

**NEW LEAD-FREE MATERIALS WITH $A_{1/2}BI_{1/2}BO_3$ FORMULA
(A=LI, RB; B=TI)**

LELIEVRE JEROME^{1*}, REMONDIERE FABIEN¹, MARCHET PASCAL¹

¹CNRS - Université de Limoges, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

Abstract: The formation of new lead-free materials based on alkali/bismuth couple was studied in the ternary system $A_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ (A=Li, Rb). The phase identification has been performed by X-ray diffraction. In both case, compounds with perovskite structure were not observed. However, with the lithium-ion, we can notice the formation of a pyrochlore-like compound, isostructural with $Bi_2Ti_2O_7$. This compound is known as metastable and decomposing at 650°C. Interestingly, in our case it has been stabilized until 1100°C by the addition of lithium.

Keywords: lead-free materials; perovskite; pyrochlore; $Bi_2Ti_2O_7$.

1. INTRODUCTION

Actuellement, les composés à structure pérovskite de type $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$ (PZT) sont les matériaux piézoélectriques les plus largement employés en raison de leurs performances élevées, de leur facilité d'élaboration sous forme de céramiques massives et de leur faible coût. Ils sont utilisés pour la fabrication d'un grand nombre de dispositifs tels que les injecteurs des moteurs essence et diesel, les moteurs piézoélectriques, les têtes d'imprimantes, les systèmes de micropositionnement et les dispositifs ultrasonores (contrôle non destructif, sonars, échographie médicale...). Cependant, des restrictions sur l'utilisation des composés contenant des éléments chimiques dangereux tels que Pb, Hg, Cd, Cr^{VI}... dans les dispositifs électriques et électroniques ont été introduites par une directive Européenne (RoHS^[1]). Une directive similaire existe également pour les problèmes liés au recyclage (WEEE^[2]) et l'entrée des PZT en décembre 2012 dans la procédure d'évaluation REACH pousse à trouver des substituants aux PZT. Des composés sans plomb présentant des propriétés piézoélectriques concurrentielles avec les PZT sont donc activement recherchés. Les candidats potentiels les plus prometteurs sont actuellement en très petit nombre. Ce sont essentiellement des composés à structure pérovskite tels que (i) les niobates d'alcalins (Na,K)NbO₃, (ii) les titanates de bismuth et d'alcalins $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ (NBT) et $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ (KBT) et (iii) les solutions solides basées sur ces composés telles que $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3-BaTiO_3$.^[3,4,5,6]

Le présent travail s'inscrit donc dans une démarche exploratoire dirigée vers la recherche de nouveaux matériaux et l'étude de leurs propriétés. Il s'appuie sur les composés NBT et KBT dont la formulation est similaire à celle de $PbTiO_3$. Ces composés, initialement présentés par Smolenskii et al^[7], montrent la possibilité de substituer le plomb (Pb^{II}) par un couple alcalin/bismuth (Na^+/Bi^{3+} ou K^+/Bi^{3+}). Si NBT et KBT ont été abondamment étudiés, il n'existe aucune publication concernant la formation de pérovskites similaires à l'aide d'autres alcalins tels que le lithium et le rubidium.

Selon le facteur de Goldschmidt, basé sur les rayons ioniques des ions présents en site A et B de la pérovskite ABO_3 (Equation (1)), les composés $Li_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ et $Rb_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ se trouvent en limite de stabilité de la structure

*Corresponding author e-mail: jerome.lelievre@etu.unilim.fr

pérovskite. Ici, r_O correspond au rayon ionique de l'oxygène, r_B à celui du titane et r_A à la moyenne des rayons ioniques du couple alcalin/bismuth.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad (1)$$

En effet, l'atome de lithium est probablement trop petit pour se stabiliser en site cuboctaédrique (A) et l'atome de rubidium est, quant à lui, trop volumineux pour ce site. Pour vérifier ces prédictions, des essais de synthèse de ces composés ont donc été réalisés et les résultats des études par diffraction des rayons-X sont rapportés.

2. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS

Les échantillons ont été synthétisés par voie solide à partir des oxydes et carbonates Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99.998%), Rb_2CO_3 (Alfa Aesar, 99.8%), Bi_2O_3 (Interchim, 99.975%), TiO_2 (Aldrich, 99.8%). Ces réactifs sont préalablement séchés à 150°C pendant 5h avant d'être pesés dans les proportions stœchiométriques et mélangés dans un mortier en agate, puis calcinés à 800°C pendant 20h dans un creuset en alumine. Les poudres ont ensuite été étudiées par diffraction des rayons-X (DRX) avec un diffractomètre Bruker D8, en configuration $\theta/2\theta$, basé sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. $\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (RBT)

Dans ce premier cas, le diagramme de DRX (Fig. 1) ne présente pas les pics caractéristiques de la phase pérovskite visée. Il ne nous a pas permis plus d'identifier les phases synthétisées. En effet, aucun composé présent dans la base de données des fiches JCPDS ne correspond aux positions des pics observés. Il est possible que la synthèse ait conduit à la formation de phases du ternaire $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_3$ qui n'a pas été étudié dans la littérature.

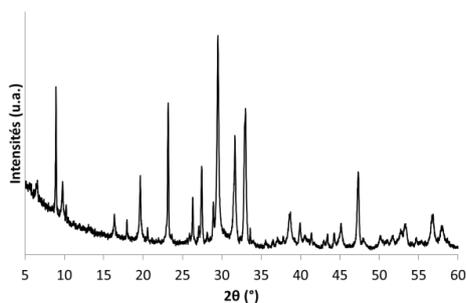


Fig. 1 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon RBT

Ce résultat est conforme à nos prédictions basées sur le calcul du facteur de Goldschmidt. L'absence de phase pérovskite ainsi que de données nous permettant d'identifier les différentes phases formées nous ont conduit à suspendre nos expériences sur ce ternaire.

3.2. $\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (LBT)

Dans ce cas également, il n'y a pas de pics caractéristiques d'une phase pérovskite sur le diffractogramme (Fig. 2). Toutefois, contrairement au cas précédent, il a été possible d'identifier les différents composés présents. La phase majoritaire est une pyrochlore isostructurale de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS : 014-2416^[8]). Dans la littérature, cette phase est souvent décrite comme ayant une permittivité élevée ainsi que de faibles pertes diélectriques ce qui en fait un matériau prometteur pour les transistors MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)^[9,10,11,12]. Toutefois, cette phase est rapportée comme étant métastable : au-delà d'une température de 480°C^[8], elle se décompose en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ pour disparaître totalement au-dessus de 650°C^[13]. La calcination de nos poudres ayant été menée à 800°C, la phase pyrochlore aurait donc dû se dégrader au profit des deux phases du binaire. Il est donc intéressant d'étudier la possible stabilisation de ce composé par le lithium.

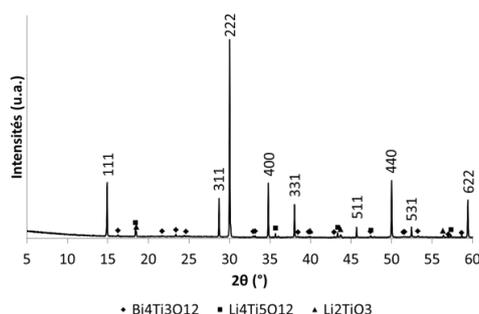


Fig. 2 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon LBT

3.2.1. Formation et stabilité de la pyrochloreisostriurale de $Bi_2Ti_2O_7$

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la formation de la phase pyrochlore n'était pas possible sans ajout de lithium. La composition nominale $Bi_2Ti_2O_7$ sans lithium a donc été calcinée à 800°C pendant 20h et le résultat de la DRX est donné Fig. 3.a. Les seules phases présentes sont celles du binaire, $Bi_4Ti_3O_{12}$ et $Bi_2Ti_4O_{11}$, comme attendu d'après la littérature. Comparativement au résultat précédent, l'ajout de lithium semble bien avoir un impact sur la stabilisation de la phase pyrochlore.

Dans un second temps, l'échantillon LBT a été recuit à 1100°C pendant 20h afin de déterminer si la pyrochlore était stabilisée en température. Des différences sont visibles sur le diffractogramme (Fig. 3.b). Celles-ci ne concernent pas la pyrochlore mais les phases secondaires. La phase d'Aurivillius est éliminée par ce recuit tandis que les phases Li-Ti suivent une évolution conforme à celle donnée dans le diagramme de phase binaire Li_2O-TiO_2 .

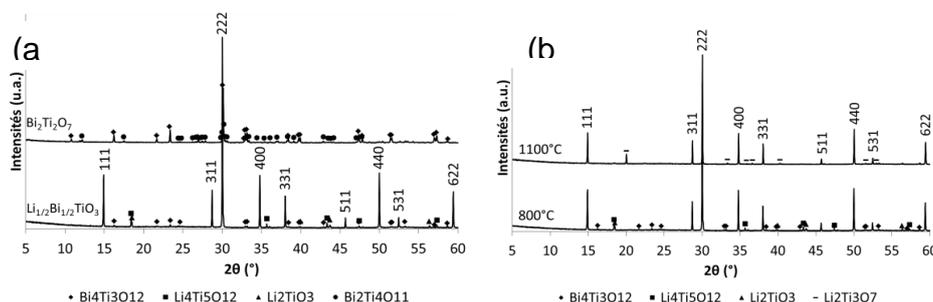


Fig. 3 : (a) Comparaison des compositions $Li_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ et $Bi_2Ti_2O_7$
 (b) Evolution du diffractogramme de $Li_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ en fonction de la température

La présence de lithium paraît donc bien stabiliser la phase pyrochloreisostriurale de $Bi_2Ti_2O_7$. L'étude de la zone de stabilité de cette phase au sein du ternaire $Li_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ a donc été entreprise.

3.2.2. Zone de stabilité de la pyrochlore

Cette étude a été menée sur quatre diagonales du ternaire, en fixant la quantité de TiO_2 dans la composition (60%, 67%, 74%, 80%). Les proportions des phases synthétisées ont été calculées à partir de l'équation (2), en utilisant l'intensité de la raie la plus intense (100%) des composés observés.

$$\%j = \left(\frac{I_j}{\sum_i I_i} \right) \tag{2}$$

L'ensemble des compositions synthétisées sont reportées sur la Fig. 4. En dehors des compositions ne comportant pas de lithium, la pyrochlore est toujours présente. Les domaines du ternaire ont été tracés en fonction de la proportion de $Bi_2Ti_2O_7$ ainsi que la nature des phases secondaires. (Tableau 1)

Tableau 1: Définition des zones du ternaire

1	50% < Proportion de pyrochlore < 60% ; Grand nombre de phases secondaires, notamment TiO_2
2	Proportion de pyrochlore < 60% ; $Bi_4Ti_3O_{12}$ et Li_2TiO_3 toujours présentes
3	Deux phases formées : $Bi_4Ti_3O_{12}$ et la pyrochlore (Proportion < 60%)
4	La proportion de pyrochlore est la plus importante : $\%Bi_2Ti_2O_7 > 65\%$

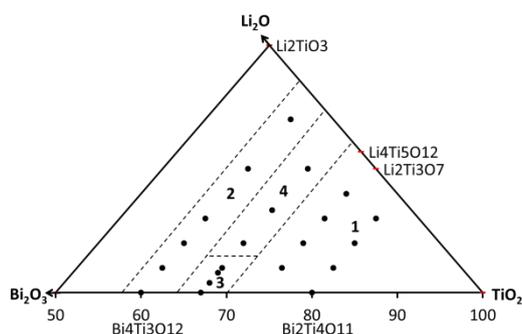


Fig. 4 : Diagramme ternaire Bi_2O_3 - TiO_2 - Li_2O

Finalement, c'est le domaine 4 qui semble le plus intéressant pour étudier la phase pyrochlore et plus précisément la composition LBT pour laquelle la proportion de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est la plus importante.

4. CONCLUSIONS

Aucune phase pérovskite n'a pu être obtenue à partir des alcalins utilisés (Li, Rb). Il a toutefois été possible de stabiliser une phase pyrochlore isostructurale de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ jusqu'à une température de 1100°C , sans observer la décomposition prévue dans la littérature. Différents domaines d'existence de cette phase ont été délimités au sein du ternaire Bi_2O_3 - TiO_2 - Li_2O . La composition donnant la proportion de pyrochlore la plus importante va être étudiée afin de déterminer sa stœchiométrie, sa structure ainsi que ses propriétés, notamment la permittivité et les pertes diélectriques.

RÉFÉRENCES

- [1] Directive Européenne 2002/95/EC
- [2] Directive Européenne 2002/96/EC
- [3] Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N., Lead free piezoelectric materials, *Journal of Electroceramics* vol13, 2004, p. 385-392
- [4] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., Lead-free piezoceramics, *Nature* vol483, 2004, p. 84-87
- [5] Zhang S., Xia R., Shrout T.R., Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceramics* vol19, 2007, p. 251-257
- [6] Takenaka, T., Nagata, H., Hiruma, Y., Yoshii, Y., Matumoto, K., Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures, *Journal of Electroceramics* vol19, 2007, p. 259-265
- [7] Smolenskii G. A., Isupov V. A., Agranovskaya A. I., Krainik N. N., *Soviet Physics Solid State* vol2, 1961, p. 2651-2654
- [8] Hector A.L., Wiggon S.B., Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore, *Journal of Solid State Chemistry* vol177, 2004, p. 139-145
- [9] Wang S.W., Lu W., Li N., Li Z.F., Wang H., Wang M., Shen X.C., Insulating properties of rapidly thermally processed $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by a chemical solution decomposition technique, *Materials Research Bulletin* vol 37, 2002, p. 1691-1697
- [10] Wang H., Wu X., Wang S.W., Wang Z., Shang, S.X., Wang M., Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical solution deposition technique, *Thin Solid Films* vol370, 2000, p. 30-32
- [11] Wang S.W., Wang H., Wu X., Shang S., Wang M., Li Z., Lu W., Rapid thermal processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by chemical solution decomposition, *Journal of Crystal Growth* vol224, 2001, p. 323-326
- [12] Fu L.W., Wang H., Shang S.X., Wang X.L., Xu P.M., Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* vol139, 1994, p. 319-322
- [13] Sleight A.W., Radosavljevic I., Evans J.S.O., Synthesis and structure of pyrochlore-type bismuth titanate, *Journal of Solid State Chemistry* vol136, 1998, p. 63-66