

TEXTURIZACION DE CERAMICAS FERROELECTRICAS DE $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ MEDIANTE LA TECNICA DE PRENSADO EN CALIENTE

M. Venet*, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras y D. García

Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas; Departamento de Física; Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos-SP – Brasil

RESUMEN

Son reportados los resultados de síntesis y procesamiento de cerâmicas ferroelétricas de niobato de estroncio y bario ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$), con $x = 0.5$ y $x = 0.6$, obtenido mediante sinterización convencional y asistida por presión. La caracterización microestructural mostró mayor densificación en cerâmicas prensadas en caliente. Los resultados del análisis de difracción de rayos X y tanto las medidas dieléctricas como piroeléctricas revelaron que es posible obtener una orientación preferencial de los planos cristalográficos {001}, debido a la disposición de los granos en direcciones perpendiculares a la de prensado.

ABSTRACT

The synthesis and processing results of strontium barium niobate ferroelectric ceramics ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) with $x = 0.5$ and $x = 0.6$ obtained by conventional sintering and pressure assisted sintering are reported. The microstructural characterization shows the highest density in hot pressed ceramics. The ray-X diffraction results and the dielectric and pyroelectric measurements reveal the possibility of to obtain a preferential orientation for the {001} crystallographic planes, due to the grain arrange in perpendicular directions to the hot pressed one.

INTRODUCCION

En el año 1960, Francombe [1] reportó el sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBNx/1-x) como ferroeléctrico. A partir de entonces ha habido un gran interés en el estudio de cerâmicas de este material debido a la facilidad de controlar formas y tamaños durante el proceso de fabricación, además de sus bajos costos de producción comparadas con los monocristales. Existen ciertas dificultades para obtener cerâmicas de SBN con alta calidad, como por ejemplo, crecimiento anormal de granos y consecuentemente, macro y micro grietas en las muestras, presencia de fases secundarias y baja densificación [2-8]. Aunque todos estos problemas fuesen solucionados, la pérdida de la fuerte anisotropía (característica en monocristales de SBN) en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de estas cerâmicas, por causa del patrón de granos, las coloca en desventaja respecto a los monocristales.

El tipo de atmósfera usado durante el proceso de sinterización puede afectar fuertemente la densificación de cerâmicas ferroeléctricas de SBN [4].

Lee y colaboradores [6] observaron que durante la sinterización convencional del sistema SBN ocurre formación de fase líquida alrededor de 1260 °C. Sugieren que en las áreas mojadas ocurre creci-

miento anormal de granos. Por otra parte [6], cerâmicas sinterizadas usando dos estados, revelan crecimiento anormal de granos solamente cuando el segundo estado de sinterización es realizado a temperaturas superiores a 1400 °C.

Pocos trabajos en la literatura han abordado el tema de texturización de cerâmicas de SBN. En el año 1981, Nagata y colaboradores [9], utilizando prensado uniaxial en caliente, obtuvieron SBN50/50 parcialmente texturizado, el cual presentó una anisotropía en la permitividad eléctrica de 1,5 veces entre la dirección paralela y perpendicular a la de prensado.

Recientemente, Duran y colaboradores [10] obtuvieron capas gruesas de SBN53/47, con alto nivel de texturización, utilizando semillas monocristalinas durante la sinterización (Template Grain Growth). Las partículas usadas como semillas, fueron de $KSr_2Nb_2O_{15}$ (KSN). Además, V_2O_5 fue adicionado para favorecer la formación de fase líquida. La presencia de una fase no ferroeléctrica que contiene vanadio y de KSN, aparentemente, alteran las propiedades macroscópicas del material.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores y el hecho de existencia de poca literatura sobre el tema, el objetivo del trabajo fue la obtención de cerâmicas

*E-mail: venet74@df.ufscar.br

ferroeléctricas texturizadas de niobato de estroncio y bario utilizando la técnica de prensado uniaxial en caliente, con vista a maximizar la respuesta de sus propiedades dieléctricas y piroeléctricas, aprovechando la anisotropía intrínseca de este material. La sinterización fue implementada también con atmósfera de oxígeno y con dos estados de sinterización con el objetivo de alcanzar alta densidad en las cerámicas y evitar crecimiento anormal de granos, fases secundarias y grietas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos de $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ fueron obtenidos por método convencional de mezcla de óxidos [11]. Los compuestos de partida, se mezclaron durante 24 h en un molino de bolas y más tarde fueron calcinados a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Para la conformación se utilizó una matriz cilíndrica de acero en una prensa uniaxial y luego, para corregir los efectos de borde, se realizó compactación de forma isostática. La sinterización fue realizada mediante dos estados. El primero (PS), a la temperatura de $\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo sobre presión uniaxial (PC) a $\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$. Ambas etapas en atmósfera de oxígeno. La sinterización convencional (SC), fue realizada con fines de comparación. Las cerámicas prensadas en caliente fueron cortadas en direcciones paralelas (//) y perpendiculares (\perp) a la dirección de prensado, para realizar las caracterizaciones físicas y eléctricas como muestra la Figura 1a.

Tanto el polvo calcinado como el material sinterizado fueron sometidos a difracción de rayos X, usando para esto un difractómetro Rigaku Rotaflex RU200B, con radiación $\text{CuK}\alpha$. Con la información extraída de los difractogramas se calculó el factor de Lotgering [12], para tener una idea cuantitativa de la texturización alcanzada en las muestras prensadas en caliente.

También fue realizada la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un equipo Jeol 5400 LV.

Mediante un analizador de impedancia Hewlett Packard-4194A con interfase a un computador fue posible obtener el comportamiento de la permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la corriente piroeléctrica se midió con un electrómetro programable KEITHLEY 617. A partir de la razón de calentamiento, corriente piroeléctrica y el área de la muestra, se calculó el coeficiente piroeléctrico como función de la temperatura.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la Figura 1b, pueden ser observados los patrones de difracción de rayos X para diferentes etapas de la obtención de cerámicas de SBN60/40.

Obsérvese que el polvo calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h, presenta mezcla de fases SBN60/40 y SrNb_2O_6 (SN). Durante el proceso de presinterización la fase SN es absorbida totalmente de manera que tenemos un material monofásico con composición SBN60/40. También se puede percibir el cambio en la intensidad relativa de los picos pertenecientes a reflexiones de los planos paralelos {001} en muestras prensadas en caliente, observándose un aumento de dichas reflexiones cuando la medición es hecha en la dirección \perp y disminución en la dirección //. Este hecho se debe a que cerámicas de SBN presentan granos en forma de barras que crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [001] [13]. La fuerza aplicada en una dirección determinada durante la sinterización impide el crecimiento de granos en esa dirección, de esta manera ellos crecen en direcciones perpendiculares a la de prensado. Por consiguiente, el número de planos {001} situados en estas direcciones será mayor.

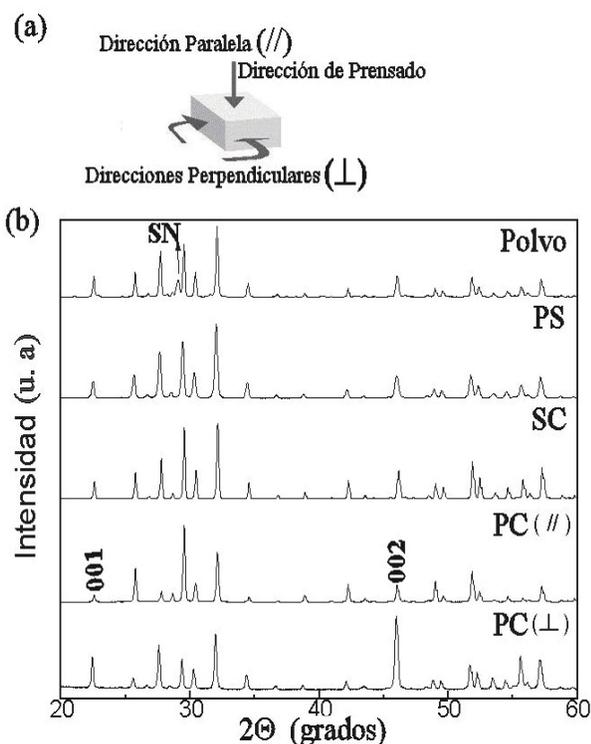


Figura 1.

- (a) Cortes realizados en la muestras para realizar las caracterizaciones físicas y eléctricas,
- (b) Patrones de difracción de rayos X del polvo calcinado de SBN60/40, del material presinterizado y sinterizado por dos estados.

El análisis cuantitativo de la texturización alcanzada en nuestras cerámicas prensadas en caliente fue hecho mediante el factor de Lotgering. La Tabla I muestra los valores calculados para algunas familias de planos en cerámicas de SBN60/40 y SBN50/50,

observándose que cerámicas de ambas composiciones presentan un grado de orientación de la familia de planos paralelos {001} de aproximadamente 14 % en la dirección \perp . Los valores obtenidos en el caso de los planos {410} y {100} (perpendiculares a {001}) en la dirección \parallel concuerdan con el análisis anterior.

Tabla I. Factor de Lotgering calculado para algunas familias de planos en cerámicas de SBN prensadas en caliente.

khl	Factor de Lotgering (F)			
	SBN50/50		SBN60/40	
	\parallel	\perp	\parallel	\perp
001	-0.032	0.141	-0.026	0.139
410	0.077	-0.107	0.084	-0.077
211	-0.102	0.078	-0.091	-0.018
412	-0.018	0.031	-0.020	0.036
100	0.076	0.016	0.021	-0.002

La densidad relativa de todas las muestras puede ser observada en la Tabla II. La alta densidad alcanzada en cerámicas prensadas en caliente puede ser atribuida a la microestructura libre de poros presentada por estas (ver Figura 2a). De hecho, la presión aplicada durante la sinterización contribuye a la compactación del material. La Tabla II también lista la distribución de tamaños de granos determinada a partir de las micrografías (MEB) mediante el método de intersección de líneas [14]. Se puede observar que los granos de mayor tamaño (40 μm - 50 μm) se encuentran en las cerámicas prensadas en caliente. Este hecho implica que la presión aplicada durante el proceso de sinterización favorece la formación de fases líquidas de alta temperatura, las cuales probablemente promueven el crecimiento de granos en cerámicas de SBN [6].

Tabla II. Densidad relativa y tamaños de granos en cerámicas de SBN, presinterizadas, sinterizadas de forma convencional y prensadas en caliente.

Cerámicas de SBN	$\rho_{rel} = \rho_{Exp} / \rho_{Te}$ x 100%	Tamaños de granos (μm)
Presinterizadas	~ 94 %	5 - 8
Sinterizadas Convencionalmente	~ 97%	5 - 10
Prensadas en caliente	~ 99%	5 - 10 40 - 50

A partir de la micrografía de fractura de cerámicas de SBN60/40 prensadas en caliente en la dirección \perp , mostrada en la Figura 2b, se puede observar el arreglo de granos preferencialmente en planos paralelos al de prensado. Los granos en estos planos crecen sin dirección preferencial como fue explicado anteriormente.

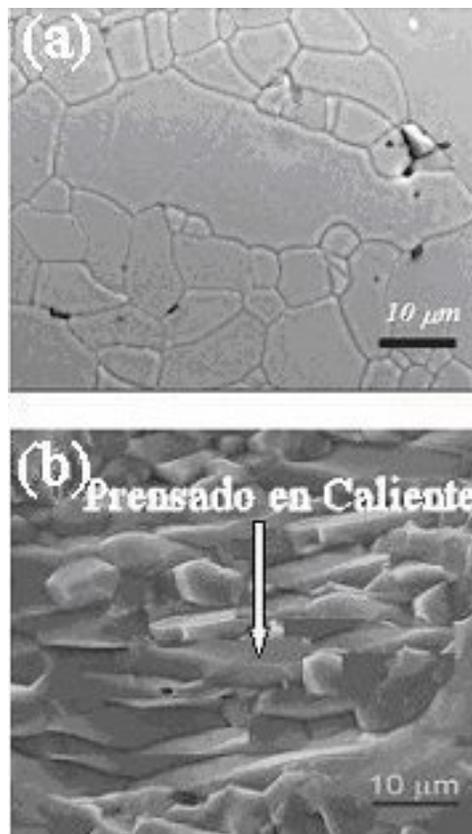


Figura 2. Micrografías (MEB) de muestras de SBN 60/40 (a) prensadas en caliente y (b) superficie de fractura observada desde la dirección perpendicular a la de prensado (\perp).

La Figura 3 muestra la respuesta de la permitividad eléctrica y pérdidas dieléctricas como función de la temperatura en cerámicas de SBN a 1kHz. Obsérvese que similarmente a los monocristales de este material, las cerámicas de SBN prensadas en caliente presentan clara anisotropía en estas propiedades cuando son medidas en las direcciones \parallel y \perp . La permitividad máxima presenta una anisotropía de ~ 3 veces entre dichas direcciones, siendo el mayor valor alcanzado en cuerpos cerámicos (bulks) de SBN (aproximadamente el doble del valor obtenido por Nagata [9]). Si comparamos estas curvas con la respuesta de cerámicas de SBN sinterizadas de forma convencional (figura 3a) se puede percibir que utilizando la técnica de prensado uniaxial en caliente es posible optimizar algunas propiedades de cerámicas de SBN con vista a aumentar su potencialidad tecnológica.

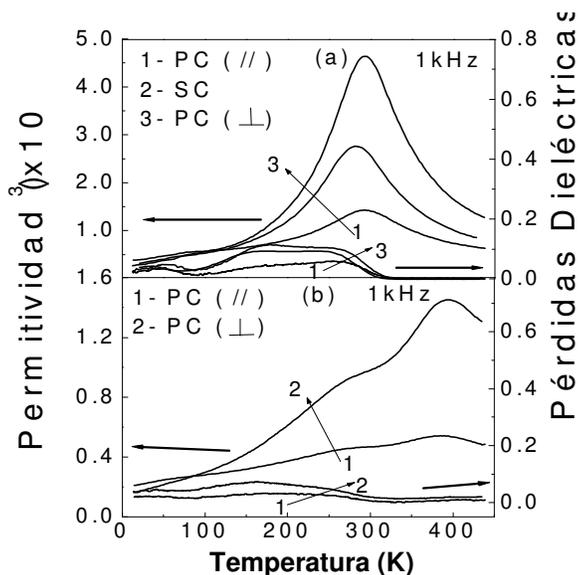


Figura 3. Permittividad eléctrica y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para cerámicas ferroeléctricas de (a) SBN60/40 y (b) SBN50/50.

La respuesta del coeficiente piroeléctrico en función de la temperatura en cerámicas de SBN prensadas en caliente, también presenta un comportamiento anisotrópico como puede ser observado en la Figura 4 para la composición SBN50/50.

La Tabla III muestra los principales valores de permitividad eléctrica, pérdidas dieléctricas y coeficiente piroeléctrico para cerámicas de SBN prensadas en caliente. Obsérvese que los valores de coeficiente piroeléctrico a temperatura ambiente, presentado por estas cerámicas, cuando son medidas en la dirección perpendicular a la de prensado,

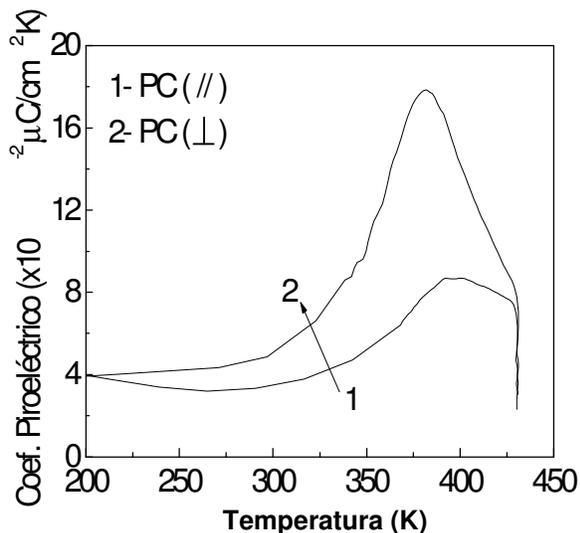


Figura 4. Coeficiente piroeléctrico como función de la temperatura en cerámicas ferroeléctricas de SBN50/50 prensadas en caliente.

se encuentran en el orden de los reportados en la literatura para monocristales de estas composiciones [15]. Este hecho junto a los pequeños valores de permitividad a temperatura ambiente presentado por las cerámicas de la composición SBN50/50 hacen que este material prensado en caliente pueda tener gran potencialidad en la fabricación de detectores piroeléctricos [16]. Por otra parte la composición SBN60/40 presenta un alto valor de permitividad eléctrica cuando es medida en la dirección perpendicular a la de prensado, por esta causa podría ser utilizado en la industria de capacitores.

Tabla III. Valores representativos de permitividad eléctrica, pérdidas dieléctricas y coeficiente piroeléctrico. ϵ'_m - permitividad máxima, $\epsilon'_{(300K)}$ - permitividad a 300K, $\tan\delta_m$ - pérdidas dieléctricas en el máximo de permitividad, $\tan\delta_{(300K)}$ - pérdidas dieléctricas a 300K, $T(\epsilon'_m)$ - temperatura del máximo de permitividad y $p_{(300K)}$ - coeficiente piroeléctrico a 300K.

Cerámicas de SBN (PC)		ϵ'_m	$\epsilon'_{(300K)}$	$\tan\delta_m$	$\tan\delta_{(300K)}$	$T(\epsilon'_m)$ (K)	$p_{(300K)}$ ($\times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$)
SBN60/40	(\perp)	4640	4580	0.049	0.035	293 ± 1	4.2
	(//)	1420	1410	0.027	0.022	293 ± 1	2.3
SBN50/50	(\perp)	1450	978	0.018	0.018	394 ± 1	4.8
	(//)	541	468	0.005	0.006	392 ± 1	3.4

CONCLUSIONES

Utilizando dos estados de sinterización y atmósfera de oxígeno es posible obtener cerámicas ferroeléctricas de SBN con buena calidad respecto a su alta densidad, libres de grietas y fases secundarias y sin crecimiento anormal de granos. El proceso de prensado uniaxial en caliente posibilita el posicionamiento de los granos de manera que los planos $\{001\}$ se ubican preferencialmente en direcciones

perpendiculares a la de prensado, dando lugar a anisotropía en la respuesta de algunas propiedades macroscópicas cuando estas son medidas en direcciones paralelas y perpendiculares a la dirección de prensado en caliente. Este hecho sugiere que cerámicas de SBN prensadas en caliente pueden tener gran potencialidad tanto en la industria de sensores piroeléctricos como en la fabricación de capacitores.

REFERENCIAS

1. FRANCOMBE, M.H. (1960): **Acta Cryst**, 13, 131.
2. FANG, T.; N. WU and F. SHIAU (1994): **J. Mat. Sci. Lett.** 13, 1746.
3. LEE, W.J: and T.T. FAN (1998): **J. Am. Ceram. Soc.** 81(4), 1019.
4. LEE, W.J. and T.T. FAN (1997): **J. Am. Ceram. Soc.** 81(2), 300 (1997).
5. LEE, H.Y. and R. FREER (1998): **J. Appl. Cryst.** 31, 683.
6. _____ (1998): **J. Mat. Sci.** 33, 1703.
7. VANDAMME, N.S.; A.E. SUTHERLAND; L. JONES; K. BRIDGER and S.R. WINZER (1991): **J. Am. Ceram. Soc.** 74(8), 1785.
8. LEE; H.Y. and R. FREER (1997): **J. Appl. Phys.** 81(1), 376.
9. NAGATA; K. and K. OKAZAKI (1981): **Ferroelectrics** 38(1-4), 853.
10. DURAN, C.; S.T. MCKINSTRY and G.L. MESSING (2000): **J. Am. Ceram. Soc.** 83 (9), 2203.
11. ARANTES, V.L.; R.N. DE PAULA; I.A. SANTOS and J.A. EIRAS (2000): **J. Mat. Sci. Lett.** 19, 1677.
12. LOTGERING, F.K. (1959): **J. Inorg. Nucl. Chem.** 9, 113.
13. NISHIWAKI, S.; J. TAKAHASHI; K. KODAIRA and M. KISHI (1996): **Jpn. J. Appl. Phys.** 35, 5137.
14. Annual Book of ASTM Standards, E 112-88, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
15. XU, Y. (1991): "Ferroelectric Materials and their Applications" (Elsevier Science Publishers, New York).
16. HEBERT, J.M. (1982): "Ferroelectric Transducers and Sensors" (Gordon & Breach, New York).
17. UCHINO, K. (2000): "Ferroelectrics Devices" (Marcel Dekker, New York) 105.