

Conductividad eléctrica en corriente alterna de materiales cerámicos aurivillius de composición $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=0,1,2$ y 3

L. LASCANO¹, A. C. CABALLERO², M. VILLEGAS², C. MOURE², J. F. FERNÁNDEZ²

¹Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional, Quito - Ecuador

²Dpto. de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 28049 Cantoblanco, Madrid

Se ha estudiado la conductividad eléctrica en corriente alterna (ca) de la serie de materiales cerámicos ferroeléctricos con estructura Aurivillius: $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, donde $x = 0,1,2$ y 3 . El estudio se realiza a partir de la medida de la impedancia sobre muestras texturadas y no texturadas. La conductividad eléctrica disminuye sucesiva y aproximadamente en un orden de magnitud con el incremento sucesivo de un mol de titanato de plomo en la estructura del titanato de bismuto. Se mantiene la anisotropía de la conductividad entre el plano ab y el eje c de la estructura cristalina. La respuesta parece estar relacionada tanto con la variación del número de vacantes de oxígeno presentes en la estructura cristalina de los materiales, como con la variación de la relación de esbeltez de las placas que componen la microestructura de las muestras. Se presentan también los valores de energía de activación del proceso de conducción eléctrica en diferentes rangos de temperatura, tanto en la fase ferroeléctrica como en la paraeléctrica.

Palabras clave: Aurivillius, conductividad eléctrica, ferroelectricidad, textura

Electric conductivity of Aurivillius ceramic materials of composition $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=0,1,2$ y 3 .

The ac electric conductivity of both textured and non textured Aurivillius ferroelectric ceramics $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, where $x = 0,1,2$ and 3 , has been studied by impedance measurements. The electrical conductivity decreases approximately one order of magnitude with the incorporation of a mol of lead titanate into the bismuth titanate structure. The anisotropy of the conductivity is kept between the ab plane and the c axis. The response seems to be related to the number of oxygen vacancies present in the crystalline structure of the materials, as well as to the aspect ratio of the grains. The activation energy values of the electrical conduction process are presented for both the ferroelectric and paraelectric phases.

Key words: Aurivillius, electric conductivity, ferroelectricity, texture

1. INTRODUCCIÓN

Un grupo de materiales piezoeléctricos que ha alcanzado gran importancia en los últimos años es el de los Ferroeléctricos con Estructura Laminar de Bismuto (FLB), o tipo Aurivillius. Estos materiales poseen estructura laminar, que consiste en capas octaédricas tipo perovskita, entre las que se intercalan láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (1). Debido a sus propiedades, varios compuestos FLB son candidatos a utilizarse como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electroópticos, como sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas (2-5). Sin embargo, se deben superar ciertos problemas antes de extender la aplicación tecnológica de materiales cerámicos FLB, aunque su utilización en lámina delgada parece estar más madura.

El problema más importante es la conductividad relativamente alta que presentan muchos FLB en el plano ab donde se ubica la polarización espontánea (6,7). Esto dificulta la polarización de estos materiales preparados en forma cerámica y, por consiguiente, la obtención de respuesta piezoeléctrica. 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 presentan aquí resultados del estudio de la conductividad eléctrica en corriente alterna (ca) de varios compuestos cerámicos FLB.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x = 0,1,2$ y 3 , (denominados BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT) poseen 3, 4, 5 y 6 capas octaédricas entre las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, respectivamente, y pueden describirse por la incor-

poración de uno, dos y tres moles de titanato de plomo (PT) al titanato de bismuto (BIT). Los distintos materiales se procesaron según el método descrito en (8), obteniéndose de cada composición muestras cerámicas plano-paralelas no texturadas y texturadas. El grado de texturación se determinó mediante Difracción de Rayos X aplicando el factor de orientación descrito por Lotgering (9). En todos los casos la texturación fue superior al 90%, salvo el caso del P3BIT que fue sólo de ~50%.

El cálculo de la conductividad en corriente alterna (ca) se realizó mediante espectroscopia de impedancia compleja (10). Para un circuito RC paralelo ideal con un único tiempo de relajación, la representación en el plano complejo de la parte imaginaria Z'' frente a la parte real Z' de la impedancia Z^* , es una semicircunferencia centrada en el eje real, y cuya intersección con éste es inversamente proporcional a la conductividad ca de la muestra.

En materiales no ideales existe una distribución de tiempos de relajación y el arco de circunferencia aparece achatado y/o su centro se localiza bajo el eje real. En materiales cerámicos dieléctricos, donde hay más de una fase (grano y borde de grano, por ejemplo), se observan arcos sucesivos o solapados, dependiendo de la diferencia microestructural entre las fases y de la homogeneidad de cada una de ellas. Ajustando cada arco con una semicircunferencia se calcula la conductividad de la fase respectiva. Así se obtienen valores promedio de conductividad para cada fase. En este trabajo se presentan resultados que corresponden a la conductividad del interior de grano. En la Figura 1 se muestran ejemplos de los arcos medidos.

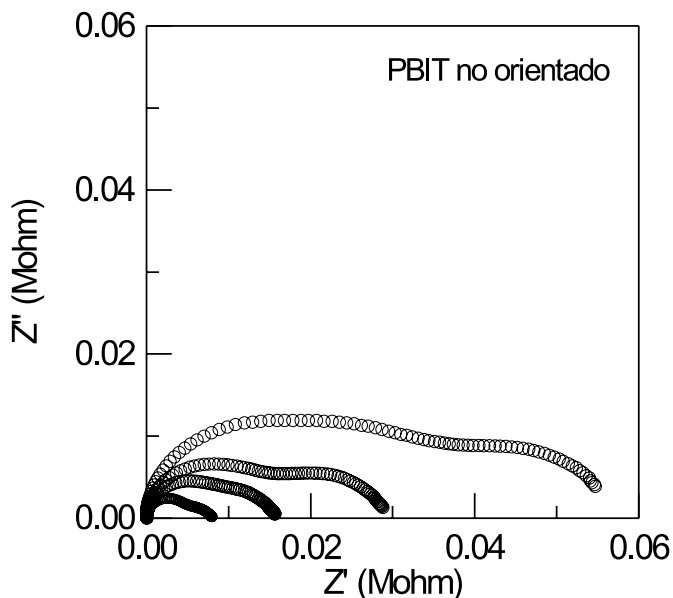


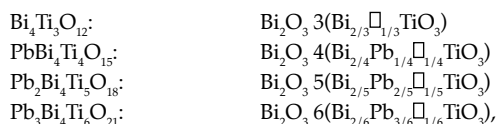
Fig. 1: Arcos de impedancia del material PBIT no texturado, correspondientes a las temperaturas de 450, 500, 550 y 600°C (a partir del arco exterior).

La respuesta en impedancia, a diferentes temperaturas, se midió con un analizador HP4192A controlado por un ordenador. El voltaje de señal aplicado fue de 1 V. De una misma muestra texturada se obtuvieron dos muestras; a una de ellas se le aplicó el campo eléctrico en dirección paralela a la presión de texturación, y a la otra en la dirección perpendicular a la misma (11). Así se obtiene la conductividad eléctrica promedio del eje *c* y del plano *ab* cristalográficos, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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.

En la Figura 2 se representa la dependencia con la temperatura de la conductividad *ca* de los cuatro materiales cerámicos no texturados. La conductividad eléctrica *ca* disminuye aproximadamente un orden de magnitud por el incremento de un mol de PT. Las composiciones estudiadas pueden escribirse de la siguiente forma (12):



donde \square simboliza una posición A desocupada en las capas de perovskita. Esta nomenclatura muestra que la estructura Aurivillius posee vacantes en posiciones A de las capas de perovskita. Al incrementar el número de estas capas (por el incremento de moles de PT), la fracción de vacantes en posiciones A decrece, siendo siempre la mitad de los sitios ocupados por el bismuto. Estas vacantes dan lugar "por el mecanismo de compensación de carga" a la creación de vacantes de oxígeno. Existe entonces un número menor de vacantes de oxígeno al aumentar capas de perovskita. Así, la disminución de la conductividad *ca* con el incremento de PT (Figura 2) se explica si el mecanismo de conducción predominante es por vacantes de oxígeno (12,13). Otro factor que puede explicar la disminución de la conductividad, quizá

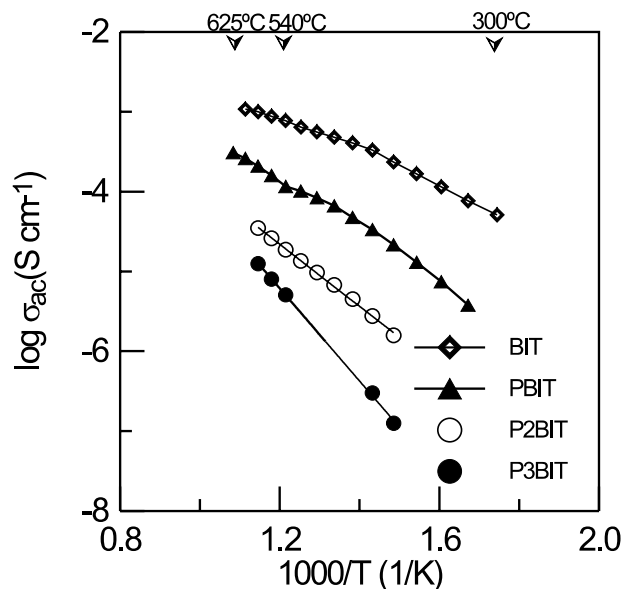


Fig. 2: Conductividad *ca* frente a la temperatura en los materiales cerámicos estudiados, no texturados.

en menor grado, es la morfología de las placas que constituyen la microestructura. Para cerámicas BIT dopadas con wolframio Villegas *et al.* (14) han encontrado que la conductividad *ca* crece exponencialmente con la relación de esbeltez (*l/d*) de los granos, para una temperatura fija. La relación de esbeltez de los granos en los materiales aquí estudiados tiende a decrecer con el incremento de PT (15), lo que a su vez reduciría la conductividad.

En las Figuras 3 - 6 se representa la conductividad *ca* en función de la temperatura para cada material, no texturado y texturado. Como se espera para fases Aurivillius, la conductividad en el plano *ab* es mayor que aquella en 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 debido a que el grado de texturación de las muestras es menor, ~50%.

En los materiales BIT y PBIT la conductividad del material no texturado es aproximadamente el promedio de las conductividades correspondientes al plano *ab* y al eje *c*, como cabe esperar si el interior de grano más que los bordes de grano controla la conductividad. A diferencia de estos compuestos, sorprende en primera instancia que la curva de los materiales P2BIT y P3BIT no texturados no se localice entre aquellas que se miden en el plano *ab* y en el eje *c*.

En el P2BIT la conductividad *ca* del compuesto no texturado es mayor que la del plano *ab* (Figura 5). Puesto que la relación de esbeltez no es muy diferente en el material con placas no orientadas con respecto al material texturado (15), tal comportamiento probablemente se debe a que el material no texturado es, respecto a la conductividad, más homogéneo que el texturado. Al parecer, los bordes de grano y los granos tienen una naturaleza semejante y ambos controlan la conductividad *ca*. Tal semejanza se deduce de la presencia de un único arco de impedancia a temperaturas altas.

Para el P3BIT (Figura 6) la conductividad *ca* de la muestra no orientada es similar a la que se mide en la dirección del eje *c* cristalográfico, pues probablemente en esta dirección está presente el aporte del plano *ab* dado el bajo grado de orientación de placa.

Las Tablas I y II recogen valores de energía de activación para temperaturas pertenecientes a la fases ferroeléctrica y paraeléctrica de los diferentes compuestos.

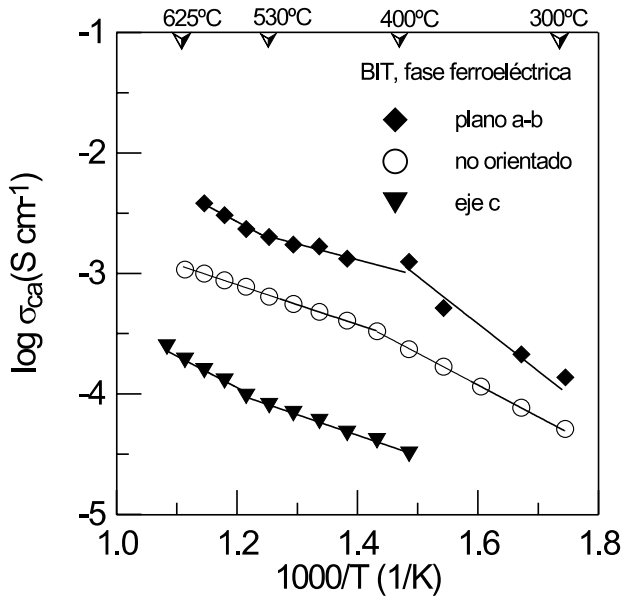


Fig. 3: Conductividad ca frente a la temperatura del material cerámico BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura pertenece a la fase ferroeléctrica.

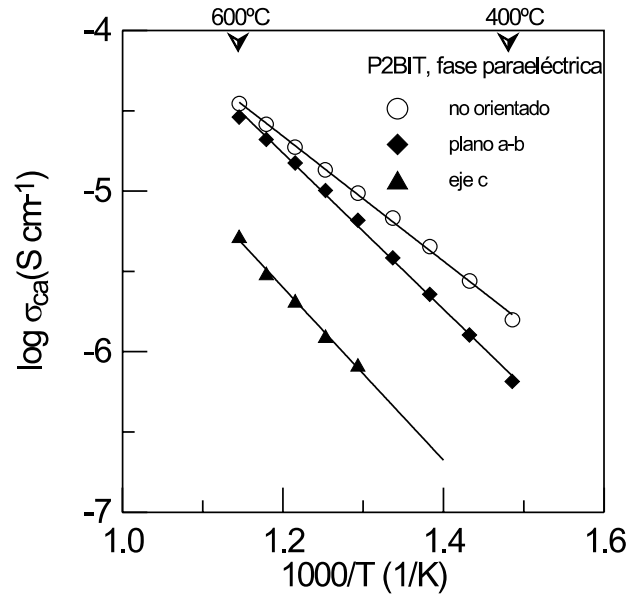


Fig. 5: Conductividad ca frente a la temperatura del material cerámico P2BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura está en la fase paraeléctrica.

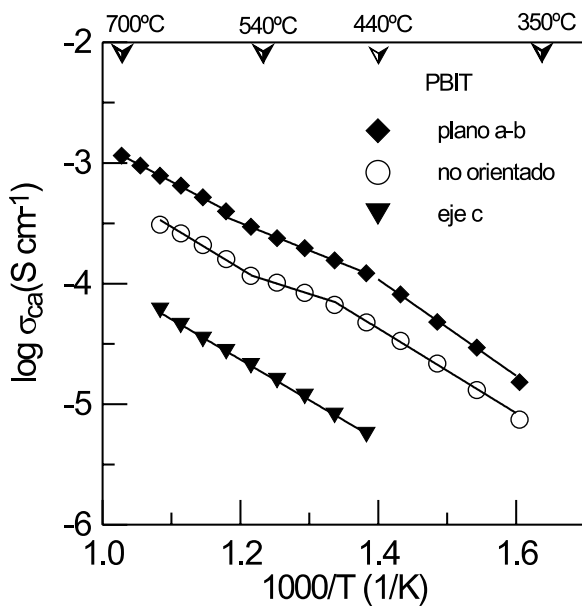


Fig. 4: Conductividad ca frente a la temperatura del material cerámico PBIT texturado y no texturado. El rango de temperatura incluye la transición de fase ferroeléctrica.

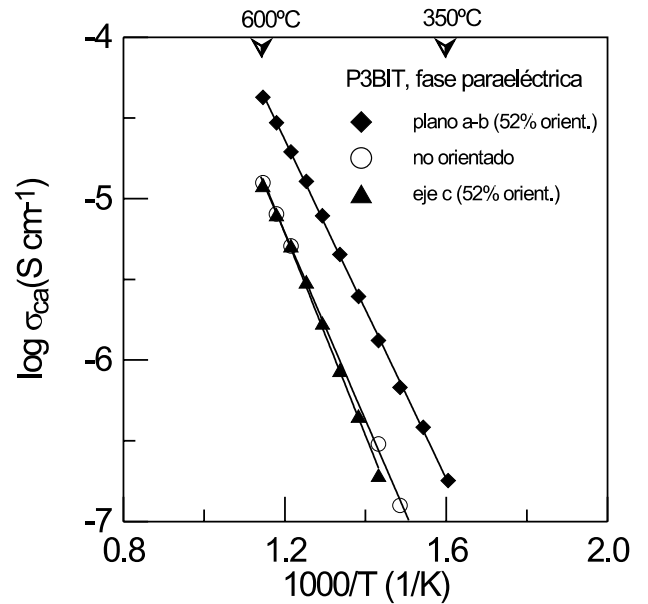


Fig. 6: Conductividad ca frente a la temperatura del material cerámico P3BIT texturado y no texturado. El rango de temperatura está en la fase paraeléctrica.

TABLA I: 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 II: 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

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 ca. Los valores correspondientes al plano *ab* y al eje *c* de los materiales P2BIT y P3BIT son prácticamente iguales entre sí, la diferencia cuantitativa en la conductividad debe estar únicamente en la diferente densidad de portadores de carga.

Se observan dos variaciones de energía de activación en el plano *ab* del BIT, a 400 y 530°C aproximadamente, que se correlacionan con las anomalías dieléctricas descritas en la literatura (11). El valor de 0.78 eV obtenido entre 300 y 400°C para el plano *ab* concuerda bien con el valor de 0.73 eV encontrado por Shulman *y col.* (16) en el mismo rango de temperatura para procesos de relajación por salto iónico. A partir de 400°C el mecanismo de conducción predominante cambia, quizá por la variación de la movilidad, y la energía de activación es tan sólo de 0.26 eV. Entre 500 y 650°C el valor de 0.53 eV obtenido para el plano *ab*, es igual a aquel del eje *c*, siendo similar al encontrado en la bibliografía (17). Este hecho indica que el mecanismo de conducción es 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 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 (16).

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 anomalías de constante dieléctrica (16). A baja temperatura, destacan los valores de 0.70 y 0.79 eV para el material no texturado y para el plano *ab*, respectivamente, y señalan la posible influencia del mecanismo de conducción por salto iónico.

En los materiales P2BIT y P3BIT los valores de energía de activación a temperaturas altas son próximos a los de los mecanismos de conducción por vacantes de oxígeno, entre 1 y 1.2 eV (18,19).

4. CONCLUSIONES

La conductividad eléctrica disminuye aproximadamente en un orden de magnitud por el incremento de un mol de PT en el BIT, lo cual se explica mediante un mecanismo de conducción por vacantes de oxígeno. Esto último se apoya también en los valores de energía de activación.

En los materiales BIT y PBIT los granos, más que los bordes de grano, controlan la conductividad. El material P2BIT no texturado es, respecto a la conductividad, más homogéneo que el texturado, o los bordes de grano y los granos tienen una naturaleza semejante.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. B. Aurivillius. "Mixed bismuth oxides with layer lattices, III". *Arkiv for Kemi*, **2** [37], 519-527 (1950).
2. L. Korzunova. "Piezoelectric ceramics for high temperature transducers". *Ferroelectrics*, **134**, 175-180 (1992).
3. Tze-Chiun Chen, Chai-Liang Thio y S.B. Desu. "Impedance spectroscopy of $SrBi_2Ta_2O_9$ and $SrBi_2Nb_2O_9$ ceramics correlation with fatigue behavior". *J. Mater. Res.*, **12** [10], 2628-2637 (1997).
4. B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee y W. Jo. "Lanthanum δ substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories". *Nature*, **401**, 682-684 (1999).
5. Chung-Hsin Lu y Cheng-Yen Men. "Phase formation and ferroelectric characteristics of nonfatigue barium bismuth tantalate thin films". *J. Appl. Phys.*, **86** [11], 6335-6341 (1999).
6. S.E. Cummins y L.E. Cross. "Electrical and optical properties of ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals". *J. Appl. Phys.*, **39** [5], 2268-2274 (1968).
7. S. Swartz, W.Schulze y J.Biggers. "Fabrication and Electrical Properties of Grain Oriented $Bi_4Ti_3O_{12}$ ". *Bull. Bismuth Institute, Second Quarter* **40**, 1-4 (1983).
8. L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández. "Materiales Cerámicos Texturados $Pb_xBi_{4-x}Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=0,1,2,3$). Parte I: Síntesis y Estructura". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **38** [6], 568-572 (1999).
9. F.K. Lotgering. "Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
10. A.R. West, D.C Sinclair y N. Hirose. "Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy". *J. Electroceramics* **1** [1], 65-71 (1997).
11. L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández. "Materiales Cerámicos Texturados $Pb_xBi_{4-x}Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=0,1,2,3$). Parte II: Propiedades dieléctricas". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **38** [6], 573-577 (1999).
12. K. Srinivas y A.R. James. "Dielectric characterization of polycrystalline $Sr_2Bi_4Ti_3O_{18}$ ". *J. Appl. Phys.*, **86** [7], 3885-3889 (1999).
13. A. Castro. "Óxidos con estructura tipo perovskita laminar: síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **41** [1], 45-54 (2002).
14. M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Durán y J.F. Fernández. "Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ piezoelectric ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9], 2411-2416 (1999).
15. L. Lascano, "Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura Aurivillius de composición $Pb_xBi_{4-x}Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x=0,1,2,3$ ", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (2000).
16. H. Shulman, D. Damjanovic y N. Setter. "Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [3], 528-532 (2000).
17. A. Huanosta, O. Alvarez-Fregoso, E. Amano, C. Tabares-Muñoz, M.E. Mendoza-Alvarez y J.G. Mendoza-Alvarez. "ac impedance analysis on crystalline layered and polycrystalline bismuth titanate". *J. Appl. Phys.*, **69** [1], 404-408 (1991).
18. J.K. Thomas, M.E. Anderson, W.E. Krause y H. Zur Loye. "Oxygen ion conductivity in a new class of layered bismuth oxide compounds". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **293**, 295-299 (1993).
19. W.L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G.E. Pike y B.A. Tuttle. "Oxygen vacancy motion in perovskite oxides". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [2], 536-538 (1996).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03