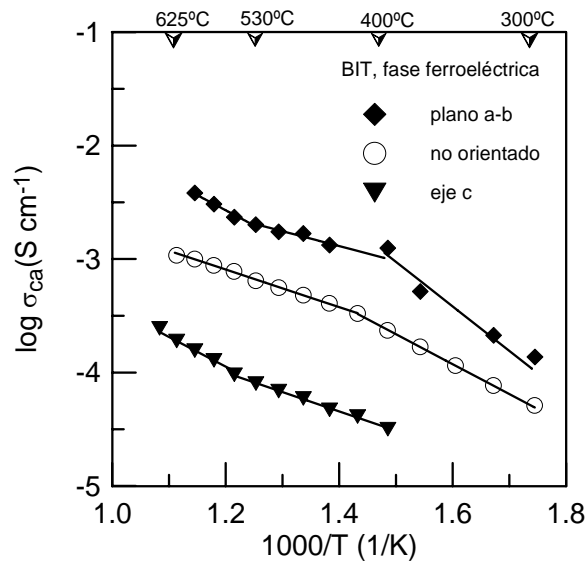


Fig. 4.12: Conductividad en corriente alterna frente a la temperatura del material cerámico BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura pertenece a la fase ferroeléctrica.

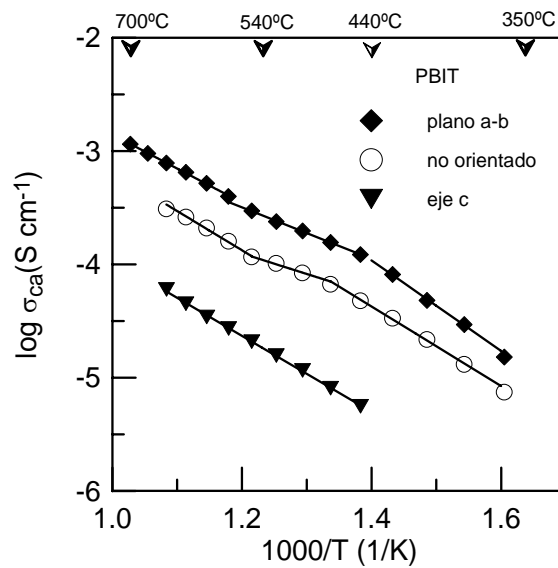


Fig. 4.13: Conductividad en corriente alterna frente a la temperatura del material cerámico PBIT texturado y no texturado. El rango de temperatura incluye la transición de fase ferroeléctrica.

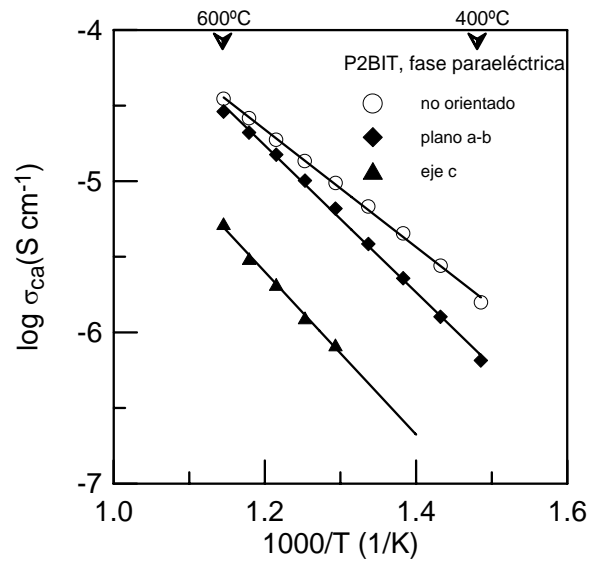


Fig. 4.14: Conductividad en corriente alterna frente a la temperatura del material cerámico P2BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura está en la fase paraeléctrica.

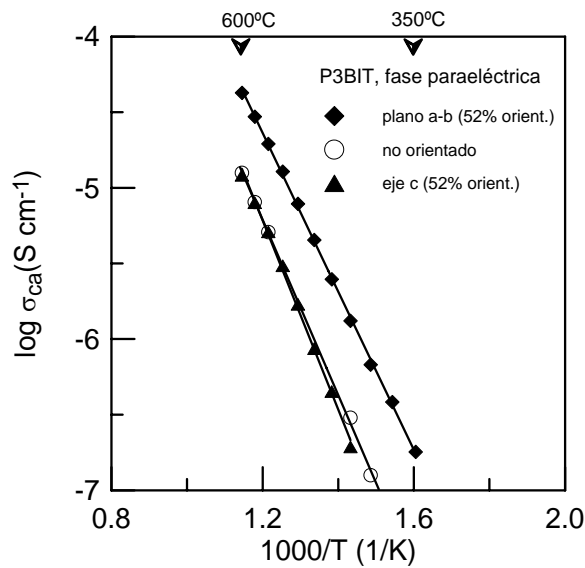


Fig. 4.15: Conductividad en corriente alterna frente a la temperatura del material cerámico P3BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura está en la fase paraeléctrica.

En el P2BIT, la conductividad σ_{ca} del compuesto no orientado es mayor que la del plano a - b cristalográfico. En la Tabla 3.3 se observa que la relación de aspecto no es muy diferente en el material con placas no orientadas con respecto al material texturado; de manera que el comportamiento indicado probablemente se debe a que, en el P2BIT, los granos y los bordes de grano controlan la conductividad σ_{ca} . Podría decirse que el material no orientado es, respecto a la conductividad, más homogéneo que el texturado, o que los bordes de grano y los granos tienen una naturaleza semejante. Esto último se ha observado en el comportamiento de los arcos de impedancia a temperaturas altas.

Si bien el factor de orientación de placa en el P3BIT es tan solo del 52%, influye claramente sobre las anisotropía de sus propiedades dieléctricas (Figura 4.6). Tal grado de orientación influye también en la conductividad σ_{ca} , como se aprecia en la Figura 4.15, donde se observa que la conductividad del plano a - b es mayor que la del eje c a pesar del bajo grado de texturación. Además, la conductividad σ_{ca} de la muestra no orientada de P3BIT es similar a la que se mide en la dirección del eje c cristalográfico, debido probablemente a que en esta dirección está presente el aporte del plano a - b dado el bajo grado de orientación de placa.

Para los materiales en estudio, la Tabla 4.2a recoge los valores de energía de activación, E_a , de los compuestos BIT y PBIT para temperaturas pertenecientes a la fase ferroeléctrica. Los valores de energía de activación para la fase paraeléctrica se presentan en la Tabla 4.2b. Con el mismo sistema experimental no ha sido posible medir este parámetro para el BIT en la fase paraeléctrica, por su alta conductividad relativa.

En general, en la fase paraeléctrica, la energía de activación crece con el contenido de PT en el compuesto, lo cual está de acuerdo con la disminución observada en la conductividad σ_{ca} . Además es interesante notar que los valores correspondientes al plano a - b y al eje c de los materiales P2BIT y P3BIT sean prácticamente iguales en cada compuesto; la diferencia cuantitativa en la

conductividad debe estar únicamente en la densidad diferente de portadores de carga.

Dos variaciones de la energía de activación se observan en el plano *a-b* del BIT, a 400 y 530°C aproximadamente, que se correlacionan con las anomalías dieléctricas discutidas en el apartado 4.1. El valor de $E_a=0.78$ eV obtenido entre 300 y 400°C para el plano *a-b*, se ajusta bien con el valor de 0.73 eV encontrado por Shulman *y col.* (76) en el mismo rango de temperatura para relajación por salto iónico (ver apartado 4.1). A partir de 400°C, cambia el mecanismo predominante de conducción, quizá por variación de la movilidad pues la energía de activación es tan sólo de 0.26 eV. La variación de E_a que tiene lugar a ~530°C se relaciona con la anomalía de ϵ' observada siempre en el BIT, cerámico o monocristalino, entre 500 y 650°C, y discutida anteriormente. El valor de 0.53 eV obtenido en este intervalo de temperatura para el plano *a-b*, similar al encontrado en la bibliografía (85), es igual al encontrado para el eje *c*, indicando que el mecanismo de conducción probablemente es el mismo en los dos casos, y que la anisotropía de la conductividad obedece a que las capas de óxido de bismuto actúan como barreras que interrumpen el transporte de carga.

En el material BIT no orientado es de esperar un comportamiento semejante, puesto que presenta anomalías dieléctricas similares a las del plano *a-b*, pero tan sólo se ve claramente la variación de E_a a ~400°C, quizá por influencia de los bordes de grano. En el eje *c* se observa la variación de la energía de activación a ~530°C, relacionada también con la anomalía de alta temperatura observada en la constante dieléctrica para esta dirección (Figura 4.1c).

En el compuesto PBIT las variaciones de la energía de activación son muy semejantes a las que se observan en el BIT, y se corresponden con las anomalías de constante dieléctrica. Particularmente son destacables los valores de 0.70 y 0.79 eV para el material no texturado y para el plano *a-b*, respectivamente, y a baja temperatura, que señalan la posible influencia del mecanismo de conducción por salto iónico. También es notoria la similitud de los valores de energía de activación

en la fase paraeléctrica del material sin orientación de grano, y del plano *a-b* y del eje *c* del material texturado.

En los materiales P2BIT y P3BIT los valores de E_a a temperaturas altas son cercanos a los que se encuentran para conductividad por vacantes de oxígeno (86,87).

TABLA 4.2a: Energía de activación (eV) en conductividad ca. Fase ferroeléctrica.

	No orientado	Plano <i>a-b</i>	Eje <i>c</i>
BIT: 300 a 400°C	0.52	0.78	----
400 a 530°C	0.33	0.26	0.34
530 a 625°C	0.33	0.53	0.52
PBIT: 350 a 440°C	0.70	0.79	----
440 a 540°C	0.36	0.45	0.67

TABLA 4.2b: Energía de activación (eV) en conductividad ca. Fase paraeléctrica

	No orientado	Plano <i>a-b</i>	Eje <i>c</i>
PBIT: 540 – 700°C	0.69	0.60	0.67
P2BIT: 400-600°C	0.77	1.03	1.21
P3BIT: 350-600°C	1.14	1.04	1.24

4.3.2 Conductividad cc

En una muestra de material policristalino los bordes de grano están interconectados de tal modo que ofrecen un camino conductor de corriente continua, de manera que la determinación de la conductividad cc puede dar información acerca de la naturaleza del borde de grano. Más aún, si se mide en muestras de fases Aurivillius con grano orientado, con alta probabilidad podrían distinguirse las uniones entre granos tanto en el plano *a-b* como en la dirección *c* del material.

En la Figura 4.16 se presenta la conductividad cc en función de la temperatura de los materiales bajo estudio. En general, en todos los compuestos, el mecanismo de conducción, y la energía de activación correspondiente, varían de la misma manera con la temperatura. A temperaturas bajas la conductividad tiende a permanecer constante, con baja energía de activación, luego crece abruptamente y hace evidente la disminución de la conductividad con el incremento de PT en la composición de los materiales. Además, en función del comportamiento de la conductividad cc a temperaturas bajas, los compuestos pueden clasificarse en dos pares: {BIT, PBIT} y {P2BIT, P3BIT}. Cada par tiene igual conductividad, y el valor de la conductividad de la pareja BIT, PBIT es menor de la que presentan los compuestos P2BIT y P3BIT. Este resultado debe estar relacionado con la diferente naturaleza del borde de grano de los materiales P2BIT y P3BIT; en estos, la conductividad cc que se mide debe ser el aporte tanto del borde de grano como del grano, puesto que en el análisis de los arcos de impedancia se ha observado que los bordes de grano y el grano de estos materiales son muy semejantes, a diferencia de lo que ocurre en el BIT y PBIT. A temperaturas altas se hace evidente la influencia de la conductividad del grano puesto que la conductividad cc se reduce considerablemente con el incremento del contenido de plomo. Aún a altas temperaturas los materiales P2BIT y P3BIT tienen valores semejantes de conductividad cc, indicando la naturaleza semejante de sus bordes de grano.

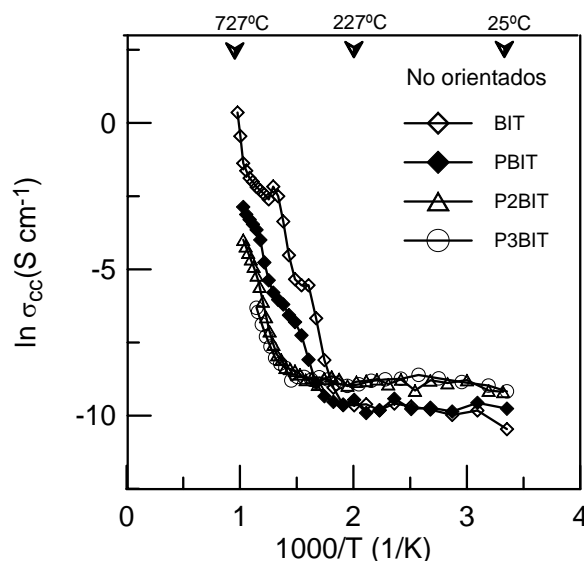


Fig. 4.16: Conductividad cc frente a la temperatura en los materiales cerámicos no texturados.

En las Figuras 4.17 a 4.20 se muestra la anisotropía, en cada uno de estos compuestos, de la dependencia de la conductividad σ_{cc} con la temperatura. Los valores de energía de activación se recogen en la Tabla 4.3.

Para el caso del BIT (Figura 4.17), el material de placas no orientadas y el eje c del material texturado se comportan de modo similar. Se observa una gran variación en torno a los 280°C y otras menores a 400°C y 500°C aproximadamente. Desde la temperatura ambiente y hasta $\sim 280^{\circ}\text{C}$, la conductividad σ_{cc} está controlada principalmente por el borde de grano, con una energía de activación de 0.05 eV , originada quizá en movimiento de cargas libres presentes en los bordes de grano. A partir de $\sim 280^{\circ}\text{C}$ se hace presente la influencia de la conductividad en las placas, puesto que la conductividad del eje c se hace menor que la del material no texturado. La energía de activación presenta variaciones en torno a 400 y 500°C , valores que se relacionan con los hombros observados en las curvas de constante dieléctrica frente a la temperatura para este material, y que se explican como provenientes de procesos de relajación iónica y de conducción (apartado 4.1). Es de esperar también que el incremento abrupto de la conductividad σ_{cc} a partir de $\sim 280^{\circ}\text{C}$ afecte tanto a la anomalía de mayor temperatura como a la relajación iónica de baja temperatura en concordancia con la explicación dada en 4.1. Un valor promedio de energía de activación igual a 0.75 eV puede calcularse entre 280 y 660°C . Es interesante comparar el valor de 0.75 eV encontrado aquí, con el de 0.73 eV encontrado por Shulman y col. (76) para la relajación de salto iónico ya mencionada; si bien son dos fenómenos diferentes los analizados (puesto que aquí tal valor pertenece básicamente a conducción por borde de grano), sus efectos pueden interferir. Las variaciones en los valores de energía de activación son notables en el BIT y, de forma particular, en la fase de mayor simetría la conducción no se debe únicamente a vacantes de oxígeno (39), ya que a éstas corresponden energías de activación del orden de 1 eV (86,87). Como sucede con la medida de conductividad σ_{ca} , no ha sido posible medir la conductividad σ_{cc} en el plano a - b de este material mediante el sistema experimental empleado. La transición de fase ferro-paraeléctrica que, para el material aquí procesado está en torno a los 660°C , es algo visible pero el cambio de pendiente no es tan considerable, lo cual indica

que la conductividad cc medida corresponde en mayor proporción a la del borde de grano.

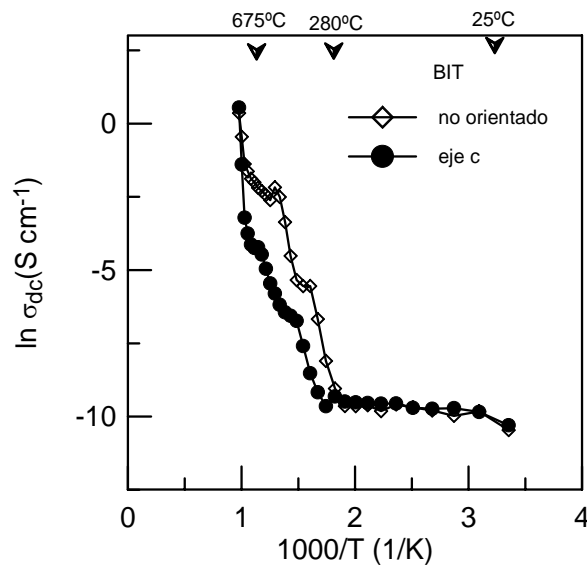


Fig. 4.17: Conductividad en corriente continua frente a la temperatura del material cerámico BIT texturado y no texturado.

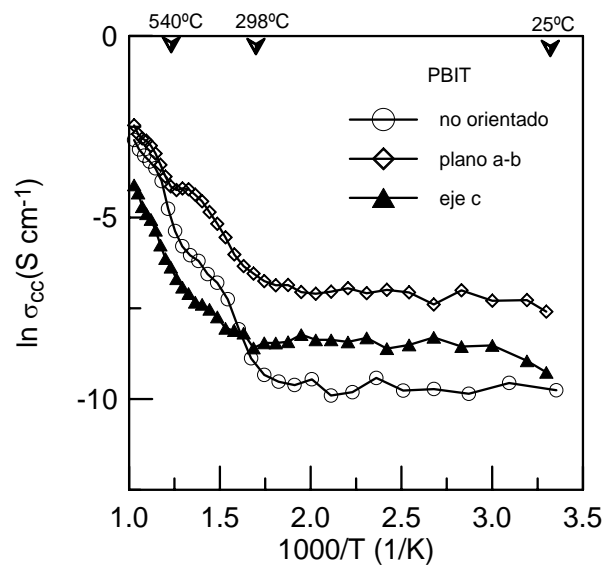


Fig. 4.18: Conductividad en corriente continua frente a la temperatura del material cerámico PBIT texturado y no texturado.

Algo muy similar ocurre en el material cerámico PBIT (Figura 4.18). Se produce un incremento notable de la conductividad cc en torno a 300°C tanto en el material sin orientación de placa como en el texturado. En general, el comportamiento de la conductividad cc del eje *c* del PBIT es muy similar a la del

plano *a-b*, y desde la temperatura ambiente hasta $\sim 300^{\circ}\text{C}$ superan a la conductividad del material sin texturar. Este resultado significa que los bordes de grano que unen las placas en el plano *a-b* son de naturaleza semejante a aquellos que unen las placas en la dirección *c*, excepto quizá en que la densidad de portadores del plano *a-b* es mucho mayor. En el material no orientado, es probable que los caminos de conducción no estén tan interconectados como en el material texturado, lo que reduciría la conductividad en el intervalo de temperatura entre 25 y $\sim 300^{\circ}\text{C}$. A partir de 300°C y hasta la temperatura de Curie ($\sim 540^{\circ}\text{C}$), se hace presente la conductividad de las placas del material, puesto que se superan las barreras de energía originadas en bordes de grano, entonces la conductividad del material no orientado crece y se aproxima al promedio de las curvas de conductividad del plano *a-b* y del eje *c*. En la fase paraeléctrica, es evidente que la conductividad *cc* del material no texturado está controlada por la conductividad de los bordes de grano que unen placas en planos paralelos al plano *a-b* cristalográfico. Los valores de energía de activación correspondientes se ajustan a esta interpretación (Tabla 4.3). Además, una variación no muy pronunciada de la energía de activación tiene lugar en torno a los 400°C en el material no orientado y en el plano *a-b*. Nuevamente, estos resultados se correlacionan con las anomalías observadas en las curvas de constante dieléctrica frente a temperatura de la fase ferroeléctrica del PBIT, que son muy apreciables a bajas frecuencias tanto en el material no orientado como en el plano *a-b* del material orientado (Figura 4.2). Las anomalías están originadas por procesos de conducción en el grano y en los bordes de grano y, al parecer, no se corresponden con una transición de fase. La energía de activación varía según el intervalo de temperatura y de manera similar al BIT: a temperaturas inferiores a 300°C , es del orden de 0.05 eV, indicando un movimiento de cargas libres en los bordes de grano; en el tramo intermedio (de 300°C hasta temperaturas cercanas a la de transición) aumenta a los valores promedio de 0.74 eV para el material sin orientación de placa, a 0.49 y a 0.37 eV para el plano *a-b* y el eje *c* del material texturado, respectivamente. El valor de 0.74 eV es semejante al encontrado en el BIT para un intervalo de temperatura similar, como puede verse en la Tabla 4.3. A partir de la temperatura de transición ferroeléctrica ($\sim 560^{\circ}\text{C}$ en las muestras texturadas) hay un comportamiento semejante y la energía de activación

se incrementa de modo similar en el plano *a-b* como en el material no texturado, como ya se indicó anteriormente.

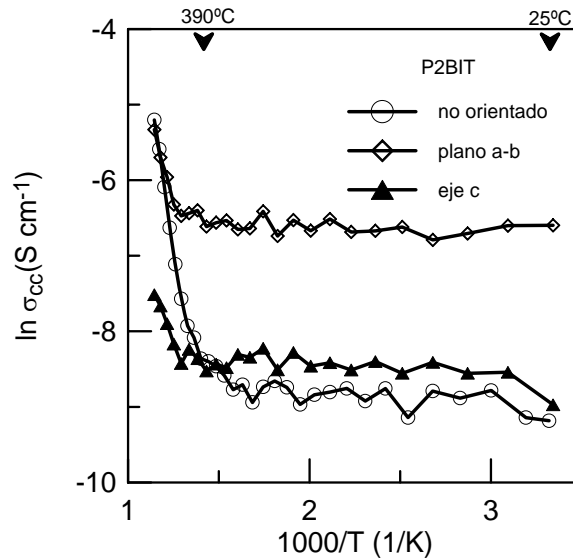


Fig. 4.19: Conductividad en corriente continua frente a la temperatura del material cerámico P2BIT texturado y no texturado.

En el compuesto P2BIT (Figura 4.19), se observa que la conductividad cc en los bordes de grano que unen las placas en planos paralelos al plano *a-b* y en planos paralelos al eje *c*, tiene un origen similar, y que la diferencia en el valor de conductividad debe provenir únicamente de una diferencia en la densidad de portadores de carga. Nuevamente se encuentra un rango de temperatura en el que predomina un movimiento de cargas libres en los bordes de grano, entre 25 y ~400°C. Además, en este intervalo, la conductividad cc del material sin orientación de placa es la menor, menor aún que la conductividad medida en el eje *c*, lo cual se explica por una baja interconexión de los bordes de grano en el material no texturado. A partir de ~400°C, las barreras que presentan los bordes de grano se superan y es visible el efecto de la conductividad del grano, incrementando la conductividad del material no orientado hasta valores cercanos al promedio de las conductividades en las dos direcciones del material texturado y, luego, la conductividad se acerca a la del plano *a-b* y es mayor en aproximadamente dos órdenes de magnitud que la correspondiente al eje *c*. Más aún, a alta temperatura la

conductividad del material no texturado tiende a ser mayor, probablemente esto se deba a que en el material no orientado la conducción tiene lugar en granos y bordes de grano que, como ya se indicó, a estas temperaturas son muy semejantes. Un resultado similar ha sido reportado por Miyayama *y col.* para la conductividad cc del compuesto tipo Aurivillius BBIT (88), al comparar un monocristal con una muestra policristalina del mismo material.

Considerando el bajo grado de texturación del material cerámico P3BIT (52%), se explica que la conductividad cc por los bordes de grano que unen placas en las dos direcciones estudiadas sea prácticamente la misma en el intervalo de temperatura entre 25 y $\sim 400^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.20) y que, como en todos los materiales analizados, se debe a movimiento de cargas libres con baja energía de activación, aproximadamente igual a 0.05 eV. Además, el menor valor de conductividad cc en el material no texturado, en este rango de temperatura, es consecuencia del bajo grado de interconexión de los bordes de grano. A partir de $\sim 400^{\circ}\text{C}$, y como en los casos anteriores, se observa la influencia de la conductividad del grano; la conductividad del material P3BIT no texturado crece notablemente y se aproxima al promedio de las correspondientes al plano *a-b* y al eje *c*. Aunque el grado de texturación es relativamente bajo, a temperaturas altas se hace presente la anisotropía de la conductividad entre el plano *a-b* y el eje *c*.

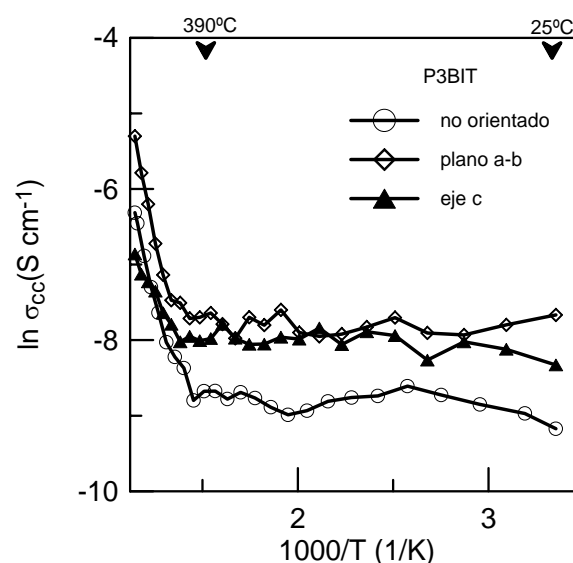


Fig. 4.20: Conductividad en corriente continua frente a la temperatura del material cerámico P3BIT texturado y no texturado.

Un resultado a destacar es el relacionado con la temperatura a la cual son superadas las barreras de energía originadas en bordes de grano. A partir de esta temperatura existe un incremento abrupto de la conductividad en los cuatro materiales aquí estudiados, debido a que la conducción eléctrica se da también por el interior de grano. El valor de tal temperatura es $\sim 300^{\circ}\text{C}$ para la pareja de materiales {BIT,PBIT}, y de $\sim 400^{\circ}\text{C}$ para los materiales {P2BIT,P3BIT}. Este resultado debe ser consecuencia de la menor conductividad del interior de grano de los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT, respecto a la que presentan los materiales BIT y PBIT, lo que a su vez proviene del menor número de vacantes presente en la estructura de dichos compuestos. Al ser la conductividad menor, se retrasa su influencia porque se requiere mayor energía (mayor temperatura) para superar las barreras originadas en los bordes de grano.

TABLA 4.3: Energía de activación (eV) en conductividad cc.

	No orientado	Plano <i>a-b</i>	Eje <i>c</i>
BIT: 25 a 280°C	0.05	----	0.05
280 a 660°C	0.75	----	0.60
PBIT: 25 a 300°C	0.05	0.05	0.05
300 a 540°C	0.74	0.49	0.37
540 a 680°C	0.60	0.65	0.98
P2BIT: 25 a 400°C	0.05	0.05	0.05
400 a 600°C	1.40	0.67	0.54
P3BIT: 25 a 400°C	0.05	0.05	0.05
400 a 600°C	0.82	0.99	0.41

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS

5.1. Polarización espontánea

Los materiales ferroeléctricos presentan como característica fenómenos de histéresis de la polarización frente al campo eléctrico aplicado. En este trabajo se han determinado los ciclos de histéresis ferroeléctrica de los diferentes compuestos. Debido a que la temperatura de transición de los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT es relativamente baja, es posible el uso de aceite de silicona como medio aislante para determinar los ciclos de histéresis ferroeléctrica hasta temperaturas próximas a la región de transición. A partir de estos resultados se ha obtenido la polarización espontánea, el campo coercitivo y la resistividad en función de la temperatura.

Para los materiales cerámicos BIT y PBIT sin texturación no se han obtenido ciclos saturados a temperatura ambiente, debido a que ambos materiales poseen campos coercitivos altos y una conductividad elevada. Los resultados para el BIT se presentan en la Figura 5.1 para diferentes valores de la intensidad máxima del campo aplicado. La asimetría que se observa en el caso del BIT puede estar asociada con fenómenos de relajación de carga espacial y, además, se encuentra lejos de la condición de saturación. Tal asimetría se ha observado también en BIT monocristalino encontrándose, además, que decrece cuando la muestra se somete a ciclos sucesivos (89).

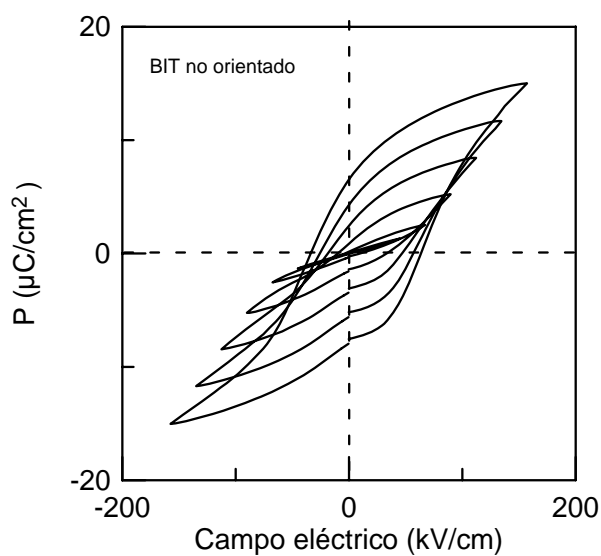


Fig. 5.1: Ciclos de histéresis del material cerámico BIT no texturado a intensidades máximas de campo aplicado de 46, 68, 91, 114, 136 y 159 kV/cm (a partir del ciclo interior).

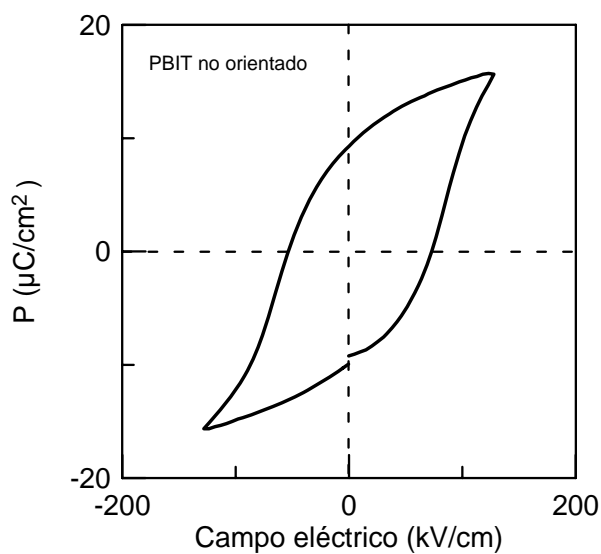


Fig. 5.2: Ciclo de histéresis del material cerámico PBIT no texturado.

Para el material PBIT sin orientación de grano se ha encontrado que el valor del campo coercitivo debe estar en torno a 70 kV/cm , valor mucho mayor que el presentado por Deveryn (90), igual a 9 kV/cm . A temperatura ambiente, la polarización espontánea del PBIT es algo mayor que 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figura 5.2). Los

resultados presentados ilustran las dificultades de polarización de las muestras BIT y PBIT.

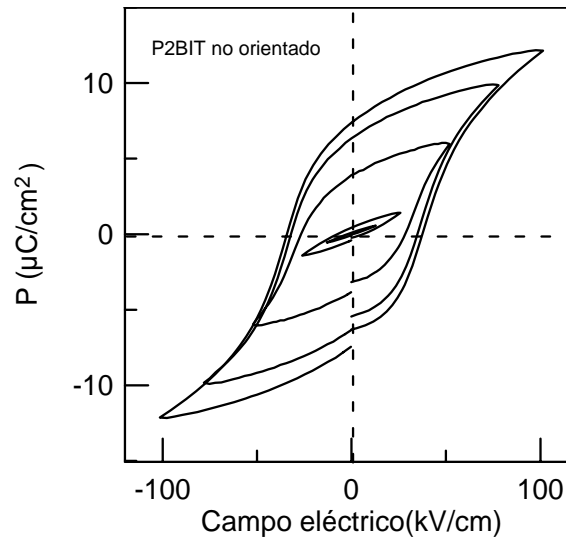


Fig. 5.3: Ciclos de histéresis del material cerámico P2BIT no texturado a intensidades máximas del campo aplicado de 13, 26, 53, 79 y 103 kV/cm (a partir del ciclo interior).

Para el material P2BIT, la evolución de los ciclos de histéresis para diferentes valores máximos de campo aplicado se muestra en la Figura 5.3. Al aumentar la intensidad del campo se observa claramente la inclinación de los ciclos que conduce a la saturación (78).

La Figura 5.4 corresponde a los ciclos de histéresis del material P2BIT a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 305 °C, es decir, hasta una temperatura ligeramente mayor que la correspondiente al máximo de constante dieléctrica a 1 MHz (285°C). A partir de estos ciclos se han obtenido los valores de polarización espontánea, campo coercitivo y resistividad en función de la temperatura para el material cerámico P2BIT. Los resultados se muestran en las Figuras 5.5 a-c. Al aproximarse la temperatura a la región de transición difusa, el ciclo se deforma a causa de los fenómenos de conductividad eléctrica, y hace imposible la determinación de los valores de polarización espontánea y campo coercitivo a esas temperaturas. La polarización espontánea tiende a cero de modo continuo según la expresión

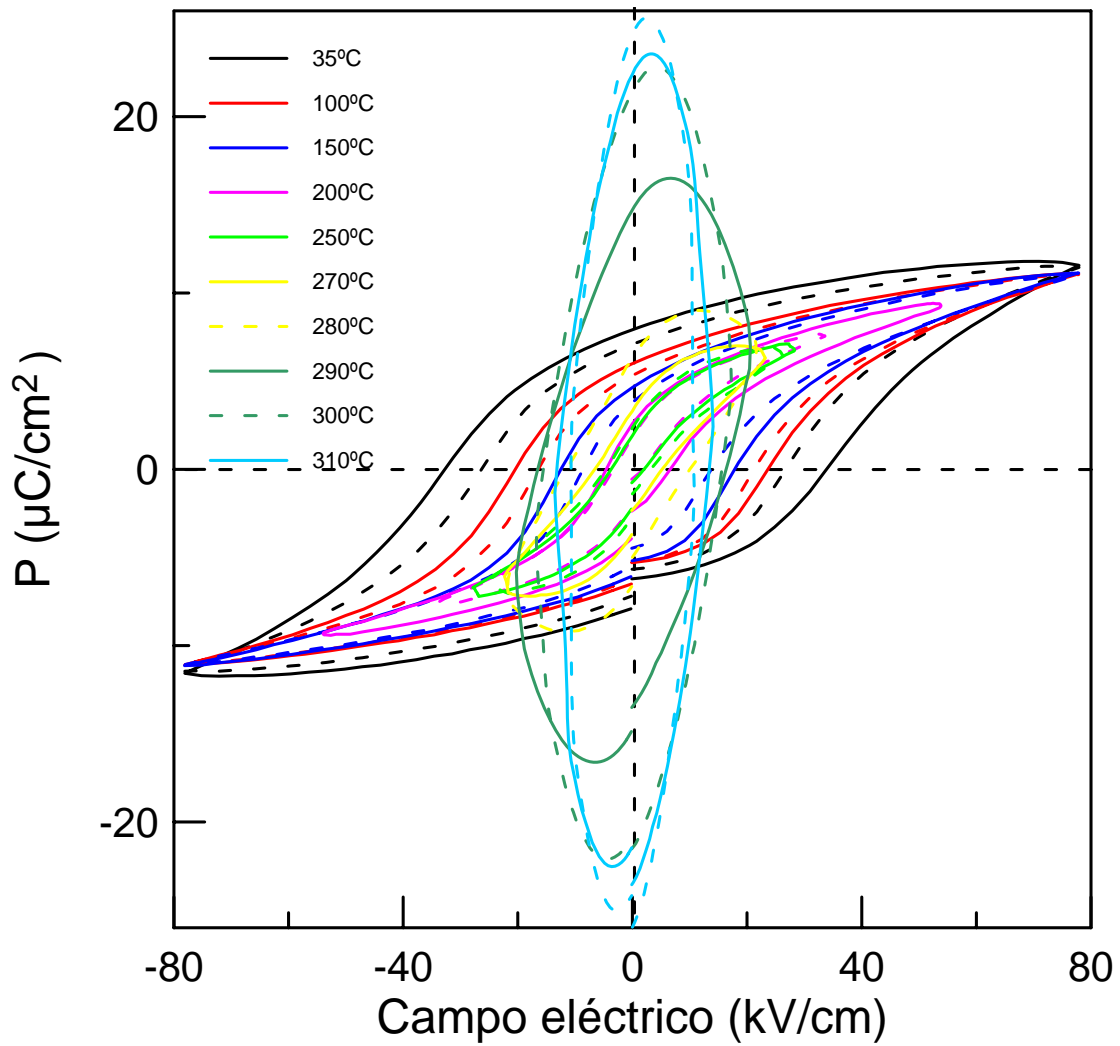


Fig.5.4: Ciclos de histéresis del material cerámico P2BIT no texturado en un intervalo de temperatura que incluye la zona de transición ferroeléctrica.

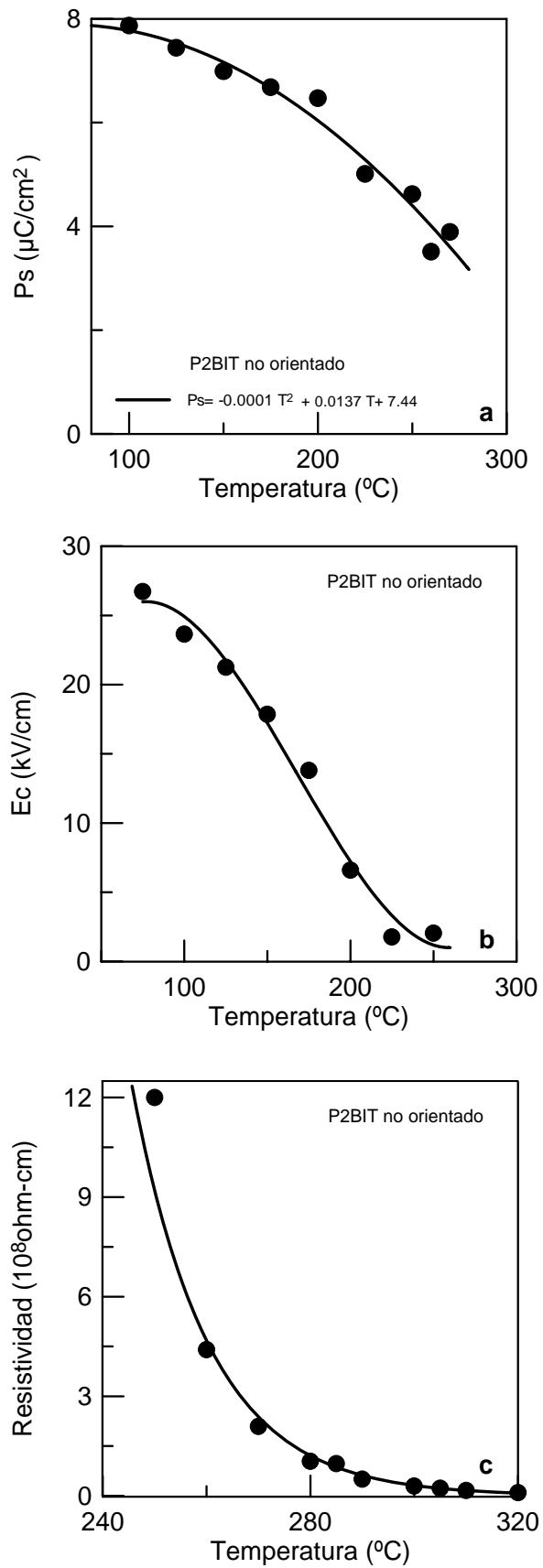


Fig. 5.5: Material cerámico P2BIT no texturado. Comportamiento con la temperatura de (a) polarización espontánea, (b) campo coercitivo y (c) resistividad.

$$P_S = -0.0001 T^2 + 0.0137 T + 7.44.$$

[10]

La causa de la deformación de los ciclos es la conductividad, según se desprende de la notable disminución de la resistividad en la zona de transición (Fig. 5.5c).

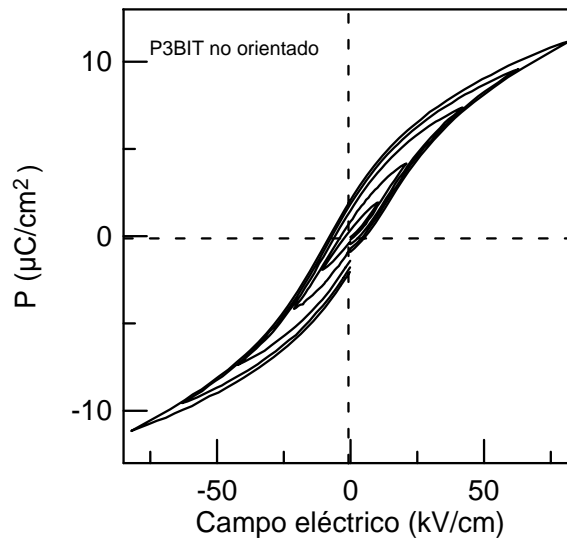


Fig. 5.6: Ciclos de histéresis del material cerámico P3BIT no texturado a intensidades máximas del campo aplicado de 11, 21, 43, 64 y 83 kV/cm (a partir del ciclo interior).

Los ciclos de histéresis del material P3BIT a diferentes valores máximos del campo aplicado se presentan en la Figura 5.6, y a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 300 °C se presentan en la Figura 5.7. En general, los ciclos son los de un ferroeléctrico relaxor típico (78). De los ciclos de la Figura 5.7 se obtienen los resultados que se muestran en las Figuras 5.8 a-c para la polarización espontánea, el campo coercitivo y la resistividad en función de la temperatura, respectivamente. La polarización espontánea sigue aproximadamente la siguiente ecuación:

$$P_S = -0.0002 T^2 + 0.0247 T + 4.96,$$

[11]

observándose que tiende a cero de forma gradual hasta valores de temperaturas ligeramente mayores que los de la zona de la transición difusa, lo que es consecuencia de su comportamiento relaxor. Los otros dos parámetros evolucionan

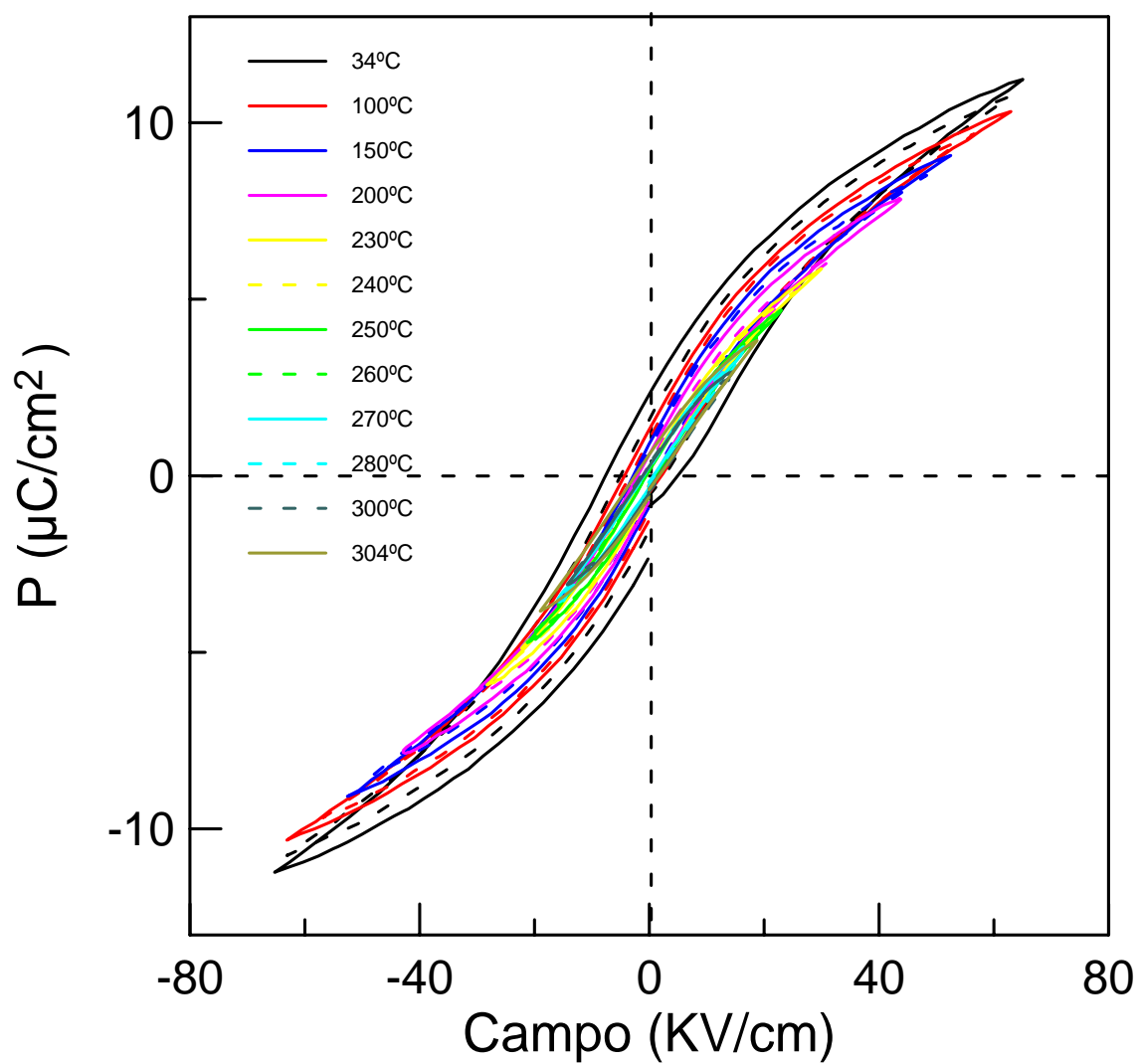


Fig. 5.7: Ciclos de histéresis del material cerámico P3BIT no texturado en un intervalo de temperatura que incluye la zona de transición ferroeléctrica.

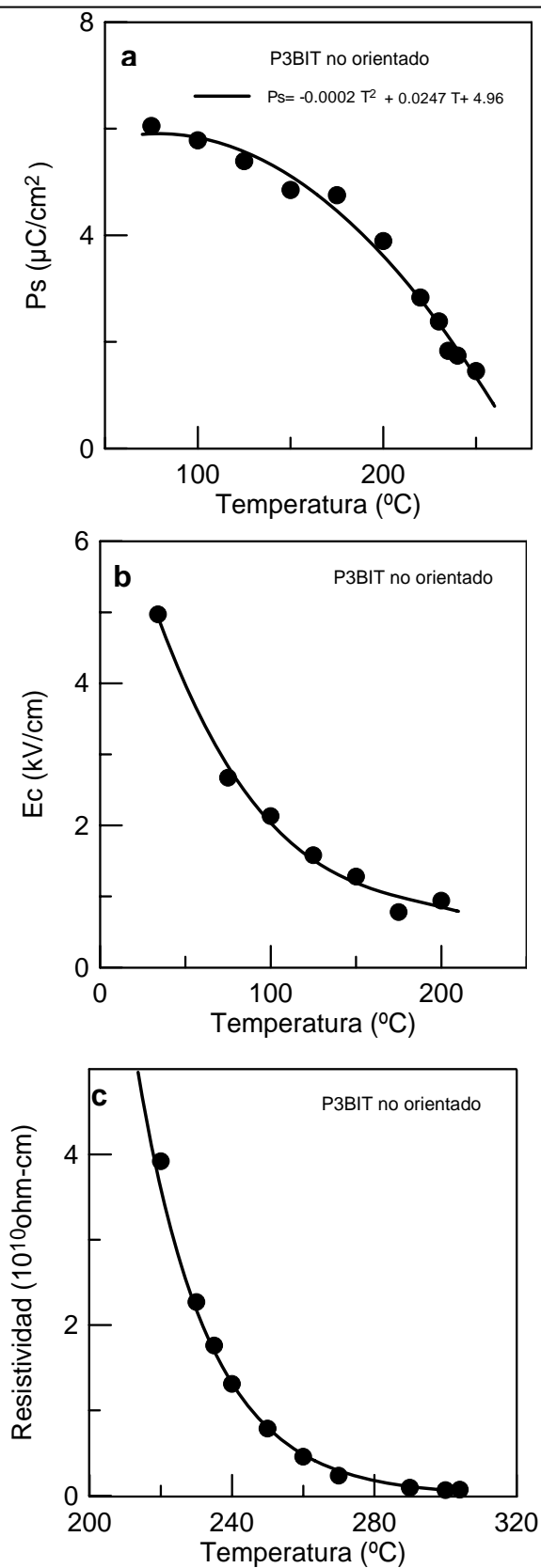


Fig. 5.8: Material cerámico P3BIT no texturado. Comportamiento con la temperatura de (a) polarización espontánea, (b) campo coercitivo y (c) resistividad.

de modo similar al caso del P2BIT, esto es, allí se manifiestan las propiedades conductoras a altas temperaturas.

De las medidas realizadas se han obtenido los siguientes valores de polarización espontánea a temperatura ambiente: $(10.5 \pm 1) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el P2BIT y $(6.6 \pm 1) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el material P3BIT, sin placas orientadas. Los valores de campo coercitivo son ~ 37.6 y ~ 5.0 kV/cm respectivamente. El valor de campo coercitivo bajo del material P3BIT, comparado con el P2BIT, es consecuencia de su naturaleza “más relaxora” (ver apartado 5.4), y significa que la polarización medida es principalmente inducida por el campo, antes que consecuencia de conmutación de dominios.

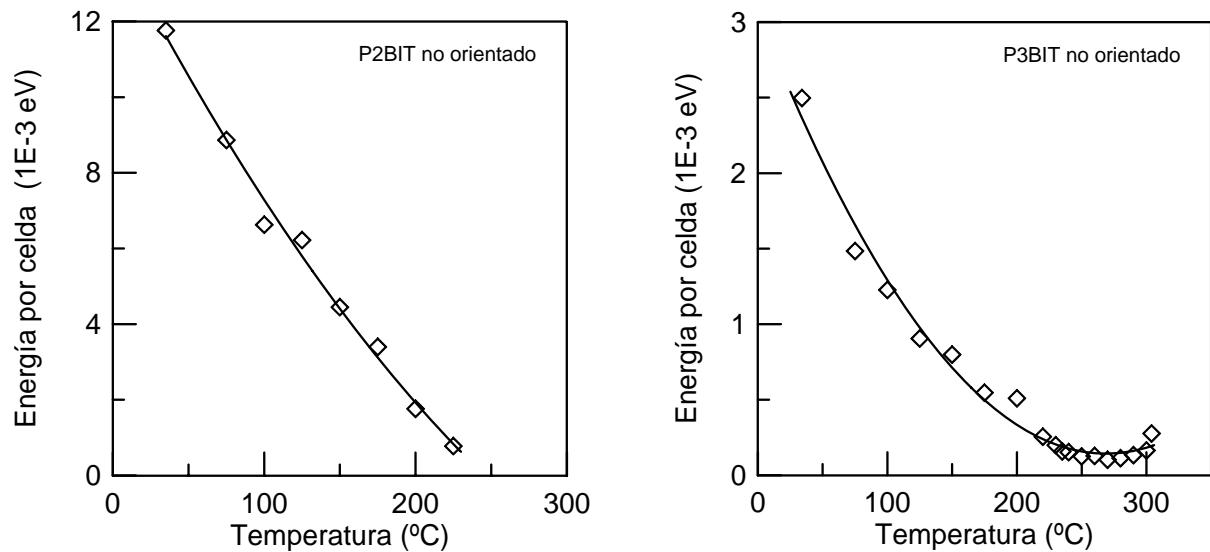


Fig. 5.9: Energía, por celda unitaria, necesaria para conmutar los dominios ferroeléctricos en los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT no texturados.

Lo anterior puede ilustrarse con el siguiente análisis. El trabajo realizado para variar la polarización de un cristal de volumen V , con el campo E_i totalmente encerrado en el cristal es (91)

$$dW = VE_i dD_i, \quad [12]$$

donde D_i es el vector desplazamiento eléctrico. Por lo cual, la densidad de energía necesaria para reorientar los dominios ferroeléctricos cuando se aplica un campo eléctrico alterno estaría dada por el área del ciclo de histéresis. Esta magnitud se ha calculado aquí en función de la temperatura para los compuestos P2BIT y P3BIT, y con ella se ha obtenido la energía requerida para reorientar el dipolo elemental de una celda primitiva, suponiendo un comportamiento homogéneo del material (Figura 5.9). En un amplio intervalo de temperatura, correspondiente al rango de transición ferroeléctrica, el material P3BIT sería, teóricamente, de fácil polarización en comparación con el P2BIT, pues la energía que se necesita para reorientar los dipolos es mucho menor. Se verá que esto no es así al estudiar la piezoelectricidad (Capítulo 6), y que el P3BIT carece de macrodominios ferroeléctricos.

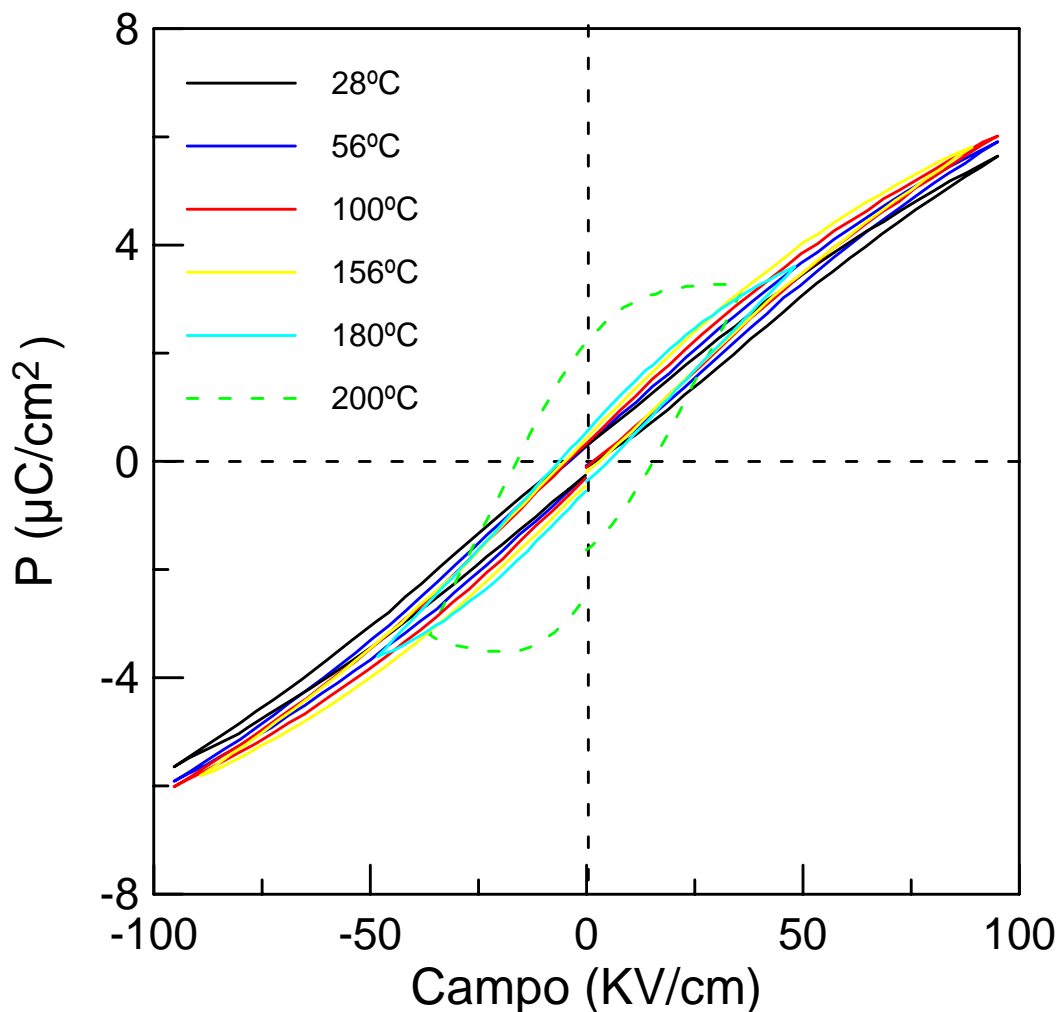


Fig. 5.10: Ciclos de histéresis del material cerámico B2BIT no texturado a temperaturas menores que la del máximo de constante dieléctrica.

El comportamiento ferroeléctrico del compuesto cerámico B2BIT se muestra en la Figura 5.10, donde se representan los lazos de histéresis a diferentes temperaturas hasta 200°C, es decir, en la región de transición difusa. Se observa que la energía requerida para conmutar los dominos es relativamente baja y, en general, el comportamiento es aquel de un material ferroeléctrico relaxor pues la histéresis no desaparece por completo en la zona de transición (78). Además, la conductividad del material interfiere notablemente en la medida a partir de 200°C.

5.2. Orientación de placa e Histéresis

En las Figuras 5.11 a-d se presentan las medidas de ciclos de histéresis para muestras texturadas cuando se aplica el campo eléctrico tanto en la dirección paralela como en la dirección perpendicular a la presión de texturación. Estas curvas han sido medidas a temperatura ambiente. Los resultados muestran con claridad que la polarización espontánea en los materiales estudiados tiene la componente de mayor magnitud en el plano *ab* cristalográfico. En el caso del BIT se está lejos de la condición de saturación (Figura 5.11a).

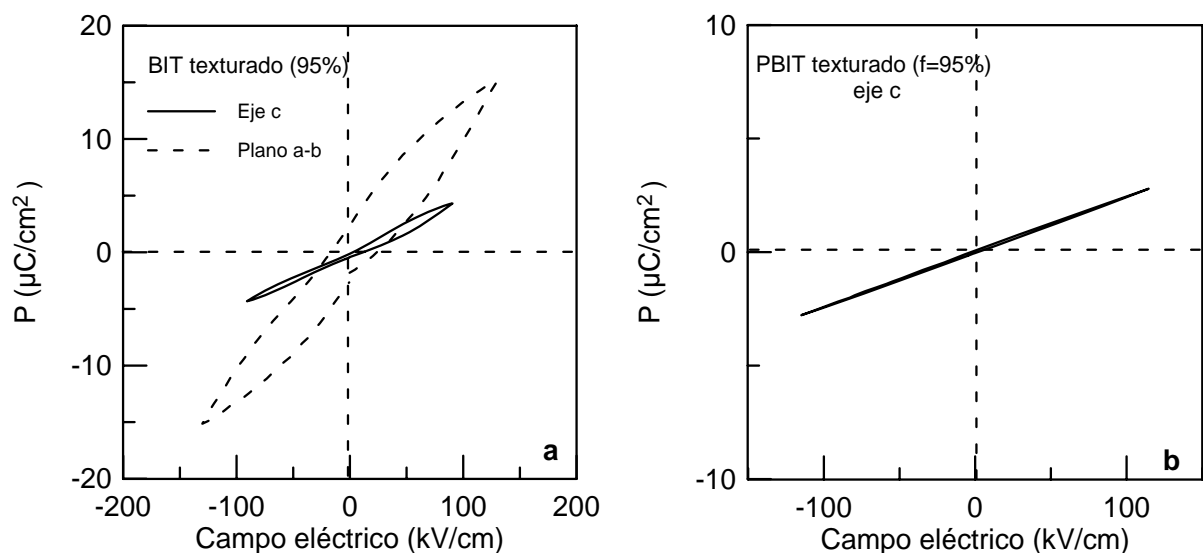


Fig. 5.11: Anisotropía de los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos con grano orientado (a) BIT, (b) PBIT.

Se observa que prácticamente no existe polarización espontánea a lo largo del eje c cristalográfico en el material cerámico PBIT con placas orientadas al 95%. Es importante notar el alto grado de orientación de placa y el alto valor máximo del campo aplicado (Fig. 5.11b). Ciclos de histéresis del plano a - b del material cerámico PBIT, con placas orientadas, no se han obtenido debido al campo coercitivo elevado y a la conductividad eléctrica alta de las muestras.

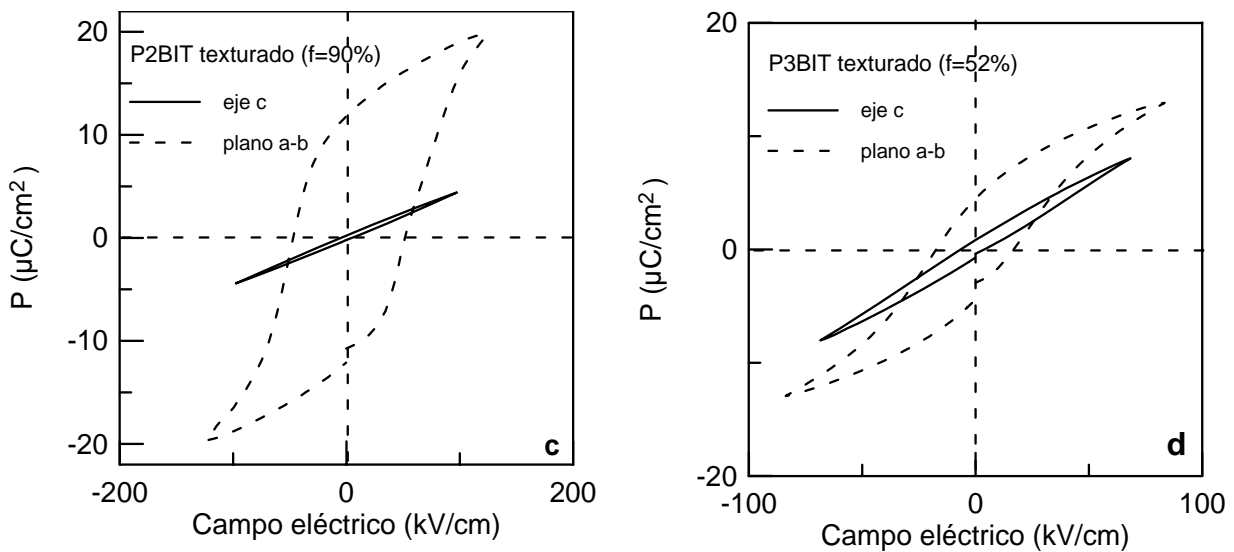


Fig. 5.11: Anisotropía de los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos con grano orientado (c) P2BIT, (d) P3BIT.

Las curvas de histéresis del material P2BIT de placa orientada (Fig. 5.11c) reproducen la tendencia de los resultados reportados por Miyayama y *col.* para el P2BIT monocristalino (26) a la temperatura de 150°C. Si la texturación de los granos en materiales cerámicos es un método para simular el monocristal, este resultado demuestra además que los bordes de grano del material P2BIT aquí estudiado, son tales que casi no afectan a las propiedades ferroeléctricas de todo el material. Existe entonces la posibilidad de controlar la polarización espontánea de las fases Aurivillius ferroeléctricas a través de la orientación de placa. En otras palabras, si se desea tener un material cerámico con un valor dado de polarización espontánea en la dirección paralela al plano a - b cristalográfico, se puede calcular el grado de orientación que debe tener y texturar el material en las condiciones

correspondientes. El estudio de la relación existente entre grado de orientación de las placas y condiciones de sinterización bajo presión, por ejemplo, ya ha sido abordado por varios investigadores (60).

Los resultados de la medida de histéresis en el material cerámico texturado P3BIT (Fig. 5.11d) llaman la atención si se compara el bajo grado de orientación de placa y la notable diferencia entra las dos condiciones de medida. A pesar del intenso campo aplicado en la dirección paralela al eje c , se observa un ciclo de histéresis débil en este material; la pequeña polarización encontrada puede muy bien explicarse por la contribución de los planos a - b debida al bajo grado de orientación de placa, que es de 52%.

Se ha sugerido por parte de Newnham *y col.* (46) que las fases Aurivillius ferroeléctricas con el valor de m par no poseen polarización espontánea en la dirección del eje c , debido a que poseen un plano especular de simetría perpendicular a dicho eje. De algún modo esta hipótesis estaría siendo confirmada por los resultados expuestos en este estudio para los materiales PBIT ($m=4$) y P3BIT ($m=6$). Este resultado y aquel del desplazamiento de la temperatura de Curie en los compuestos con m par texturados son consecuencia de la rotación en “zig zag” sin distorsión de los octaedros, que permite la conservación del elemento de simetría especular en la transición de fase. Esto no ocurre en los compuestos con m impar, y así se explica la componente pequeña de polarización espontánea en la dirección c (26,27).

5.3. Polarización espontánea y Temperatura de Curie

La polarización espontánea y la temperatura de Curie son dos propiedades macroscópicas importantes de los materiales ferroeléctricos. Sus magnitudes están relacionadas con la estructura cristalina del material, así como con la deformación que sufre aquella en una transición de fase ferro-paraeléctrica. El planteamiento de una relación cuantitativa entre dichas propiedades puede ayudar a entender mejor los complejos mecanismos que originan la ferroelectricidad en determinados casos.

Se han realizado diversos estudios en este sentido. Particularmente, para ferroeléctricos desplazativos se han propuesto relaciones entre la polarización espontánea, la temperatura de Curie y el desplazamiento iónico Δz del ion activo ferroeléctrico. Abrahams y col. (92) han sugerido, basándose en datos de 10 materiales desplazativos, las siguientes ecuaciones:

$$T_C = B(\Delta z)^2; \quad P_S = K(\Delta z), \quad [13]$$

donde $B = (2.00 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}/\text{\AA}^2$ y $K = (258 \pm 9) \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{\AA}$. De allí se deduce la relación cuadrática

$$T_C = (B/K^2) P_S^2. \quad [14]$$

El parámetro B se interpreta como una fuerza promedio entre el ion activo y el octaedro de oxígenos circundante. La relación entre P_S y desplazamiento iónico es intuitivamente obvia, por definición de momento dipolar. Pero, ¿son B y K constantes para todos los materiales ferroeléctricos desplazativos? Para responder a esta pregunta Samara (93) realizó un estudio de la variación de P_S y de T_C con alta presión para 3 ferroeléctricos con estructura perovskita: BaTiO₃, PbTiO₃, SbSI₃. Si son constantes, entonces ha de cumplirse la ecuación

$$\partial \ln T_C / \partial p = 2 \partial \ln P_S / \partial p, \quad [15]$$

donde p es la presión; la conclusión fue de que B y K no son constantes y que más bien se cumple una relación del tipo

$$T_C \propto P_S, \quad \text{si } P_S \propto \Delta z. \quad [16]$$

Se debe resaltar que una relación lineal entre P_S y T_C fue descartada en los trabajos de Abrahams por falta de base física. Además, en la aproximación estadística para ferroeléctricos desplazativos de Lines (94), se obtiene para la polarización iónica una ecuación del tipo $T_C = DV \langle P_S \rangle^2$, donde el factor DV depende del volumen V de la

celda primitiva; $\langle \rangle$ simboliza el valor promedio. El sistema asumido por Lines consiste en celdas primitivas esencialmente independientes, cada una con el mismo conjunto de frecuencias de modos ópticos; la interacción entre celdas se introduce en una aproximación de campo efectivo, centrando la atención en una celda y reemplazando las demás por el promedio térmico del conjunto. Así se obtiene un Hamiltoniano efectivo microscópico del desplazamiento, y la consideración de interacciones no armónicas hasta cuarto orden para el caso de único modo óptico de vibración dependiente de la temperatura, conduce al resultado antes anotado. En todo caso, la conclusión es que los parámetros B y K deben depender de la estructura. Ajustes por mínimos cuadrados entre T_C y Δz y entre T_C y P_S para diferentes materiales clasificados por su estructura fueron realizados por Singh y col. (12), proponiéndose las siguientes relaciones para los compuestos ferroeléctricos laminares de bismuto (FLB): $T_C = 1.66 \times 10^3 (\Delta z)^{0.364}$, $T_C = 526.33 + 8.25 P_S$; con T_C en K, el desplazamiento en Å y la polarización espontánea en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. En dicho trabajo se han utilizado datos de T_C y Δz para 4 materiales FLB y de T_C y P_S para 6 compuestos FLB; cabe aclarar que no todos los datos de polarización espontánea utilizados corresponden a la misma temperatura, y es evidente que el ajuste entre T_C y P_S no es satisfactorio (Figura 5.12).

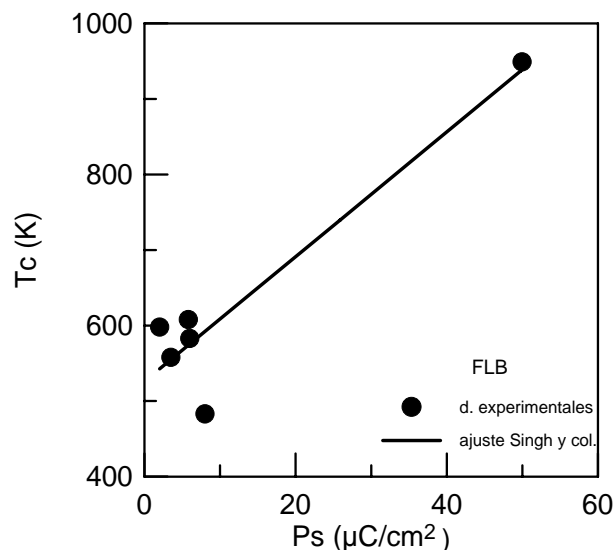


Fig. 5.12: Ajuste de Singh y col. (12) de la relación entre temperatura de Curie y polarización espontánea para 6 materiales FLB.

Si se corrigen los datos utilizados en el trabajo de Singh y se añaden los valores de T_C y P_S encontrados aquí para los compuestos PBIT, P2BIT y P3BIT, se obtiene el resultado en el que el mejor ajuste es logarítmico pero carece de justificación física. Sin embargo, si se incorporan además los datos proporcionados por Withers y *col.* (47-49) para los compuestos Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ obtenidos de un análisis fino de sus estructuras, el ajuste buscado es aquel que se presenta en la Figura 5.13, donde la función de ajuste elegida es un polinomio de segundo grado. Otras funciones dan un resultado similar, pero el polinomio elegido puede justificarse mejor desde el punto de vista físico: el término de segundo orden está de acuerdo con la teoría de Lines, y el término de primer orden muy probablemente se relaciona con la actividad ferroeléctrica de más de un ión. Newnham y *col.* (46) sugieren una relación lineal entre T_C y Δz para los compuestos laminares BIT, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ y Bi_2WO_6 , a los que se les une el titanato de plomo, que son compuestos que incluyen bismuto y/o plomo.

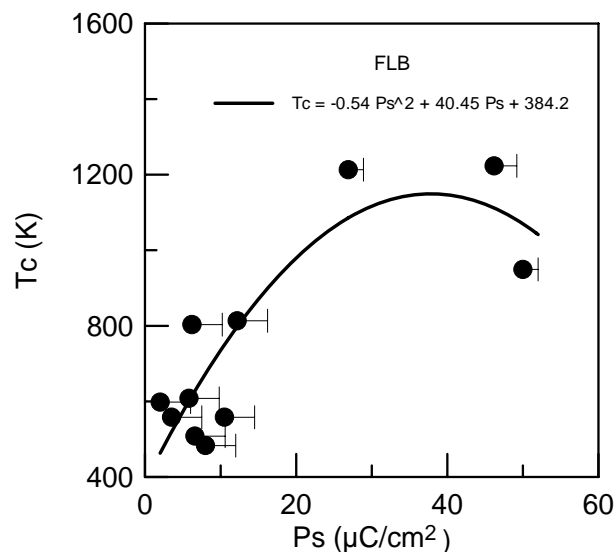


Fig. 5.13: Tendencia de la relación entre temperatura de Curie y polarización espontánea para varios FLB desplazativos.

El ajuste propuesto aquí debe tomarse como una tendencia puesto que, por una parte, los valores de polarización espontánea usualmente están subestimados cuando se determinan a partir de ciclos de histéresis no saturados; por esta razón

se han estimado errores únicamente positivos para esta magnitud a partir de las medidas realizadas en este trabajo. Por otra parte, el valor de temperatura de Curie depende de si un material está en forma de monocristal o de cerámica; en este último caso, a veces influye considerablemente el método de procesamiento. Además, las mayores discrepancias que se presentan en este tipo de análisis corresponden a materiales que incorporan bismuto y plomo (95). Como se sabe, los átomos de plomo y bismuto tienen estructura electrónica similar ($6s^2$) y forman compuestos con enlace covalente fuerte, lo que hace que sean iones ferroeléctricamente activos; es decir, en la transición de fase participan junto a los iones que se encuentran en el centro de los octaedros de oxígeno. De modo que sus desplazamientos deben tomarse en cuenta al buscar teóricamente una relación entre los parámetros antes mencionados.

5.4. LA TRANSICIÓN FERROELÉCTRICA

5.4.1 Carácter de la transición

En el apartado 4.1 referente a las propiedades dieléctricas se presenta la evolución de la transición de fase ferroeléctrica en los materiales bajo estudio (Figura 4.7): al aumentar sucesivamente un mol de titanato de plomo al BIT se pasa de una transición normal a una difusa, disminuye la temperatura de Curie y la estructura cristalina alcanza mayor simetría (Figura 3.9a). Si la simetría crece, es claro que la temperatura de transición a la fase paraeléctrica debe ser menor y, en los materiales aquí estudiados, parece ser que además origina heterogeneidad estructural que da origen a comportamiento relaxor. Puesto que la incorporación de PT también separa las capas de óxido de bismuto (Figura 3.9b), la variación de la temperatura de transición estaría indicando que tales capas participan en la actividad ferroeléctrica (10). Por otra parte, el BBIT es claramente relaxor, y el B2BIT aparentemente no tiene relajación con respecto a la frecuencia, o no se ha podido detectar por ser muy pequeña, pero tiene una transición difusa evidente. El caso del B2BIT es especial debido a que la presencia de 5 capas octaédricas y el radio iónico grande del bario dificultan la síntesis del compuesto como ya se anotó

en el primer apartado, lo que muy probablemente origina mayores fluctuaciones microscópicas estructurales y de composición. Se ha encontrado en este estudio que su estructura pertenece al grupo espacial de simetría monoclinica, con un ángulo de inclinación 89.87 grados, es decir, la distorsión es pequeña.

La transición difusa y relaxora que muestran los compuestos P2BIT y P3BIT puede estar causada por la heterogeneidad estructural que incluyen simetrías tetragonal y ortorrómbica, y las transiciones ferroeléctricas difusas de los materiales BBIT y B2BIT lo pueden estar por heterogeneidades con simetrías ortorrómbica y monoclinica. Tanto el radio iónico como la polarizabilidad de los cationes Pb (valencia +2) y Ba (valencia +2), y el incremento de las capas perovskita en la estructura, originan tales distorsiones estructurales.

Es notoria la presencia del plomo en los compuestos con características relaxoras. Tanto su radio iónico relativamente pequeño como su propiedad de formar enlaces covalentes en la estructura debido a su par electrónico solitario (30,95), deben explicar parcialmente los resultados aquí encontrados. En efecto, se ha encontrado que el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, homólogo al P2BIT, tiene una T_C cercana a la de éste, pero su transición ferroeléctrica no es relaxora (10,80).

Parece importante entonces analizar la transición ferroeléctrica de estos materiales por otras técnicas como la espectroscopía Raman, como se verá más adelante. Particularmente es interesante comparar los modos de vibración que aparecen en los cuatro compuestos estudiados y, además, estudiar la variación de estos modos de vibración con la temperatura.

5.4.2 Orden de la transición

Las transiciones ferroeléctricas se definen como discontinuas (primer orden), continuas (segundo orden) y de “segundo casi de primer orden” (96), en relación a la forma cómo varía la polarización espontánea con la temperatura. Una forma de estudiar el orden de la transición es representando el inverso de la constante dieléctrica frente a la temperatura, esto se muestra en la Figura 5.14 para los

materiales cerámicos BIT y PBIT aquí estudiados y que poseen transición normal. De esta representación se deduce que la transición del BIT posiblemente es de primer orden, aunque en la fase ferroeléctrica la constante dieléctrica se ve incrementada por la alta conductividad del material, lo cual reduce la pendiente y así el valor no es el esperado por el modelo de Landau, esto es, para transiciones de fase de primer orden, la pendiente en la fase ferroeléctrica debe ser 4 veces la pendiente de la fase paraeléctrica (97). En el caso del PBIT la transición es de segundo orden y, aproximadamente, la pendiente de la recta en la fase ferroeléctrica es el doble de aquella de la fase paraeléctrica, como debe ser según la teoría de Landau para transiciones de fase (96,97). En ambos casos, BIT y PBIT, se cumple la ley de Curie – Weiss

$$\varepsilon = C/(T-T_0), \quad [17]$$

donde C es la constante de Curie y T_0 el punto de Curie. Los valores de C para el BIT y PBIT son iguales a $2.174E+5^\circ\text{C}$ y $0.885E+5^\circ\text{C}$ respectivamente. Además, para el BIT, $T_0 = 522^\circ\text{C}$. Los valores de constante de Curie están en el orden de magnitud de la mayoría de ferroeléctricos desplazativos (98).

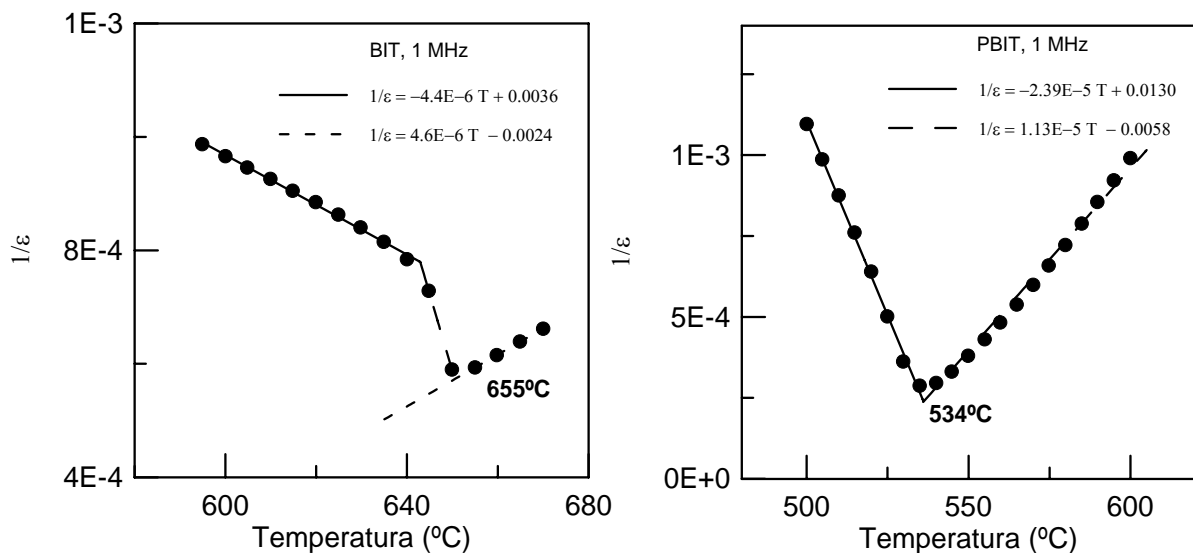


Fig. 5.14: Inverso de la constante dieléctrica frente a la temperatura de los materiales cerámicos BIT y PBIT no texturados, en la región próxima a la transición ferroeléctrica.

Para los compuestos relaxores que, como se sabe, no se ajustan a la ley de Curie – Weiss, se puede utilizar el modelo de Rolov y Smolenski (99,78) que, considerando una distribución gaussiana de las temperaturas de Curie locales en el material, da la siguiente relación para la condición $T > T_m$, donde T_m es la temperatura del máximo de la constante dieléctrica máxima ϵ_m :

$$1/\epsilon = (1/\epsilon_m) \exp. \{ -(T-T_m)^2/2\delta^2 \}, \quad [18]$$

δ es la desviación estándar de la distribución que, en este caso, es una medida del grado de difusividad de la transición. Si en el desarrollo en serie del término exponencial se considera $\delta \gg (T-T_m)$, es posible retener tan solo hasta el segundo término obteniéndose la ecuación:

$$1/\epsilon \sim 1/\epsilon_m + (1/2\epsilon_m \delta^2)(T-T_m)^2. \quad [19]$$

La condición anotada para llegar a esta expresión significa que a mayor difusividad la aproximación sirve para un mayor intervalo de temperatura, y viceversa.

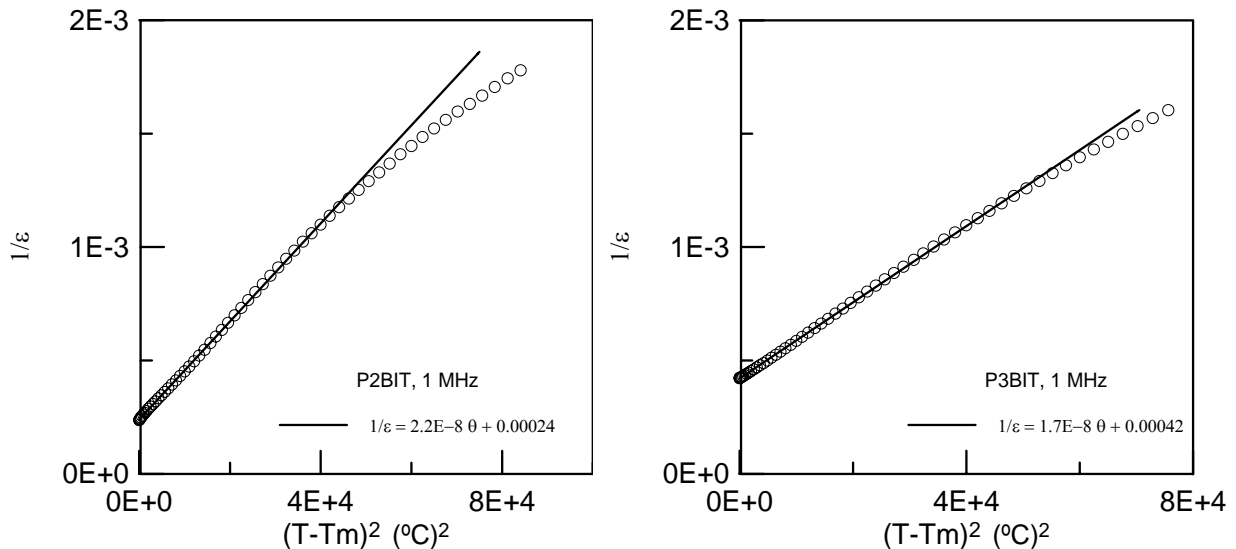


Fig. 5.15: Inverso de la constante dieléctrica frente a $(T-T_m)^2 \cong \theta$ de los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT no texturados, por encima de la temperatura del máximo de la constante dieléctrica.

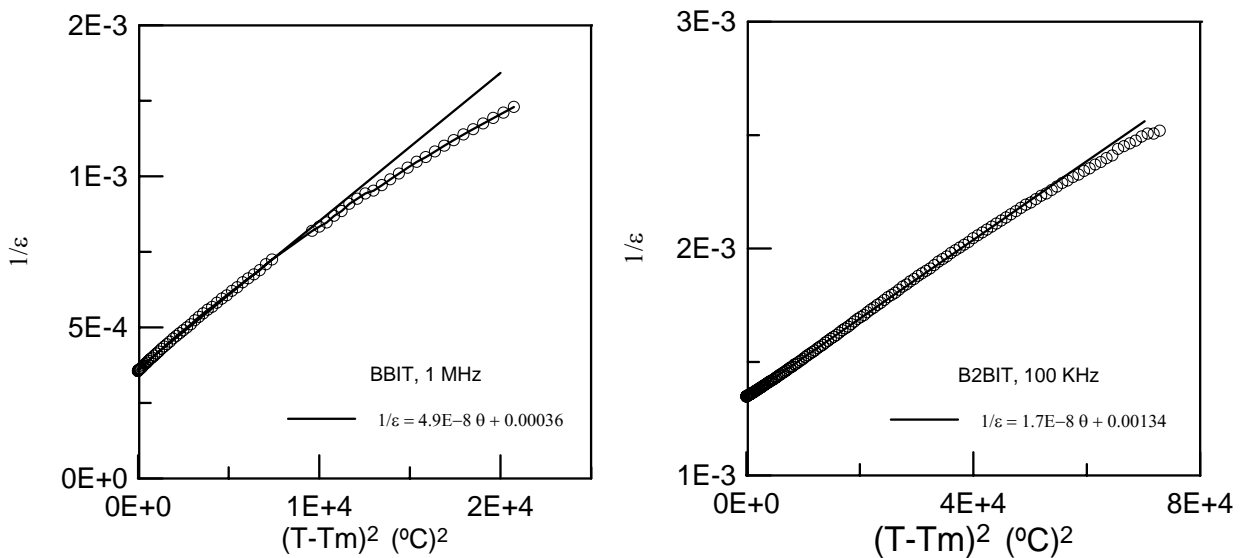


Fig. 5.16: Inverso de la constante dieléctrica frente a $(T-T_m)^2 \cong \theta$ de los materiales cerámicos BBIT y B2BIT no texturados, por encima de la temperatura del máximo de la constante dieléctrica.

Para determinar la difusividad δ en los materiales relaxores aquí estudiados se representa (Figuras 5.15 y 5.16) el inverso de la constante dieléctrica frente a $(T-T_m)^2$ en la fase paraeléctrica y se realiza el correspondiente ajuste lineal, cuya pendiente es $(1/2\varepsilon_m\delta^2)$. Los valores así obtenidos son: 73°C para el P2BIT, 111°C para el P3BIT, 60°C para el BBIT y 200°C para el B2BIT. Estos valores cuantifican lo que se observa cualitativamente en sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. Los compuestos B2BIT y P3BIT poseen una amplia zona de transición y sus ciclos de histéresis son muy delgados, característicos de ferroeléctricos relaxores; por el contrario, los compuestos BBIT y P2BIT tienen una región de transición menor.

En transiciones difusas, la curva que se obtiene de constante dieléctrica frente a temperatura puede considerarse como envolvente de las curvas de las diferentes transiciones de las regiones microscópicas, y estas transiciones pueden ser de cualquier orden. A continuación se determina el orden de transición predominante en los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT, ajustando los datos experimentales de la polarización espontánea con un cálculo promedio.

Al descubrirse el comportamiento ferroeléctrico relaxor en el $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, ó PMN, Smolenski e Isupov (57) introdujeron el concepto de transición de fase difusa, como consecuencia de fluctuaciones de composición a escala microscópica. La transición ferroeléctrica ocurriría en regiones aisladas del cristal, con tamaños de 100 a 1000 Å, independientemente entre ellas, con una temperatura de transición local que depende de la composición de la región individual. De manera que para un ferroeléctrico relaxor, la polarización espontánea puede expresarse como un promedio de aquellas correspondientes a cada región microscópica, así (100,101):

$$P_s = \int P_s(T, \theta) f(\theta) d\theta / \int f(\theta) d\theta, \quad [20]$$

donde la variable de integración θ es la temperatura de transición ferroeléctrica local, variando teóricamente entre cero e infinito. La función de distribución de esta temperatura, $f(\theta)$, por simplicidad se supone gaussiana:

$$f(\theta) \propto \exp[-(\theta - T_m)^2 / 2\delta^2]. \quad [21]$$

Si la transición de fase local es de primer orden, entonces para $T < \theta$ (102)

$$P_s(T, \theta) = \{ (8 \Delta\theta / 3\beta C) (-1 - [1 - 3(T - \theta_0) / (4\Delta\theta)]^{1/2}) \}^{1/2}, \quad [22]$$

donde θ_0 es la temperatura de Curie-Weiss local, $\Delta\theta = \theta - \theta_0$, C es la constante de Curie local, y $\beta < 0$ es el coeficiente que aparece en la siguiente expresión de la energía libre en términos de la polarización (102):

$$F = F_0 + (\alpha/2)(T - \theta)P^2 + (\beta/4)P^4 + (\gamma/6)P^6 + \dots \quad [23]$$

Si la transición local es de segundo orden, entonces para $T < \theta$:

$$P_s(T, \theta) = \{ -(\beta/2\gamma) (1 - [1 + 4\gamma(\theta - T) / (C\beta^2)]^{1/2}) \}^{1/2}, \quad [24]$$

en la que $\beta > 0$; si se asume que $\gamma = 0$ se llega a la expresión más usual $P_s(T, \theta) = [(\theta - T) / \beta C]^{1/2}$. En los dos tipos de transición se tiene $P_s(T, \theta) = 0$ si $T \geq \theta$.

El cálculo de la expresión [20] se realizó mediante un programa informático para diferentes valores de T . En las integraciones se tomó T como límite inferior en lugar de cero, lo cual considera que $P_s(T, \theta) = 0$ si $T \geq \theta$, y 5000 como límite superior en lugar de infinito, valor suficientemente alto para estos materiales. La constante C se fijó del ajuste lineal entre $1/\varepsilon$ y T , obteniéndose el valor 3.7×10^5 °C tanto para el P2BIT como para el P3BIT, de donde es posible confirmar que estos ferroeléctricos también son desplazativos (98), tal como se ha supuesto anteriormente. Los valores de las demás constantes que mejor ajustan los datos experimentales son:

TABLA 5.1: PARÁMETROS UTILIZADOS AL EVALUAR LA ECUACIÓN [20]

	Compuesto	$\Delta\theta$ (°C)	β (cm ⁴ /μC ²)	γ (cm ⁶ /μC ⁴)
Primer orden	P2BIT	5	-0.25×10^{-5}	-----
“	P3BIT	5	-0.5×10^{-5}	-----
Seg. orden	P2BIT	-----	1×10^{-10}	1.3×10^{-11}
“	P3BIT	-----	1×10^{-10}	2.3×10^{-11}

Los resultados se muestran en la Figura 5.17. Los valores experimentales de polarización espontánea contienen error por defecto, principalmente a temperaturas bajas, y a temperaturas cercanas a la del máximo de constante dieléctrica pueden estar afectados por la conductividad del material. Se realizó también el cálculo para transiciones de segundo orden considerando $\gamma = 0$ (“2° orden aprox.” en la Figura 5.17), es decir, asumiendo despreciable el término de sexto orden en el desarrollo en serie de la energía libre, respecto a los demás términos. Justamente este término es importante en el caso del P2BIT, pues el cálculo aproximado de segundo orden no se ajusta a los datos del experimento, y bien pueden coexistir transiciones de primer y segundo orden en este material relaxor, o probablemente corresponde a una transición de “segundo casi de primer orden”. En cambio, una transición de

segundo orden parece ser predominante en el material P3BIT, donde además la suposición $\gamma=0$ se justifica.

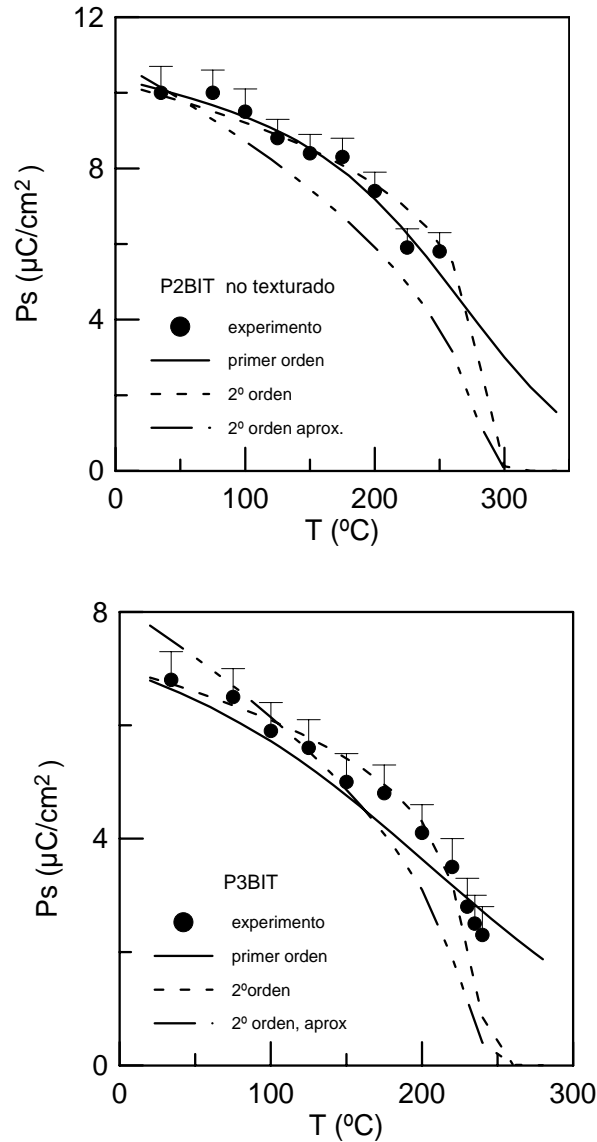


Fig. 5.17: Comparación de los valores experimentales de polarización espontánea frente a la temperatura, con el cálculo teórico realizado con la ecuación [20], para los materiales cerámicos no texturados P2BIT y P3BIT.

El cálculo teórico, basado en la hipótesis de Smolenski y en la teoría de Landau para transiciones de fase alcanza, en este caso, un buen acuerdo con los datos experimentales de $P_s(T)$. Sin embargo, se ha encontrado (103) que la respuesta dieléctrica de los relaxores no se explica completamente con este modelo, ante todo porque en la fase ferroeléctrica no hay un comportamiento tipo

Debye con un único tiempo de relajación, τ , lo que si se observa a temperaturas mayores que T_m (ver la Figura 4.10 para el P3BIT). Varios modelos han surgido y algunos descartan la hipótesis de la temperatura de transición local y/o la independencia de las regiones micropolares. Kirillov e Isupov (103) modelaron el comportamiento de ε^* del PMN usando la hipótesis de la dependencia con la temperatura del número de regiones polares; aunque se logra un buen acuerdo en la función $\varepsilon'(T)$, la dispersión con la frecuencia no se explica satisfactoriamente. El concepto de “ferroeléctrico vítreo” fue introducido por Burns y *col.* (104,105), a fin de explicar la existencia de una polarización local no invertible a temperaturas mucho mayores que T_m , la que se refleja en el índice de refracción. Cross (106) consideró a los relaxores como superparaeléctricos que poseen microrregiones polares sin interacción, con su momento dipolar fluctuando térmicamente entre direcciones equivalentes; sin embargo, la ausencia de interacción conduce a un único tiempo de relajación. Viehland y *col.* (107,108) introducen la interacción de microrregiones dipolares en el modelo superparaeléctrico y proponen el modelo dipolar-vítreo, semejante a un sistema “vidrio de espín”, ajustándolo a la ecuación de Vogel-Fulcher de la relajación magnética; ellos sugieren, además, un espectro cualitativo para el tiempo de relajación. Pero, ¿cuál es el origen del espectro del tiempo de relajación? Glazounov y *col.* (109) asumen el modelo superparaeléctrico con un único tamaño de las regiones polares, y añaden una distribución de temperatura de transición local como origen de aquella del tiempo de relajación; aunque se explica bien la respuesta de polarización y los valores de $\varepsilon'(T)$ del PMN, no ocurre lo mismo para $\varepsilon''(T)$ y para el espectro de τ . Un espectro cuantitativo de τ para los relaxores PMN y PLZT ha sido presentado por Lin y *col.* (110) asumiendo un proceso de relajación de Debye múltiple, que explica satisfactoriamente la dispersión dieléctrica con la frecuencia, y que no hace suposiciones específicas sobre mecanismos de correlación; pero no se discute la respuesta de polarización. Todo esto refleja la complejidad de modelar la ferroelectricidad en relaxores, complejidad que debe ser mayor en las fases Aurivillius debido a su estructura; de allí la importancia de los resultados aquí obtenidos para la dependencia de P_S con la temperatura.

5.4.3 Los modos de vibración

Espectros Raman de los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT se determinaron con excitación de luz láser Nd:YAG de 1064nm de longitud de onda, y con resolución de 2 cm^{-1} . Puesto que se utilizaron muestras policristalinas, no se discute aquí la simetría de los modos de vibración. Los espectros Raman obtenidos a temperatura ambiente para los cuatro compuestos se presentan en la Figura 5.18a, y los corrimientos en frecuencia de los principales modos de vibración observados se recogen en la Tabla 5.2, en la cual se ha seguido la notación utilizada por Kojima y col. (111).

TABLA 5.2: VARIACIÓN DE LA FRECUENCIA EN MODOS RAMAN (cm^{-1})

	ω_{LR}	ω_3	ω_4	ν_6	ν_5	ν_4	ν_1, ν_3	ω_1	ω_2
BIT	63	118		227	270	332		538	851
PBIT	60	105	155		271		730	556	878
P2BIT	60	97	156		268		784	554	887
P3BIT	60	91	156		268		797	551	891

En términos generales, se conocen ciertos modos de vibración inherentes a la estructura de los compuestos laminares de bismuto (111,112). Los modos simbolizados con ν_k representan vibraciones de los enlaces internos del octaedro TiO_6 . Los modos ν_1 y ν_2 se relacionan con alargamientos simétricos de los enlaces Ti-O, ν_3 y ν_4 se refieren a combinaciones de alargamiento e inclinación de los enlaces Ti-O y, ν_5 y ν_6 corresponden a inclinación de ángulos internos entre enlaces O-Ti-O. Al añadir sucesivamente moles de titanato de plomo al titanato de bismuto, se observa que van apareciendo bandas identificadas como ω_4 , ν_1 , ν_3 , y a la vez, van debilitándose los modos ν_4 y ν_6 . En un octaedro perfecto, con simetría O_h , el modo ν_6 es Raman-inactivo (111), de manera que su ausencia en los compuestos P2BIT y P32BIT está de acuerdo con el aumento de la simetría desde ortorrómbica a tetragonal, como se explicó en el capítulo 3. Con el modo ν_4 quizá ocurre algo

semejante. El modo ω_{LR} , de baja desviación en frecuencia, es común a los cuatro compuestos, y posiblemente está relacionado a la vibración de las capas perovskita como un todo (111). La banda ω_1 puede corresponder a desplazamientos paralelos al plano *a-b* de los oxígeno próximos a las capas de bismuto (112). La banda ω_2 se asocia con alargamiento simétrico de los enlaces A-O; se desplaza a valores mayores al añadir moles de titanato de plomo al BIT, lo cual puede explicarse por un debilitamiento de estos enlaces dado el incremento del desorden en la estructura. La presencia de la banda ν_1 y ν_3 en los compuestos PBIT, P2BIT y P3BIT probablemente se relacionan con enlaces Pb-O-Ti, pues una banda similar se observa en espectros Raman de titanato de plomo en polvo (113) y, además el modo ν_3 incluye un movimiento en antifase Ti-O, que puede verse afectado por la presencia del plomo, el cual tiende a formar enlace covalente con el oxígeno (114). No ha sido posible identificar claramente los modos ω_3 y ω_4 .

Las medidas realizadas entre 100 y 1100 cm^{-1} incrementando la temperatura muestran, en general, un sucesivo amortiguamiento de los picos ubicados entre 300 y 800 cm^{-1} sin disminución de la frecuencia, es decir, no se comportan como modos blandos de la transición ferroeléctrica. Es muy probable que tal disminución de intensidad sea resultado de una menor interacción radiación - materia por apantallamiento originado en el aumento de la conductividad eléctrica a temperaturas altas. Podría esperarse que la banda exclusiva de los tres compuestos con plomo, a la que se hizo referencia en el párrafo anterior, sea ferroeléctricamente activa; sin embargo, ha sido posible comprobar que no lo es, por lo menos para el caso del P2BIT, cuyos espectros para diferentes temperaturas se muestran en la Figura 5.18b. Al parecer no se observa en este material, en el rango de frecuencia estudiado, un modo blando ω_{TO} . Esta parece ser una característica de los ferroeléctricos relaxores, y seguramente se debe a que dicho modo está a una frecuencia menor que 20 cm^{-1} (115). Este límite se ha propuesto en base al cálculo de una frecuencia promedio, tomando una distribución gaussiana para la temperatura de Curie local en el relaxor PMN (115).

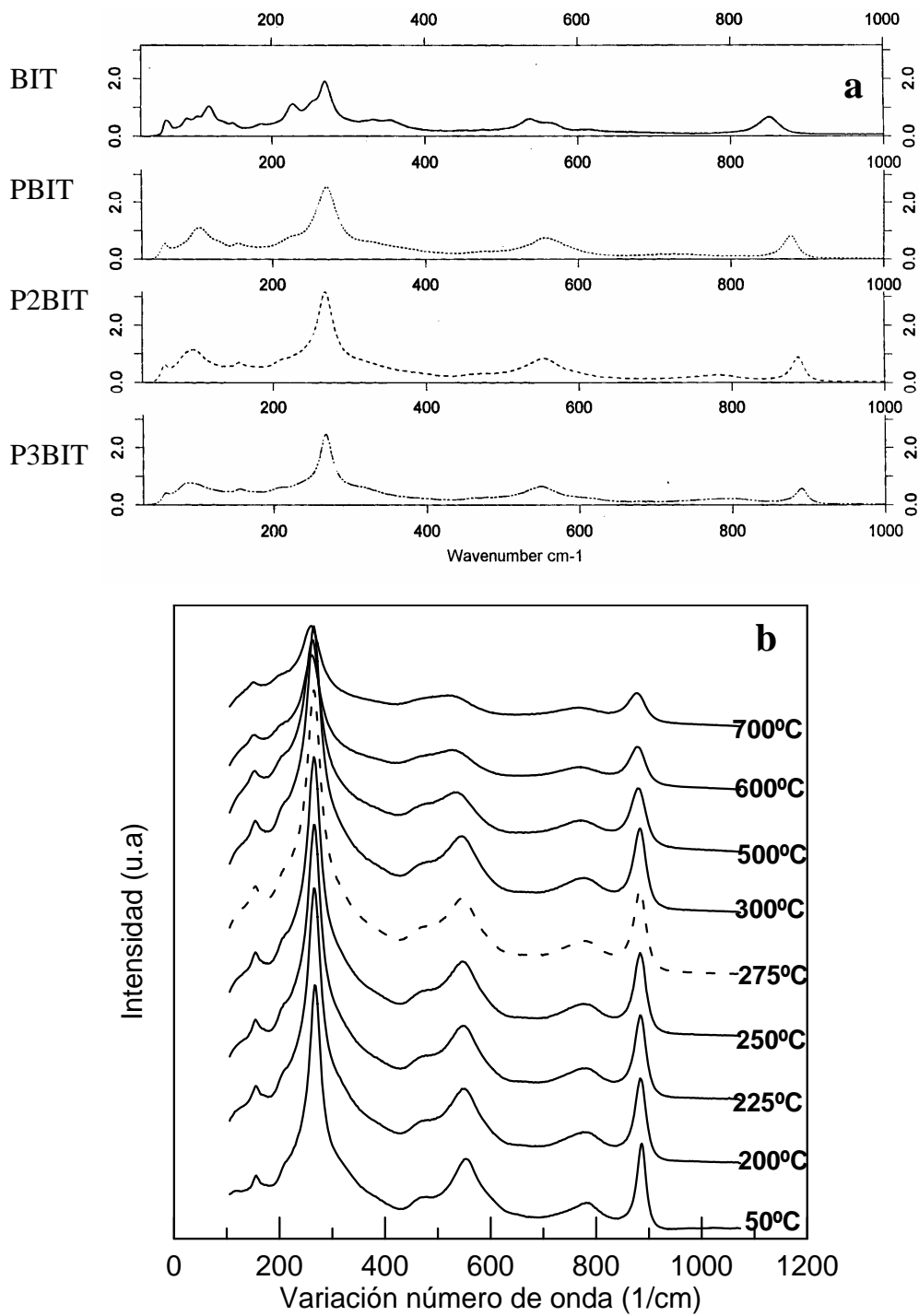


Fig. 5.18: Espectros Raman (a) de los materiales cerámicos no texturados a temperatura ambiente; (b) del compuesto cerámico P2BIT no texturado a distintas temperaturas; la curva de trazos corresponde a una temperatura cercana a la del máximo de constante dieléctrica.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS

6.1. Polarización de los materiales P2BIT y P3BIT

El material cerámico P2BIT fue polarizado a 150°C bajo un campo constante de 40 kV/cm durante 30 minutos, en un baño de aceite de silicona. No fue posible obtener un grado de polarización que permita la cuantificación de la piezoelectricidad en el material cerámico P3BIT, aún en condiciones extremas de campo eléctrico y temperatura. Por ejemplo, se aplicaron campos de hasta 50 kV/cm (el campo coercitivo está en torno a 3.5 kV/cm), a temperaturas superiores a 250°C y durante varias horas. Se buscó entonces en este material la presencia de piezoelectricidad inducida, únicamente. En el apartado 5.1, Figura 5.9, se postuló que teóricamente sería más fácil polarizar el material P3BIT, en relación al P2BIT. En realidad, en relaxores, el cálculo de la energía necesaria para conmutar dominios ferroeléctricos a partir de los ciclos de histéresis no es real, y corresponde predominantemente a la inducción de polarización, antes que a la conmutación de dominios ferroeléctricos aislados.

El hecho de que el material P2BIT sea “polarizable” y el P3BIT no lo sea en las condiciones experimentales empleadas, está de acuerdo con su respuesta dieléctrica respectiva (apartado 4.1). Un ferroeléctrico relaxor es polarizable a temperatura igual o menor que aquella donde se inicia una clara dispersión dieléctrica, es decir en la región donde están presentes los macrodominios. Para el P2BIT esta temperatura es ~160°C, y para el P3BIT seguramente es inferior a 25°C.

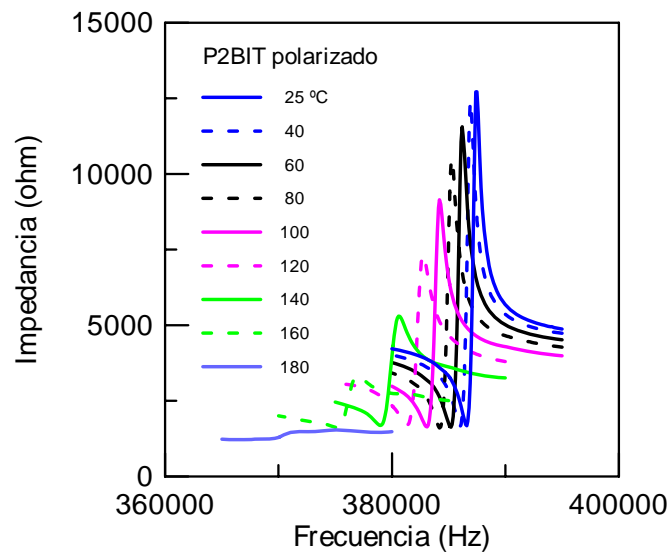


Fig. 6.1: Resonancias de los modos de vibración planar, a distintas temperaturas, del material cerámico P2BIT no texturado.

6.1 Material cerámico P2BIT no texturado

Se han medido las propiedades piezoeléctricas del material cerámico P2BIT sin grano orientado, polarizado, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a la del máximo de constante dieléctrica ($\sim 285^{\circ}\text{C}$ a 1 MHz). Las curvas de resonancia obtenidas para el modo radial de vibración se muestran en la Figura 6.1. La respuesta piezoeléctrica decrece de forma continua y prácticamente desaparece a $\sim 160^{\circ}\text{C}$, temperatura que puede definirse como de despolarización del material, T_d , y que coincide con la temperatura en la que inicia una fuerte dispersión de la respuesta dieléctrica con la frecuencia (116). En torno a esta temperatura los macrodominios desaparecen (117) y ocurre un incremento notable de la constante dieléctrica (Figura 4.3). A partir de T_d aparecen varias “resonancias”, que no se pueden asignar de forma clara a modos de vibración fundamentales del sistema, con diferencia muy baja entre sus máximos y mínimos respectivos, lo que imposibilita el cálculo de coeficientes piezoeléctricos. En la Figura 6.2a se presenta el comportamiento de la constante de frecuencia respectivo, con dos zonas claramente diferentes de comportamiento: hasta $\sim 100^{\circ}\text{C}$, se produce un descenso casi lineal que puede corresponder a la dilatación térmica del material, ya que al

aumentar las dimensiones del resonador disminuye la f_N , y desde allí hay un fuerte ablandamiento originado quizá en la conductividad eléctrica. El valor del factor de acoplamiento planar k_p se incrementa desde ~ 0.07 a ~ 0.14 , entre 25 y $\sim 160^\circ\text{C}$ (Figura 6.2b). El comportamiento de los coeficientes d_{31} y d_{33} frente a la temperatura se muestra en las Figuras 6.2c-d, y se observa que desde la temperatura ambiente hasta 150°C , d_{33} crece desde ~ 24 pC/N hasta ~ 60 pC/N, y d_{31} varía entre ~ -10 y ~ -25 pC/N, que son valores comparativamente altos para FLB no dopados (10).

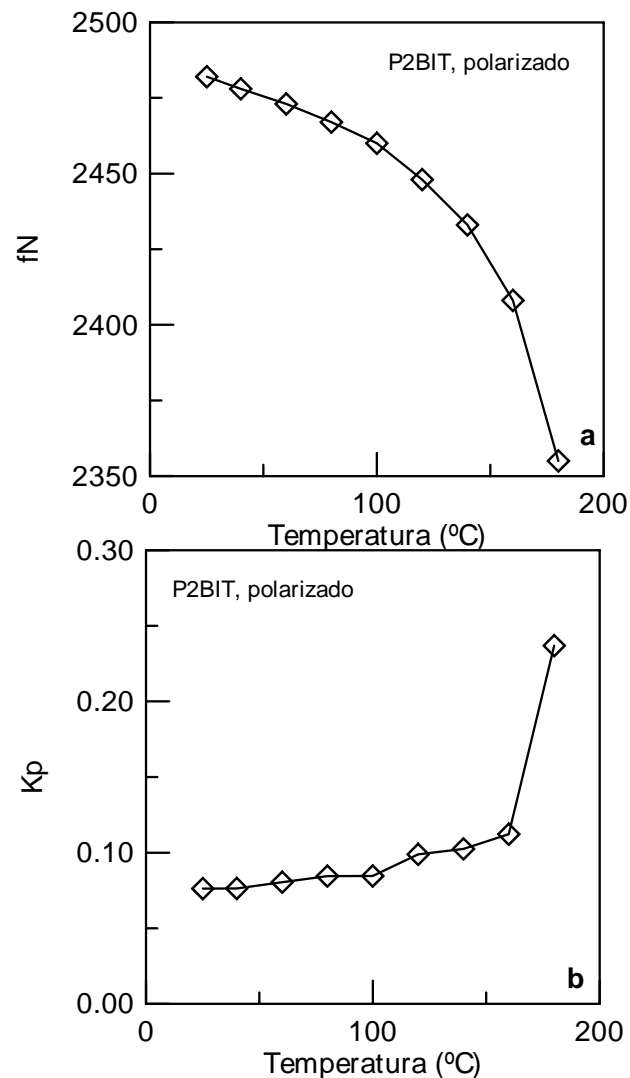


Fig. 6.2. Material cerámico P2BIT polarizado. Dependencia con la temperatura de (a) Constante de frecuencia del modo planar, y (b) factor de acoplamiento electromecánico planar.

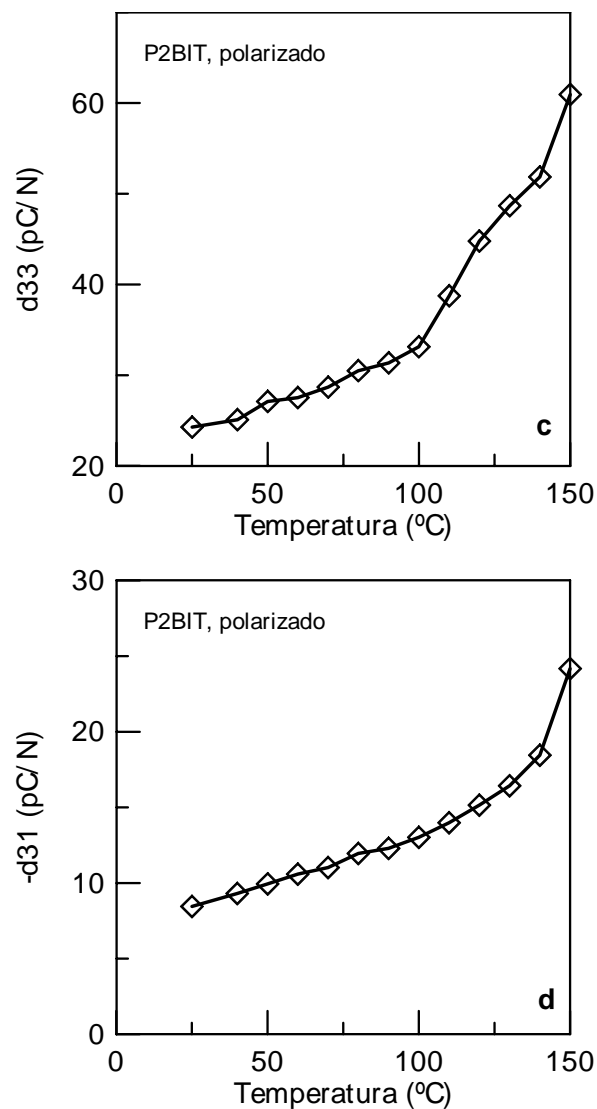


Fig. 6.2. Material cerámico P2BIT polarizado. Dependencia con la temperatura de los coeficiente piezoeléctricos (c) d_{33} y (d) d_{31} .

La respuesta piezoeléctrica inducida en el material cerámico P2BIT, no texturado, por un campo eléctrico constante de 7.4 KV/cm se muestra en las Figuras 6.3 a-c, para el modo radial. Las medidas se hicieron enfriando la muestra desde 300°C, es decir, desde una temperatura mayor que la del máximo de la constante dieléctrica. Al mismo tiempo se evaluaron las resonancias desconectando el campo tras cada medida, y únicamente se observó polarización remanente no nula a partir

de $\sim 160^\circ\text{C}$, es decir en la región donde existen macrodominios. Los factores de acoplamiento planar k_p y transversal k_T alcanzan valores máximos de ~ 0.16 en el intervalo próximo a 200°C .

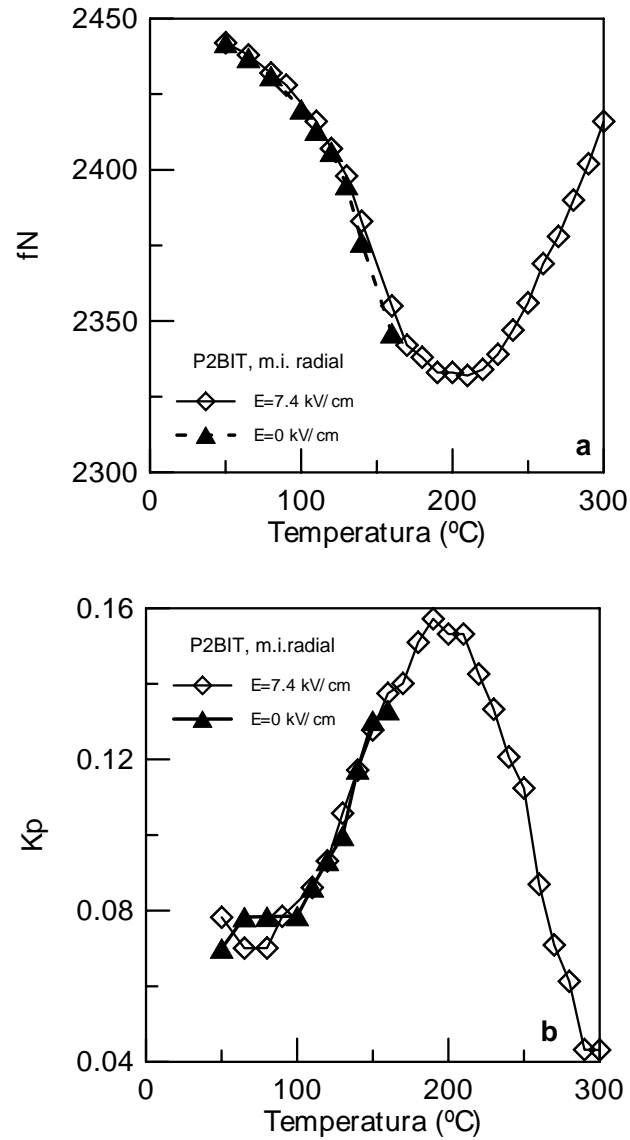


Fig. 6.3: Piezoelectricidad inducida en el material cerámico P2BIT. (a) Constante de frecuencia del modo planar. (b) Factor de acoplamiento electromecánico planar k_p . Se muestra también la respuesta sin campo obtenida tras cada medida.

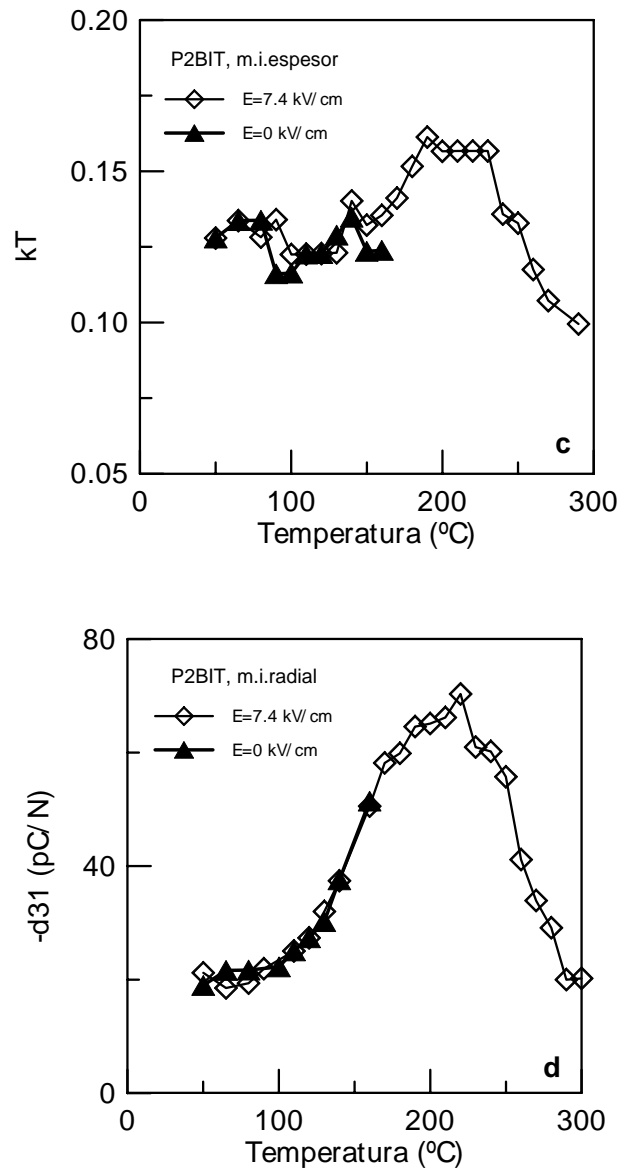


Fig. 6.3: Piezoelectricidad inducida en el material cerámico P2BIT. (c) Factor de acoplamiento electromecánico de espesor k_T . (d) Coeficiente piezoeléctrico d_{31} . Se muestra también la respuesta sin campo obtenida tras cada medida.

Por otro lado, el coeficiente d_{31} supera los -60 pC/N a 200°C, y tiende a permanecer constante en un intervalo de ~50°C (Figura 6.3d) En la misma región se han obtenido para el coeficiente g_{31} valores próximos a 2.5×10^{-3} Vm/N. De manera que la piezoelectricidad inducida en el P2BIT es muy notable en torno a 200°C.

6.2 Material cerámico P3BIT no texturado

La respuesta piezoeléctrica inducida por un campo de 10.5 kV/cm en el material cerámico P3BIT, no texturado, se muestra en la Figura 6.4 para el modo radial a diferentes temperaturas. Picos de resonancia cuantificables se observan desde temperatura ambiente hasta $\sim 290^{\circ}\text{C}$ (el máximo de la constante dieléctrica está en $\sim 235^{\circ}\text{C}$, a 1 MHz). Las frecuencias de resonancia y antirresonancia disminuyen al subir la temperatura hasta $\sim 110^{\circ}\text{C}$ y luego crecen continuamente, como se aprecia claramente en la Figura 6.5a de la constante de frecuencia versus la temperatura. Por su parte, k_p disminuye desde un valor de 0.12, que se alcanza entre la temperatura ambiente y $\sim 100^{\circ}\text{C}$, hasta ~ 0.07 en la región de transición ferroeléctrica (Figura 6.5b). En esta región, se necesitan campos más intensos para coalescer las microrregiones polares y estabilizar la polarización.

Por otra parte, a una temperatura fija, se determinó la respuesta piezoeléctrica en función de un campo constante. A diferencia de lo que sucede en el material P2BIT, se observaron resonancias a partir de campos relativamente bajos (menores que 5 KV/cm) a temperatura ambiente. La Figura 6.6a muestra el comportamiento de la constante de frecuencia del modo radial, la misma que prácticamente permanece constante frente al campo a una temperatura fija, con una variación máxima de 1.6% entre 28 y 100°C , o entre 100 y 250°C . El comportamiento de k_p se presenta en la Figura 6.6b; a una temperatura fija el valor permanece prácticamente estable, valores máximos de ~ 0.12 ocurren entre la temperatura ambiente y $\sim 100^{\circ}\text{C}$, luego decrece notablemente. La temperatura determina un estado de distribución de dominios ferroeléctricos, que prácticamente responde saturándose con un campo aplicado relativamente bajo. Un comportamiento análogo se observa para el coeficiente d_{31} (Figura 6.6c), alcanzándose valores máximos mayores que 40 pC/N a 100°C .

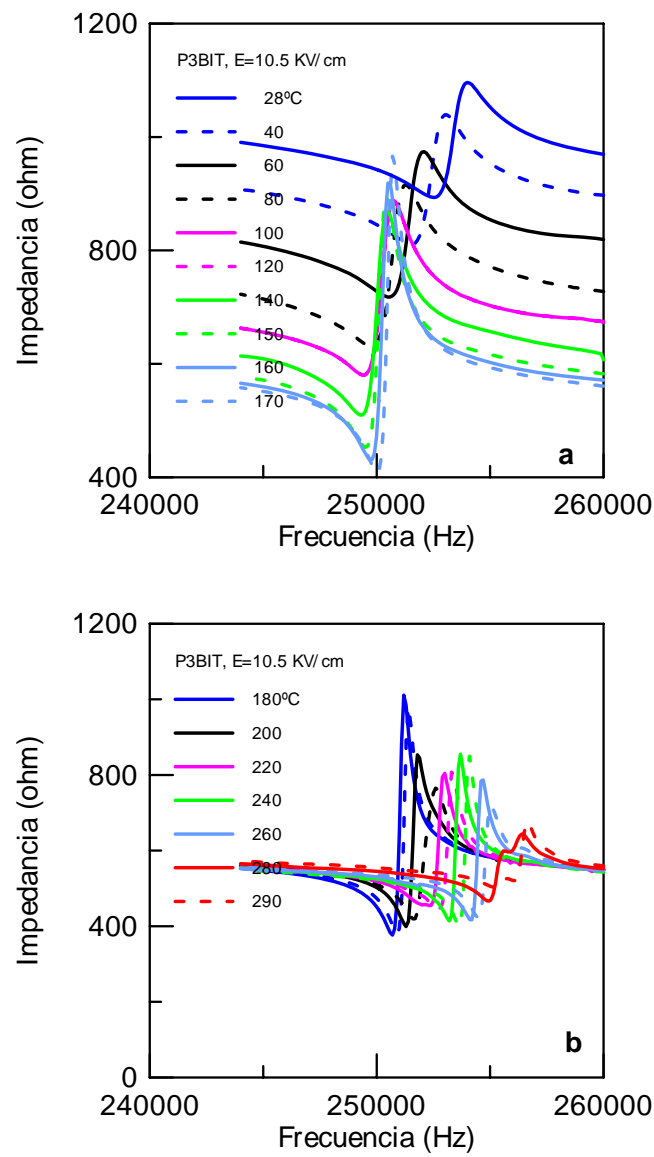


Fig. 6.4: Resonancias del modo de vibración planar, inducidas por un campo de 10.5 kV/cm, en el material cerámico P3BIT, en el intervalo de temperatura entre 25 y 290°C.

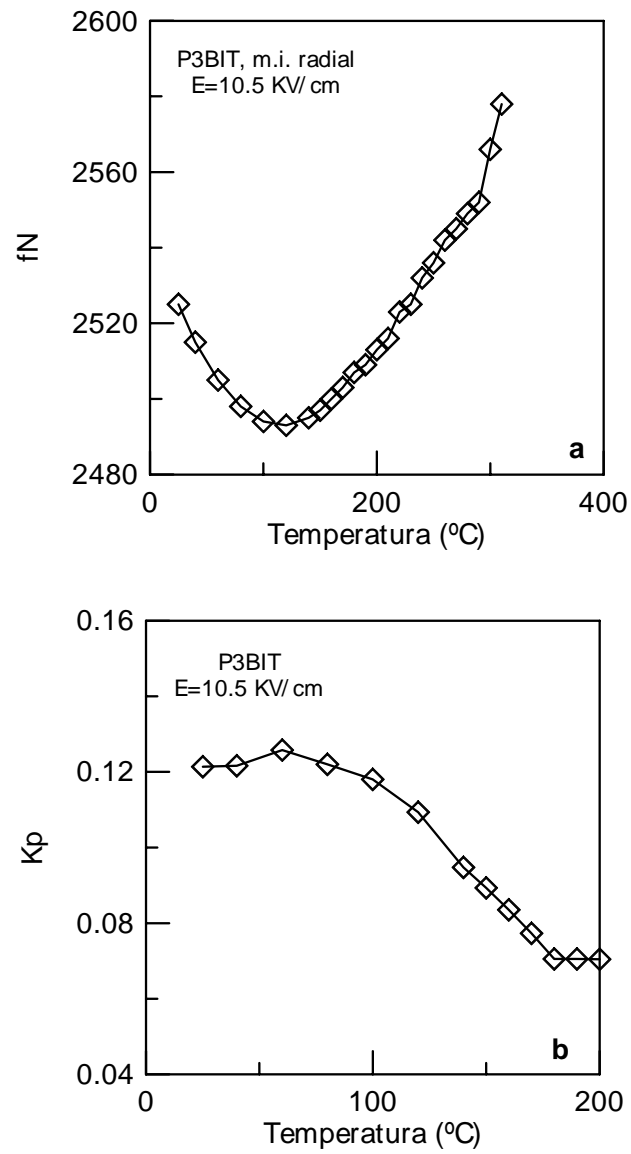


Fig. 6.5: Polarización inducida en el material cerámico P3BIT, por un campo de 10.5 kV/cm. (a) Constante de frecuencia del modo planar. (b) Factor de acoplamiento electromecánico k_p .

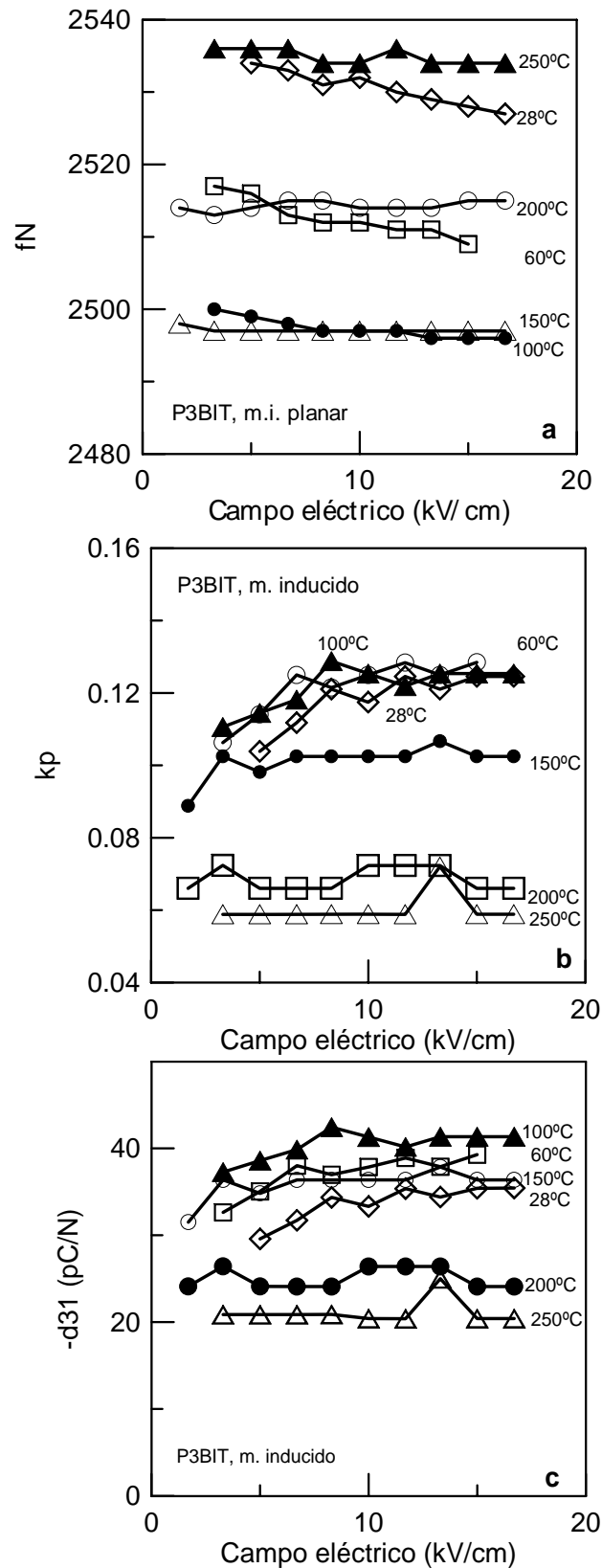


Fig. 6.6: Respuesta piezoeléctrica inducida en función del campo aplicado, en el material cerámico P3BIT, a distintas temperaturas. (a) Constante de frecuencia del modo planar, (b) k_p y (c) d_{31} .

Para las intensidades de campo aplicadas, se observa que la constante de frecuencia decrece cuando la temperatura aumenta hasta $\sim 150^{\circ}\text{C}$; a partir de esta temperatura se produce un aumento de dicho parámetro (Figura 6.6a). Para temperaturas inferiores a 150°C (obsérvese que este valor de temperatura es cercano al de despolarización del material P2BIT), el campo aplicado induce el fenómeno piezoeléctrico siendo posible la presencia de macrodominios ferroeléctricos por lo que la frecuencia de resonancia decrece y el factor de acoplamiento planar k_p aumenta (Figura 6.6b). Al incrementar la temperatura, en cambio, ya no es posible inducir estas macrorregiones de polarización debido al carácter difuso de la transición. En regiones cercanas a T_m ($210 - 235^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la frecuencia), la difusividad de la transición es $\sim 110^{\circ}\text{C}$ (ver apartado 5.4.2), lo que significa una zona de transición de 155 a 290°C . En esta zona, el volumen de material resonante se reduce y la frecuencia de vibración crece.

La falta de evidencias experimentales para la determinación de T_d en P3BIT, y por tanto de la zona de macrodominios, unida a la elevada difusividad de la transición, puede indicar la presencia local de fases de menor T_m que explicarían el comportamiento anterior. Estas fases no han podido ser encontradas.

CONCLUSIONES

Se han preparado, en forma cerámica, los siguientes materiales laminares de bismuto: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (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), $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBIT), $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (B2BIT). Estos compuestos son ferroeléctricos y poseen 3, 4, 5 y 6 capas octaédricas entre las capas de óxido de bismuto. Para la serie de compuestos que contienen plomo, también se procesaron muestras con grano orientado utilizando el método de forjado en caliente.

Los parámetros de red de la celda primitiva dependen del factor de integración m de tal forma que, al incrementar m , la simetría de la fase ferroeléctrica tiende a ser tetragonal, y el parámetro c crece linealmente.

La relación de aspecto de los granos tipo – placa de los materiales $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=1,2,3$ tiende a disminuir al incrementar el contenido de titanato de plomo del material, y las caras mayores de los granos tienden a ser simétricas. Esta tendencia es menos perceptible entre los materiales con grano orientado. En el caso del PBIT, la relación de aspecto de las placas del material texturado es mucho menor que la correspondiente a las placas del material sin orientación de grano; en cambio, en los compuestos P2BIT y P3BIT, tales diferencias casi no existen.

En general, la incorporación de titanato de plomo, o de titanato de bario, al titanato de bismuto, hace que la temperatura de transición ferroeléctrica – paraeléctrica disminuya como consecuencia del incremento de la simetría de la

estructura cristalina. Además, en la serie de compuestos con plomo, también decrece la conductividad eléctrica. Las anomalías que usualmente se observan en la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica, en la fase ferroeléctrica de estos materiales, van disminuyendo al incrementar el contenido de plomo o de bario. Por otra parte, la transición ferroeléctrica evoluciona de normal a difusa con características relaxoras.

Se ha obtenido entonces una familia de compuestos ferroeléctricos relaxores con estructura Aurivillius (P2BIT, P3BIT, BBIT, B2BIT). El origen relaxor parece estar relacionado principalmente con el incremento de la simetría del plano *a-b* cristalográfico. En el caso de los materiales P2BIT y P3BIT, una distribución gaussiana de la temperatura de transición local y la suposición de un orden de la transición de fase, permite un ajuste satisfactorio del comportamiento de la polarización espontánea frente a la temperatura. En la zona de transición ferroeléctrica de estos materiales, la conductividad eléctrica es tal que distorsiona fuertemente el ciclo de histéresis.

La orientación de grano se manifiesta claramente en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de los materiales. A la temperatura de constante dieléctrica máxima, ésta difiere en un orden de magnitud entre el plano cristalográfico *a-b* y el eje *c*. La orientación de grano incrementa el valor de la temperatura de transición ferroeléctrica – paraeléctrica para compuestos con *m* par, como consecuencia del mecanismo de rotación de los octaedros de oxígeno en la transición de fase de estos materiales. Además, este mecanismo también se expresa en la ausencia de componente de la polarización espontánea en la dirección *c* de los materiales con *m* par.

Los resultados obtenidos para los materiales cerámicos $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, con $x=0, 1, 2$ y 3 , parecen verificar la hipótesis de que la transición ferroeléctrica en los FLB es de primer orden si el factor de integración es impar, y es de segundo orden en el caso contrario.

Haciendo uso de argumentos físicos para ferroeléctricos desplazativos, y de un ajuste de los datos experimentales, se sugiere una función cuadrática para relacionar la polarización espontánea con la temperatura de transición de los compuestos ferroeléctricos laminares de bismuto. Si bien la ausencia de datos fiables del valor de P_S para diferentes compuestos, limita la definición de los parámetros de dicha función.

Se ha estudiado la respuesta piezoeléctrica de los materiales cerámicos P2BIT y P3BIT, sin orientación de grano, confrontándola con sus propiedades ferroeléctricas relaxoras. Al parecer, es posible mantener una polarización remanente no nula en la región de temperatura donde la dispersión dieléctrica con la frecuencia no es notable; para el material P2BIT, ésta región se ubica a temperaturas menores que $\sim 160^\circ\text{C}$, y para el P3BIT, la dispersión existe aún a temperatura ambiente. La piezoelectricidad inducida por un campo bias en estos dos compuestos proporciona valores del coeficiente piezoeléctrico d_{31} mayores que los hasta hoy conocidos en materiales FLB, y a temperaturas moderadamente elevadas para piezoeléctricos inducidos, próximas a 200°C y 100°C , respectivamente.