

Ferroelectricidad en compuestos con estructura de capas tipo aurivillius y sustituciones catiónicas en sitios del Bi/Sr

P. DURÁN-MARTÍN, A. CASTRO, P. MILLÁN Y B. JIMÉNEZ
Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC. Cantoblanco. 28049-Madrid, Spain

Se ha estudiado la ferroelectricidad de compuestos tipo Aurivillius basados en la composición $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$, sobre la cual se han realizado sustituciones catiónicas isomórficas en ambas capas, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y la tipo perovskita, dando lugar al compuesto $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Na}(\text{K})_x\text{Nb}_2\text{O}_9$. Las medidas dieléctricas en función de la temperatura presentan un primer pico de la constante dieléctrica, que podría corresponder a la transición de fase ferro-paraeléctrica, cuya temperatura aumenta cuando el radio iónico promedio de los cationes en posición A (Sr, Na, K) disminuye; y un segundo pico a más alta temperatura cuyo comportamiento pudiera corresponder al de un ferroeléctrico relaxor. Los resultados de las medidas de polarización remanente en función de la temperatura parecen confirmar esta idea, dado que la polarización desaparece a temperaturas que se sitúan entre las de los dos picos de la constante dieléctrica. Ciclos de histéresis bien saturados se obtuvieron para las tres muestras con sustituciones catiónicas a temperaturas por encima de 200°C. Medidas de la conductividad eléctrica a.c. muestran anomalías a temperaturas próximas a aquellas a las que se produce la desaparición de la polarización remanente. De los valores de conductividad d.c. y de la frecuencia de los máximos de Z'' y M'' en función de la temperatura se han calculado los valores de la energía de activación de la conductividad que pudieran corresponder a vacantes de oxígeno térmicamente activadas.

Palabras Clave: Estructuras laminares. Sólidos iónicos. Ferroelectricidad. Materiales cerámicos.

Ferroelectricity in Aurivillius layer type structure ceramics with cationic substitutions in Bi/Sr

Ferroelectricity in Aurivillius type structure ceramics based on the composition $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ with cationic isomorphous substitutions in both the $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ and the perovskite layers, $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Na}(\text{K})_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, has been obtained. Dielectric measurements as a function of the temperature show a first peak in the dielectric constant that would correspond to a ferro-paraelectric phase transition which temperature increases when the ionic radius size of the Sr substitution decreases, and a higher temperature second peak which behaviour could correspond to a relaxor ferroelectric. The results of measurements of remanent polarization as a function of the temperature seem to confirm this assumption because the polarization disappears at temperatures that lay between those of the dielectric peaks. Well saturated hysteresis loops were obtained for the three substituted samples at temperatures above 200°C. The a.c. electric conductivity shows anomalies at temperatures closer to those of the remanent polarization disappearance. From d.c. electric conductivity, and frequency of the imaginary parts of the impedance and the dielectric modulus maxima as a function of the temperature data, activation energies are obtained that could correspond to thermally activated oxygen vacancies.

Keywords: Layered structures. Ionic solids. Ferroelectricity. Ceramic materials.

1. INTRODUCCIÓN

La estructura prototípica Aurivillius se suele formular como $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ y consiste en el apilamiento de n unidades perovskita $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ intercaladas por capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (1). Recientes trabajos realizados en nuestro laboratorio han demostrado la posibilidad de hacer sustituciones en las posiciones del Bi^{3+} en la capa de óxido de bismuto por otros cationes que también posean un par libre esteroquímicamente activo, como el Pb^{2+} , Sb^{3+} y Te^{4+} (2-4). El caso particular de la sustitución del Te^{4+} da lugar a un incremento de la carga eléctrica en la capa $[(\text{Bi},\text{Te})_2\text{O}_2]^{(2+\delta)+}$ que puede ser compensada de tres formas diferentes: por sustitución en la misma posición del Bi^{3+} (4), o por sustitución en posiciones bien A o bien B de la capa pseudoperovskita (5).

Respecto de la composición Aurivillius $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ (6) es

bien conocida la existencia de propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente, con una transición de fase estructural de rómbico a tetragonal a 420°C, con una fuerte anomalía de la constante dieléctrica a esa temperatura. En aquellas fases que aparecen en la literatura en las que se han realizado sustituciones en las posiciones del Sr^{2+} únicamente, se ha observado que la temperatura de la transición de fase del compuesto varía con el radio iónico del catión sustituto y con la cantidad de sustitución, pero no se ha observado en ningún caso algún pico extra en la constante dieléctrica en función de la temperatura (7).

En el presente trabajo se va a estudiar el efecto que causa la sustitución de bismuto por telurio y del estroncio por sodio/potasio, y el papel de las sustituciones en la capa de óxido de bismuto en el comportamiento ferroeléctrico de estos compuestos preparados en forma cerámica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Los materiales en estudio han sido preparados por reacción en estado sólido de la mezcla estequiométrica de los óxidos Bi_2O_3 , TeO_2 y Nb_2O_5 , y los carbonatos SrCO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 preparándose los siguientes compuestos: $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Na}(\text{K})_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, donde D200(x=0), D23C(x=0.25, Na), D24C(x=0.5, Na) y D23K(x=0.25, Na). El método de síntesis está descrito en la bibliografía (5). A partir de los polvos sintetizados, se obtuvieron materiales cerámicos con un 98% de densificación empleando la técnica de sinterizado por prensado uniaxial en caliente. Las temperaturas de sinterización están en el rango de 810-850°C, dependiendo de la composición, y las presiones aplicadas fueron de 270kg/cm². Estos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, y no se encontraron diferencias entre sus difractogramas y los del polvo del compuesto sintetizado.

Las medidas dieléctricas en función de la temperatura se han realizado sobre pastillas cilíndricas (9-11 mm de diámetro y 1 mm de espesor), sobre cuyas caras superiores se ha depositado un electrodo de pintura de platino. Las muestras colocadas en un portamuestras de alúmina situado dentro de un horno de alta temperatura fueron caracterizadas con un analizador de impedancias Hewlett Packard 4194A. El rango de frecuencias de medida fue de 100Hz a 15Mhz, y el barrido de temperaturas entre 20°C y 800°C, calentando y enfriando las muestras, con un incremento de 1°C/min.

La evolución de la polarización con la temperatura se obtuvo integrando la corriente piroeléctrica liberada por medio de un calentamiento rápido (0.5°C/s) de las muestras, previamente polarizadas en caliente con 100kV/cm a 200°C, para minimizar la influencia de la corriente eléctrica debida al voltaje de estímulo del integrador de corriente de medida.

La medida de los ciclos de histéresis P-E en las muestras cerámicas se llevó a cabo a diferentes temperaturas con un sistema estandarizado de caracterización ferroeléctrica, RT-66A de la marca Radiant Technology, equipado con un módulo para medidas a altos voltajes.

Los valores del coeficiente de acoplo electromecánico en modo espesor, k_V , fueron obtenidos de la reproducción de los picos de resonancia piezoeléctrica en los espectros de Z^* y Y^* en función de la frecuencia.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES:

En las figuras 1 y 2 se presenta la variación de la constante dieléctrica, ϵ' , en función de la temperatura durante el calentamiento y el enfriamiento, obtenidas de las medidas de las muestras D200 y D23C, a 1kHz, 10kHz y 100kHz. Las muestras D24C y D23K tienen comportamientos equivalentes a los de la D23C, de manera que en la Tabla I se detallan las temperaturas de los picos de la constante dieléctrica y los radios iónicos equivalentes para la muestra base y las sustituidas.

De las medidas de arcos de impedancia a diferentes temperaturas se ha calculado la conductividad d.c. del interior de granos. Esta conductividad, junto con la frecuencia de los máximos de Z'' y M'' se ha representado frente a $1/T$ para las diferentes muestras examinadas. Los resultados del cálculo de la energía de activación obtenidos del ajuste de las curvas de conductividad d.c., y de las frecuencias de los máximos de Z'' y M'' pueden compararse en la Tabla II.

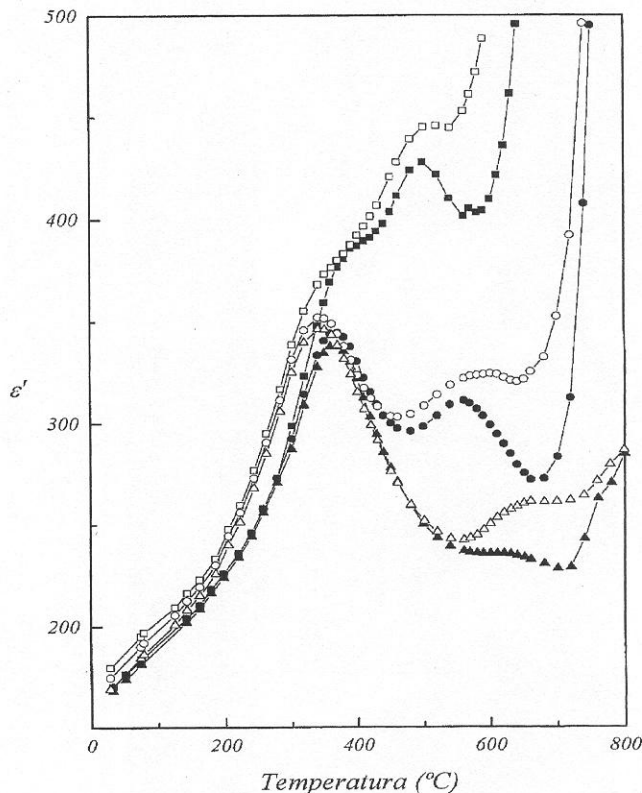


Fig. 1. Constante dieléctrica en función de la temperatura para la muestra D23C (□ 1kHz, ○ 10kHz, △ 100kHz; cerrados- subiendo la temperatura, abiertos- bajando la temperatura).

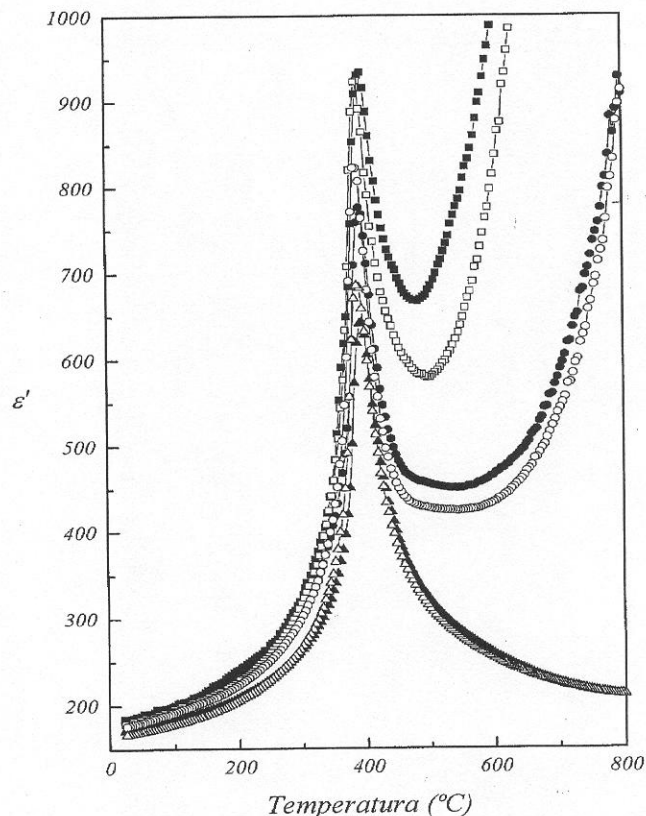


Fig. 2. Constante dieléctrica en función de la temperatura para la muestra D200 (□ 1kHz, ○ 10kHz, △ 100kHz; cerrados- subiendo la temperatura, abiertos- bajando la temperatura).

TABLA I
TEMPERATURAS DE LOS PICOS DE CONSTANTE DIELECTRICA (MEDIDAS A 10kHz) Y DE LOS RADIOS IONICOS EQUIVALENTES DE LOS CATIONES EN POSICIONES A DE LA PEROVSKITA, DE LAS MUESTRA ESTUDIADAS

Muestra	1 ^{er} Pico (°C)		2 ^{do} Pico (°C)		$r_A(\text{Å})$
	Subida	Bajada	Subida	Bajada	
D24C	460	390	610	590	1.415
D23C	366	346	590	585	1.428
D200	418	418	418	418	1.440
D23K	335	331	530	515	1.490

TABLA II
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD CALCULADAS POR DIFERENTES MÉTODOS

Muestra	$\alpha(\sigma_{a.c.})(\text{eV})$	$\alpha(f_{\text{max}}Z'')(\text{eV})$	$\alpha(f_{\text{max}}M'')(\text{eV})$
D200	-	0.62	0.57
D23C	0.53	0.59	0.57
D24C	0.51	0.56	0.52

Los valores de energías de activación pueden corresponder a valores propios de conducción por vacantes de oxígeno térmicamente activadas (8). Los valores obtenidos por tres vías diferentes son prácticamente iguales, sin embargo, se observa una ligera disminución de los valores obtenidos a medida que disminuye el radio iónico.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Una particularidad de las composiciones que hemos estudiado es que se han realizado sustituciones catiónicas en la capa de óxido de bismuto junto con las de la capa perovskita (2-4). Así, hemos realizado una doble sustitución en las posiciones del bismuto en la capa de bismuto y en las posiciones del estroncio en la capa perovskita (5). En los trabajos que aparecen en la bibliografía en los que se han realizado sustituciones catiónicas sólo en la posición del estroncio, se ha visto que sólo aparece un pico en la constante dieléctrica y que a mayor radio iónico del catión sustituto menor es la temperatura de la transición de fase que presenta el compuesto (7). De acuerdo con estos resultados, si ordenamos las distintas muestras según el radio iónico equivalente del catión en posición A de la perovskita, el orden en la temperatura de transición debería ser $T_c(\text{D23K}) < T_c(\text{D200}) < T_c(\text{D23C}) < T_c(\text{D24C})$. Nuestros resultados experimentales durante el enfriamiento nos dan sin embargo la siguiente gradación: $T_c(\text{D23K}) < T_c(\text{D23C}) < T_c(\text{D24C}) < T_c(\text{D200})$, según la medida del primer máximo de la constante dieléctrica. El orden sería el correcto si consideráramos sólo a las muestras con sustituciones, pero queda alterado al incluir también la muestra base D200.

Las diferencias más remarquables en el comportamiento térmico de la constante dieléctrica vienen de la comparación de los resultados obtenidos para la muestra base frente a las muestras con sustituciones catiónicas. En primer lugar, la existencia de un segundo pico adicional en las sustituidas; en segundo lugar, la gran disminución del valor de la constante

dieléctrica en la temperatura del primer pico, que aparece a temperaturas inferiores a la de la muestra base, y, en último lugar, la gran dispersión con la frecuencia que presentan los valores de la constante dieléctrica en el segundo pico, con una temperatura del máximo que aumenta al aumentar la frecuencia de medida. Este último comportamiento es característico de una transición difusa en un material ferroeléctrico relaxor (9,10), donde también es posible tener una polarización inducida con un campo eléctrico d.c. y estrechos ciclos de histéresis que casi no afectan al valor de la constante dieléctrica.

Para confirmar esta hipótesis fue necesario desarrollar un test de muy baja frecuencia que pudiera verificar la existencia de ferroelectricidad. Para ello se midió la polarización ferroeléctrica, en el rango de temperatura en el que aparece la segunda anomalía de la constante dieléctrica. En la figura 3 vemos que la polarización se mantiene por encima de la temperatura del primer pico hasta las proximidades de la del segundo, con una inflexión a la temperatura del primero que está de acuerdo con la aparición de éste. Si reordenamos las muestras por las temperaturas a las cuales desaparece la

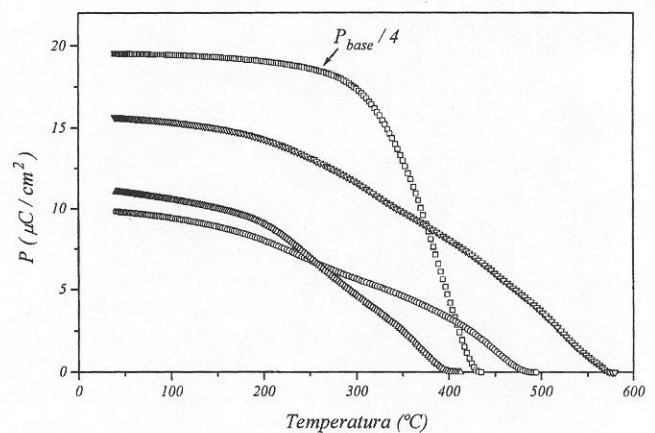


Fig. 3. Polarización remanente en función de la temperatura para las muestras D200(□), D23C(○), D23K(△) y D24C(▽).

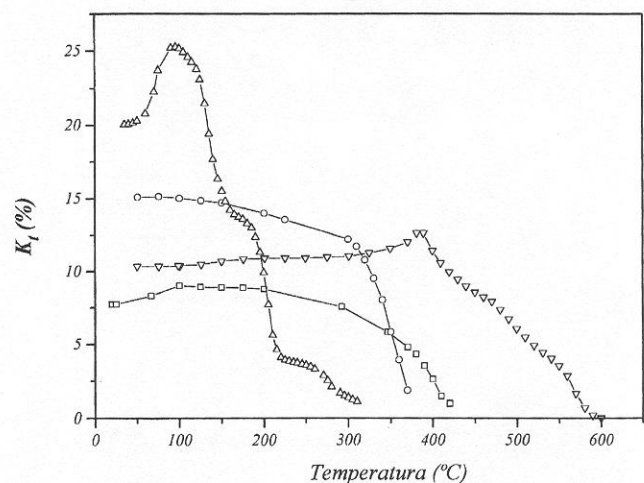


Fig. 4. Factor de acoplamiento electromecánico en función de la temperatura para las muestras D23C(□), D23K(○) y D24C(△).

polarización, tenemos que ahora sí mantienen el orden esperable incluida la muestra base.

La polarización remanente que queda por encima de la inflexión de la curva P_r -T debe ser la contribución de la polarización local inducida en pequeñas regiones de inhomogeneidades del material que se orientan durante el proceso de polarización y se mantienen polarizadas por el campo eléctrico interno creado por la carga espacial, como ocurre en muestras con transiciones de fase difusas bajo la aplicación de un campo eléctrico de bias (11). La ferroelectricidad, por tanto, se mantiene por encima de la temperatura del primer pico de la constante dieléctrica en todas las muestras sustituidas. Esta polarización se relaja a baja frecuencia y, por tanto, no afecta a las propiedades piezoeléctricas, que se miden a alta frecuencia, como se observa en la figura 4.

Según estos resultados, podemos decir que las sustituciones cationicas realizadas producen inhomogeneidades locales que convierten a las muestras en materiales bifásicos, conteniendo una fase mayoritaria propiamente ferroeléctrica (primer pico de la constante dieléctrica) y una fase minoritaria relaxora (segundo pico de la constante dieléctrica). El origen de la fase relaxora puede deberse a las inhomogeneidades composicionales (9) creadas al realizar las sustituciones cationicas, o bien a las orientaciones de los octaedros de oxígeno que pueden experimentar distintas rotaciones a lo largo del eje c cristalográfico (7).

En lo que se refiere a la polarización ferroeléctrica de estos materiales es importante destacar el alto valor de la polarización remanente que se ha obtenido en la muestra base, $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$, comparada con la de las muestras con sustitución, 10 - $16\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El origen de esta diferencia tan espectacular, a parte de posibles efectos de la orientación preferente de la mesoestructura, podemos encontrarla en la capa de óxido de bismuto: se ha demostrado (12-14) que en el $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ el desplazamiento de los iones de bismuto dentro de su capa amplifica el dipolo ferroeléctrico y contribuye a la polarización. Por lo tanto, la misma contribución debe tener lugar en nuestro compuesto base $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ de manera que la sustitución del bismuto por un ión más pequeño como el telurio puede disminuir tal contribución. Por otro lado, ya se ha comentado que los desplazamientos del estroncio son los principales responsables de la polarización (13), al sustituir éste por un catión con una carga eléctrica y radio iónico menores, llevaría también a una disminución de la polarización total de la celda unidad.

Los ciclos de histéresis que se presentan en la figura 5 han sido medidos en las mejores condiciones experimentales a la temperatura de 300°C . Como puede verse, la polarización invertida en cada caso presenta una gradación de mayor a menor en el siguiente orden: $\text{D200} > \text{D23C} > \text{D23K} > \text{D24C}$, lo cual corrobora lo comentado anteriormente, si bien hay que tener en cuenta la proximidad de la medida a la temperatura de la transición de fase.

En lo referente a la altura de los picos de la constante dieléctrica, se cree que debido a la actividad estereoquímica del par libre del Bi^{3+} y del Te^{4+} (15) la capa de óxido de bismuto gobierna el valor del parámetro c, mientras que las capas perovskita rigen el valor de los parámetros a, b. Si las capas de bismuto se consideran no ferroeléctricas (16), su influencia en el valor de la constante dieléctrica a temperatura ambiente no es muy importante por el bajo valor de la componente ferroeléctrica del material, pero al acercarse a la temperatura de la transición de fase la componente ferro-

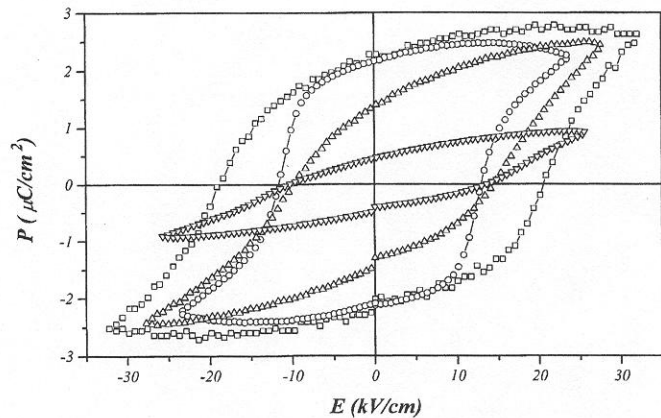


Fig. 5. Ciclos de histéresis para las muestras D200(□), D23C(O), D23K(Δ) y D24C(∇), medidos a $T = 300^\circ\text{C}$ y 20Hz con 1000v .

eléctrica es mucho mayor que la de la capa de óxido de bismuto, y el efecto de ésta es muy determinante. En el caso de las muestras D23C y D23K, que tienen la misma cantidad de sustitución, las propiedades dieléctricas y eléctricas reflejan el efecto del tamaño del radio iónico equivalente de los cationes en posiciones A (Tabla I).

5. CONCLUSIONES

Los compuestos laminares de bismuto con doble sustitución presentan propiedades ferroeléctricas en todos los casos estudiados.

El efecto de la sustitución parcial del bismuto en la capa $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ conlleva la aparición de un pico adicional en la constante dieléctrica. La sustitución parcial del estroncio para compensar la carga en la fase produce un decrecimiento de la temperatura de transición del compuesto.

La temperatura del primer pico de la constante dieléctrica debe corresponder a la componente propiamente ferroeléctrica del material. El ordenamiento de estas temperaturas se corresponde con el de los radios iónicos equivalentes de los cationes en posiciones A. El pico de alta temperatura puede atribuirse a inhomogeneidades del material que dan lugar a un ferroeléctrico relaxor con una transición de fase difusa.

Los resultados de la polarización remanente y del factor de acoplamiento electromecánico en función de la temperatura, estudiados conjuntamente, confirman la existencia de un material con heterogeneidades composicionales que prolongan las propiedades ferroeléctricas del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CSIC-CNRS (PICS)-95, CICYT Mat95-0110 y la Acción Integrada entre España-Inglaterra HB 113B. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. B. Aurivillius, «Mixed bismuth oxides with layer lattices I. The structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ », Ark. Kemi, 1, 463-480 (1949).
2. A. Castro, P. Millán, M.J. Martínez-Lope, J.B. Torrance, «Substitution for Bi^{3+} into $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers of the Aurivillius $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ oxides», Solid State Ionics 63-65, 897-903 (1993).

3. P. Millán, A. Ramírez, A. Castro, «Substitutions of smaller Sb^{3+} and Sn^{2+} cations for Bi^{3+} in Aurivillius-like phases», *J. Mater. Sci. Lett.* **14**, 1657-1660 (1995).
4. P. Durán-Martín, B. Jiménez, A. Castro, P. Millán, J.M. Vega, «Estudio de las propiedades dieléctricas de materiales cerámicos con estructura tipo Aurivillius de composiciones $Bi_{2-x}M_xSr_{n-1}B_nO_{3n+3}$ », *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **34**, 312-317 (1995).
5. A. Ramírez, P. Millán, A. Castro, J.B. Torrance, «Compensated doping between layers in -Aurivillius oxides», *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 173-185 (1994).
6. E.C. Subbarao, «Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure», *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 166-169 (1962).
7. R.E. Newnham, R.W. Wolfe and J.F. Dorrian, «Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family», *Mat. Res. Bull.* **6**, 1029-1040 (1971).
8. B.L. Cheng, M. Gabbay y G. Fantozzi, «Anelastic relaxation associated with the motion of domain walls in barium titanate», *J. Mat. Science*, **31**, 4141-4146 (1996).
9. G.A. Smolenskii, «Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition», *J. Phys. Soc. Jap.*, **28**, 26-37 (1970).
10. L.E. Cross, «Relaxor ferroelectrics», *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
11. M. Yokosuka, «Study of Hot-Pressed $Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ Ceramics. II Phase Transition.», *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1183-1187 (1986).
12. A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, «Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate, $Bi_2SrTa_2O_9$ », *Acta Cryst.* **B48**, 418-428 (1992).
13. R.L. Withers, J.G. Thompson, A.D. Rae, «The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$, Bi_3TiNbO_9 , Bi_2WO_6 », *J. Solid State Chem.* **94**, 404-417 (1991).
14. J. Robertson, C.W. Chen, W.L. Warren, C.D. Gutleben, «Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite $SrBi_2Nb_2O_9$ », *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1704-1706 (1996).
15. J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Astrom, «Stéréochimie des Éléments Comportant des Paires Non Liées: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II) et Bi(III) (Oxides, Fluorures et Oxyfluorures).», *J. Solid State Chem.* **13**, 142-159 (1975).
16. S.K. Kim, M. Miyayama, H. Yamagida, «Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystal», *Mat. Res. Bull.* **31**, 121-131 (1996).

