

Síntesis y caracterización de BaTiO₃ dopado con Nb⁵⁺ mediante el mecanismo BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃

F. R. Barrientos-Hernández*, A. Arenas-Flores, E. Cardoso-Legorreta

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

(Recibido: 14 de diciembre de 2009; Aceptado: 3 de agosto de 2010)

Se investigó el efecto del dopaje de Nb⁵⁺ en el sitio B de la estructura tipo perovskita del BaTiO₃, mediante el mecanismo BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃; con x=0.5, 4.0, 8.0, 20 y 25% Nb⁵⁺. Los polvos se prepararon mediante la ruta en estado sólido, moliéndose en recipientes de PET con bola de alúmina durante 3 horas. Estos polvos se recuperaron mediante filtrado, y se decarbonataron a 1000 °C durante 5 horas. Posteriormente se sinterizaron a diferentes temperaturas hasta 1500°C. Los polvos sinterizados a la máxima temperatura se compactaron uniaxialmente en frío, hasta obtener pellets de aproximadamente 10 mm de diámetro; los cuales se volvieron a sinterizar a 1500°C durante 5 horas en aire; caracterizándose por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y mediciones eléctricas. El principal objetivo es calcular sus valores de permitividad para su posible aplicación en capacitores.

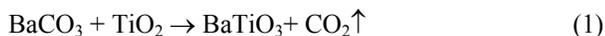
Palabras clave: Titanato de bario; Perovskita; Ferroeléctrico; Paraeléctrico; Dopante; Pellet

We investigated the effect of doping of Nb⁵⁺ in the B site of perovskite structure of BaTiO₃ through the mechanism BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃; with x=0.5, 4.0, 8.0, 20 and 25% Nb⁵⁺. The powders were prepared by the solid state route in PET containers with alumina ball mill for 3 hours, recovered by filtration and were carried a complete decarbonation at 1000 °C for 5 hours. Subsequently sintered at different temperatures up to 1500 °C. The sintered powders were uniaxially pressed to obtain pellets of approximately 10 mm in diameter; which were sintered at 1500 °C for 5 hours in air; characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrical measurements. The main objective is to estimate values of permittivity for possible application in capacitors.

Keywords: Barium Titanate, Perovskite; Ferroelectric; paraelectric; dopant; Pellet

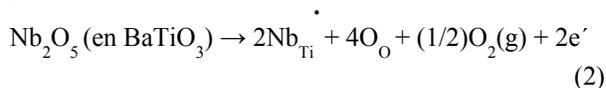
1. Introducción

El fenómeno de la ferroelectricidad fue descubierto por Joseph Valasek en la Sal de Rochelle en 1921 [1,2]. Desde el descubrimiento de este fenómeno hasta nuestros días, el BaTiO₃ ha sido el material ferroeléctrico más ampliamente estudiado por un gran número de investigadores [3,4]. Los materiales ferroeléctricos presentan un momento dipolar eléctrico permanente, el cual puede ser reorientado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Las propiedades de éste electrocerámico se aplican en la fabricación de termistores, capacitores cerámicos dieléctricos, capacitores multicapas, relaxores etc. [5,6]. Estas propiedades son controladas por la pureza y microestructura las cuales dependen básicamente del método de preparación. El titanato de bario por debajo de su temperatura de Curie presenta propiedades ferroeléctricas, mientras que por arriba de esta temperatura sus propiedades son paraeléctricas [7,8]. El método convencional [9,10] para sintetizar BaTiO₃ se basa en la reacción en estado sólido entre el TiO₂ y BaCO₃ a altas temperaturas; la reacción es la siguiente:



En los últimos años se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de cerámicos avanzados [11,12,13], lo

que ha producido una mejora significativa en las propiedades de estos materiales y una mayor aplicación. La variación en composición química o el tratamiento térmico de estos cerámicos afectan drásticamente las propiedades físicas, mientras que se mantienen las propiedades piezoeléctricas. Agregando óxidos se pueden modificar estos materiales, los donores reducen la resistencia del campo coercitivo, el módulo elástico y los efectos del envejecimiento e incrementa la permitividad y la constante dieléctrica, mientras que los aceptores aumentan la conductividad y reducen la constante dieléctrica. Pueden observarse cambios interesantes con la sustitución parcial de un ion del sitio A o B con las impurezas convenientes. La ocupación múltiple de iones en los sitios A y/o B en los compuestos de ABO₃ afectan la temperatura de Curie y otras propiedades físicas [14,15]. Si el catión de reemplazo tiene una valencia menor que el original podrían liberarse huecos electrónicos y si el catión de reemplazo tiene una valencia más que el catión original podrían liberarse electrones. Por ejemplo, si se adiciona Nb⁵⁺ al BaTiO₃ [16] se tendría:



Este tipo de sustitución puede afectar los parámetros de red, distorsión tetragonal (c/a), polarización, transición

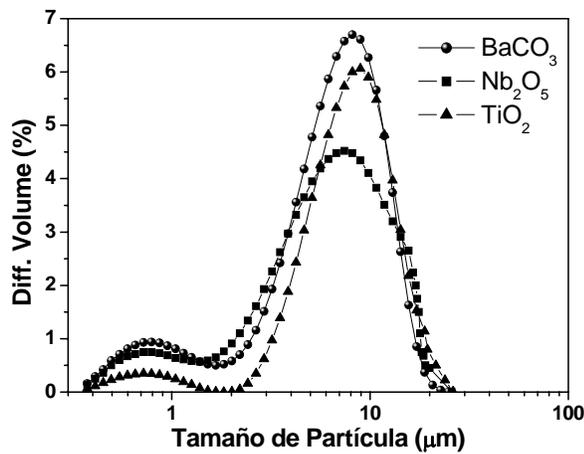


Figura 1. Tamaño de partícula de los polvos precursores.

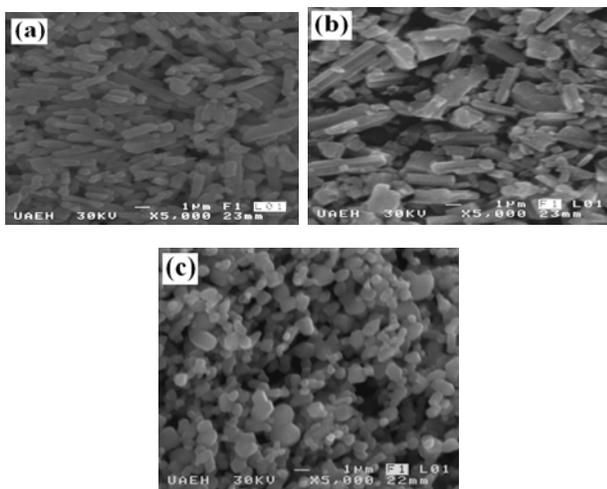


Figura 2. Morfología de polvos precursores (a) BaCO₃, (b) Nb₂O₅ y (c) TiO₂.

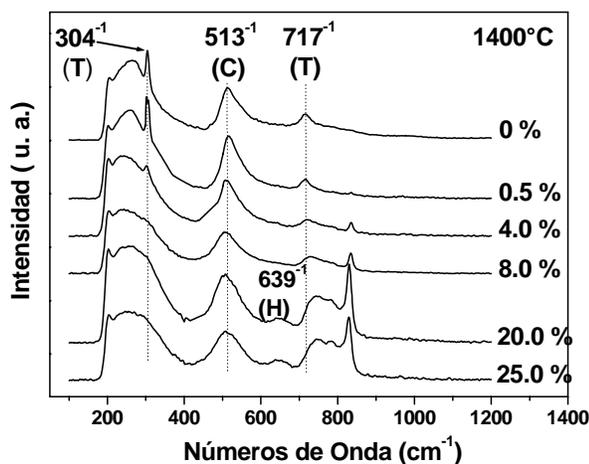


Figura 3. Gráficas de Espectroscopia Raman de los polvos sinterizados a 1400°C durante 5 horas. (C=cúbico, T=Tetragonal y H=Hexagonal)

ferroeléctrica etc; razón por la cual en este trabajo se estudio el efecto de la adición de Nb⁵⁺ sobre las propiedades eléctricas del BaTiO₃; así como también se sintetizaron y caracterizaron las composiciones obtenidas mediante el mecanismo de vacancias de Ti (BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃) con x=0.5, 4.0, 8.0, 20 y 25% Nb⁵⁺, con el objetivo de evaluar sus propiedades eléctricas a 1 kHz de frecuencia para la posible aplicación en capacitores.

2. Materiales y Procedimiento Experimental

Las diferentes composiciones fueron preparadas con BaCO₃ (Sigma-Aldrich cas No. 513-77-9 99.0%), TiO₂ (Sigma Aldrich cas No. 1317-80-2 99.99%) y Nb₂O₅ (Sigma-Aldrich cas No. 1313-96-8 99.99%) mediante la ruta convencional de sinterización en estado sólido, también llamada “ruta cerámica”. Los polvos se secaron en una estufa tipo mufla durante 24 horas a 200°C, a excepción del Nb₂O₅ el cual se seco a 900°C en un horno de alta temperatura. Las composiciones preparadas base BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃ se molieron durante tres horas en molinos de PET con bola de alúmina, con acetona. Después de molidos los polvos se secaron y decarbonataron a 1000 °C durante 5 horas; y se caracterizaron por análisis de tamaño de partícula, espectroscopia de Raman y microscopia electrónica de barrido; posteriormente se calcinaron en un horno de alta temperatura Thermolyne 46200 con elementos de superkanthal en aire a diferentes temperaturas hasta un máximo de 1500°C con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min respectivamente manteniendo la temperatura deseada por cinco horas. Después de sinterizar los polvos se fabricaron pellets de aproximadamente 10 mm de diámetro y de 2-4 mm de altura mediante compactado uniaxial en frío con una presión de ≈2 toneladas sinterizándose a 1500°C por 5 horas en aire, los pellets se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido en un microscopio JEOL 6300 con un voltaje de aceleración de 30 kV; y difracción de rayos-X en un difractómetro Inel modelo Equinox 2000 con radiación K α de Cu. Con estos pellets se fabricaron capacitores colocando una capa de pasta de Ag-Pt por las dos caras de los pellets, a continuación se colocaron electrodos de Pt en ambas caras secándose por tres horas a 900°C. Las mediciones eléctricas de capacitancia se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 200°C en un horno tubo marca Barnstead Internacional modelo F21100 utilizándose un LCRmetro marca Escort modelo ELC-3133A a 1kHz de frecuencia; con los valores de capacitancia se calculo la permitividad relativa también llamada constante dieléctrica de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\kappa = \frac{Ct}{A\epsilon_0} \tag{3}$$

Donde κ es la constante dieléctrica del material, C es la capacitancia del material, t es el espesor del capacitor, A es

el área del capacitor y ϵ_0 es la permitividad en el vacío (8.854×10^{-14} F/cm).

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis de tamaño de partícula y morfología de polvos precursores

En la Figura 1 se observan las gráficas de los resultados obtenidos; todas las muestras presentan un comportamiento bimodal, con un d_{50} para el $BaCO_3$, Nb_2O_5 y TiO_2 de 8.1, 7.4 y 8.9 μm respectivamente, y de acuerdo a estudios realizados por Yoon y Lee [4] sobre tamaño de partícula mediante la ruta en estado sólido para realizar la síntesis, estos tamaños de partícula son mayores a los adecuados, por lo que se debe de reducir el tamaño hasta aproximadamente $1 \mu m$. Se ha visto que utilizando otras técnicas de procesamiento de cerámicos, es posible llegar hasta tamaños nanométricos, lo que produce diferentes propiedades con respecto a los polvos procesados mediante la ruta en estado sólido. Con respecto a los análisis de MEB, en las micrografías de la Figura 2 se observa la morfología de los polvos, cabe señalar que en éstas se observan un tamaño de partícula menor que el promedio reportado en las gráficas de tamaño de partícula, esto se debe a la preparación de la muestra, ya que para esto se hizo una solución de hexametáfosfato de sodio al 2 % como dispersante, a la cual se le agregó 0.5 g de polvo precursor manteniendo en agitación magnética durante 24 horas para eliminar los aglomerados; se colocó una gota de solución sobre el portamuestras dejándose secar, en este proceso existe el fenómeno de sedimentación de partículas, en el cual las más grandes tienden a asentarse más rápidamente, observándose en la parte superior las de menor tamaño. En las muestras de $BaCO_3$ y Nb_2O_5 se presentan partículas columnares $>1 \mu m$, mientras que el TiO_2 presenta partículas cuasiesféricas de $\approx 1 \mu m$.

3.2 Espectroscopia de Raman

La Figura 3 presenta los espectros Raman obtenidos en un intervalo de 100 a 1200 cm^{-1} de los polvos dopados, en la muestra de $BaTiO_3$ sin dopar se observa un pequeño pico en $\approx 304 \text{ cm}^{-1}$ y otro más ancho en $\approx 717 \text{ cm}^{-1}$, los cuales son característicos de una estructura tetragonal; asimismo se presenta otro pico muy ancho en 513 cm^{-1} correspondiente a la fase cúbica [17,18]; claramente puede verse el efecto de la adición de Nb^{5+} sobre la estructura de perovskita de $BaTiO_3$, ya que conforme aumenta la cantidad de dopante los picos presentan un corrimiento hacia bajos números de onda, como consecuencia del ensanchamiento de la red, es decir comienza la distorsión tetragonal de la red (c/a). Además de los picos característicos de las fases cúbica y tetragonal mostrados en el $BaTiO_3$ sin dopar, en las muestras con $x=20$ y 25% se presenta un pico en $\approx 639 \text{ cm}^{-1}$ el cual puede ser atribuido a las siguientes posibilidades: (1) la presencia de $BaCO_3$ y/o TiO_2 (2) presencia de $BaTiO_3$ hexagonal; en el

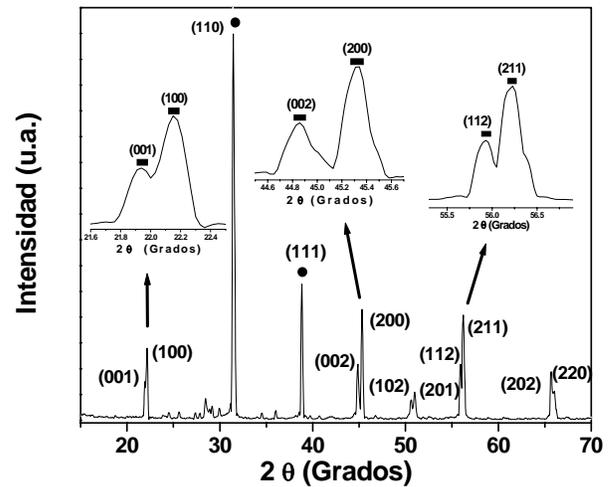


Figura 4. Difractograma del polvo de $BaTiO_3$ sin dopar sinterizado a $1400^\circ C$ mostrando una mezcla de fases cúbica y tetragonal. (•) $BaTiO_3$ cúbico, (■) $BaTiO_3$ tetragonal.

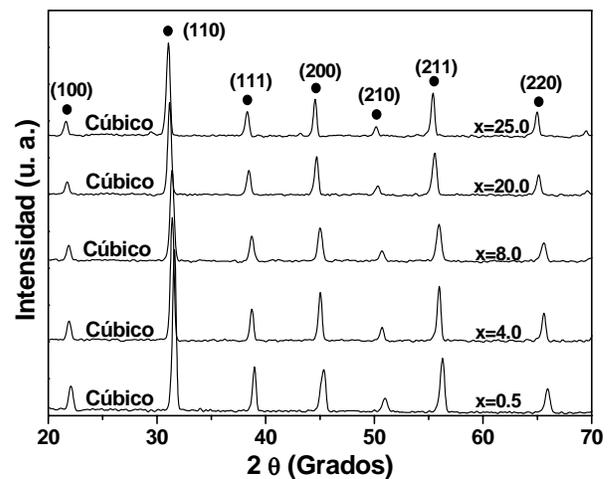


Figura 5. Patrones de Difracción de los pellets sinterizados a $1500^\circ C$. (•) $BaTiO_3$ cúbico.

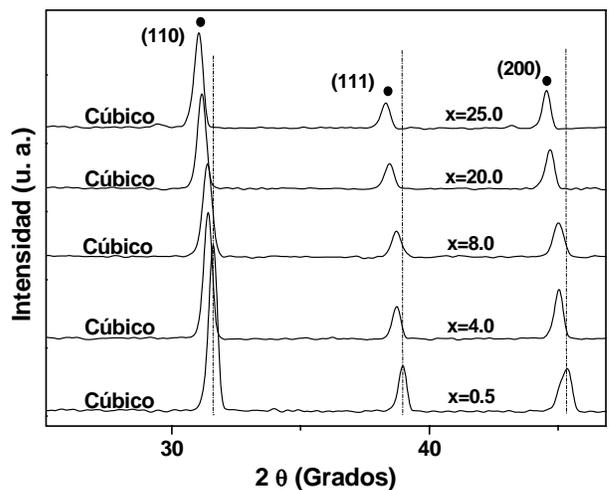


Figura 6. Ampliación de la Figura 2 en $2\theta \approx 25$ a 47° , observándose a detalle el desplazamiento de los picos hacia la izquierda. (•) $BaTiO_3$ cúbico.

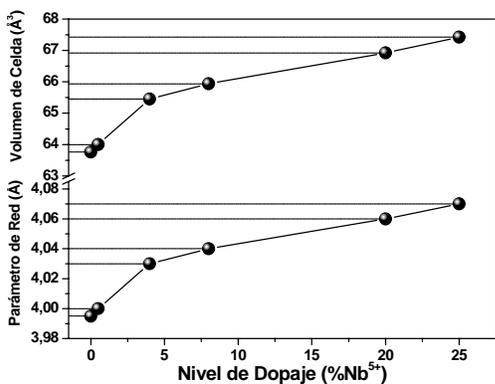


Figura 7. Parámetro de Red y volumen de celda de la solución sólida BaTiO₃ para las muestras preparadas a 1500°C mediante el mecanismo BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃.

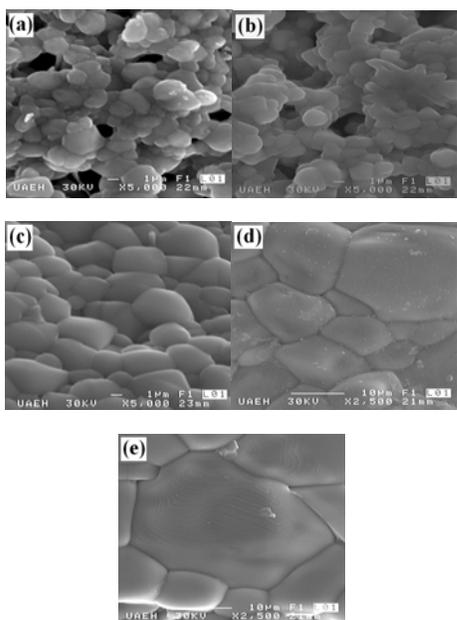


Figura 8. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de la superficie de fractura de los pellets con (a)x=0.5, (b)x=4.0, (c)x=8.0, (d)x=20.0 y (e)x=25.0% Nb, sinterizados a 1500°C en aire.

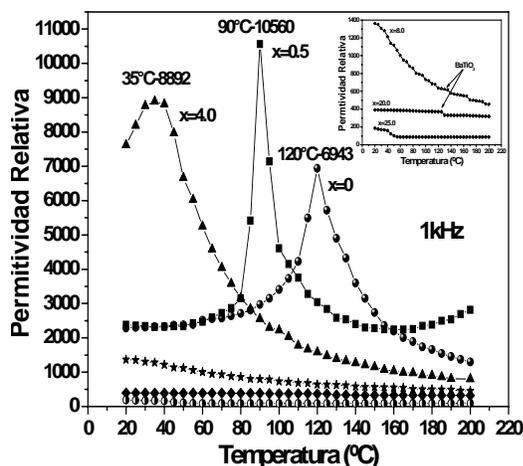


Figura 9. Gráficas de Permitividad contra temperatura de los capacitores medidos a 1kHz.

Tabla 1. Variación de los parámetro de red y volumen de celda para las muestras de BaTiO₃ dopadas con BaTiO₃ puro: a=3.995 Å, volumen=63.76 Å³ Nb⁵⁺.

Nb ⁵⁺ [%]	a (Å)	Volumen (Å ³)
0.5	4.00	64.00
4.0	4.03	65.45
8.0	4.04	65.94
20.0	4.06	66.92
25.0	4.07	67.42

patrón de DRX no se observaron especies de carbonato o titanio, además, las especies de carbonato desaparecen en ≈ 750°C; por otra parte, en el espectro Raman no se observó el pico característico de la fase anatasa en ≈ 400 cm⁻¹ lo que descarta la primera posibilidad. Razón por lo que este pico puede ser atribuido a una fase hexagonal a alta temperatura coexistiendo con las fases cúbica-tetragonales posiblemente debido al efecto de tamaño [18].

3.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

En la Figura 4 se presenta un patrón de difracción del titanato de bario sin dopar, en este se observa una buena correlación con los resultados obtenidos del blanco de BaTiO₃ mediante Raman, ya que en el difractograma se observan las fases cúbica y tetragonal; en las ampliaciones mostradas dentro de la gráfica se observan las reflexiones (001), (100), (002), (200), (112) y (211) correspondientes a la fase tetragonal de acuerdo a la carta JCPDS 050626, mientras que las reflexiones (110) y (111) corresponden a la fase cúbica (carta JCPDS 310174). Existen fases secundarias las cuales pertenecen al ortotitanato de bario (Ba₂TiO₄) [19] de acuerdo a la carta JCPDS 350813, fase que se presenta al no completarse la reacción de BaCO₃ y TiO₂ al producir BaTiO₃. En la Figura 5 se observan los patrones de difracción de rayos-X de los pellets sinterizados a 1500°C durante 5 horas en aire, presentándose solamente los picos correspondientes a la fase de BaTiO₃ cúbica de acuerdo a la carta JCPDS 310174. La Figura 6 presenta los detalles del espectro en la región de ≈ 25-42°, en donde se observa el desplazamiento de los picos hacia la izquierda, esto debido al aumento del parámetro de red por la cantidad de dopante adicionada, en términos generales, a mayor concentración de dopante se observa un mayor corrimiento. La Figura 7 se observa una gráfica del nivel de dopaje contra parámetro de red y volumen de celda; se nota un incremento en el parámetro desde 4.0 Å con x=0.5 hasta 4.07 Å con x=25.0%, asimismo el volumen de celda se incrementa de 64 a 67.42 Å³ con x=0.5 y x=25.0% respectivamente; estos datos se observan en la Tabla 1. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por DRX y Raman, en los cuales se aprecia un corrimiento hacia bajos números de onda originados por el aumento del parámetro de red.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 8 se muestran micrografías de MEB típicas de superficie de fractura de los pellets sinterizados a 1500°C por 5 horas en aire, en donde se muestra la tendencia del crecimiento de grano y densidad con la adición de Nb⁵⁺; los pellets con x=0.5 y 4.0% presentan granos > 1 µm y gran porosidad, la muestra con x=8.0% tiene granos de ≈ 8 µm observándose granos más compactos. Las muestras con x=20.0 y 25.0% siguen la tendencia del crecimiento de grano y disminución de la porosidad, con tamaño de grano ≥ 10 µm y mucho más densos que los anteriores. En estas micrografías no se observa el crecimiento anormal de grano [20,21] que caracteriza al BaTiO₃, el cual afecta considerablemente las propiedades dieléctricas del cerámico.

3.5 Permitividad

Las curvas de permitividad contra temperatura de los capacitores medidas desde temperatura ambiente hasta los 200°C se observan en la Figura 9, estos resultados muestran que el Nb⁵⁺ tiene gran influencia sobre las propiedades dieléctricas, ya que el BaTiO₃ sin dopar presenta una temperatura de transición paraeléctrica-ferroeléctrica también llamada temperatura de Curie ≈ 120°C, con una permitividad de ≈ 7000 tal y como se observa en la curva x=0 (Fig. 9); las muestras dopadas con Nb⁵⁺ mediante el mecanismo BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃ presentaron una constante dieléctrica más alta y una temperatura de Curie más baja que el BaTiO₃ puro, para x=0.5 la permitividad alcanzó un valor de 10560, mientras que para la muestra con x=4.0 la constante dieléctrica tiene un valor de 8892. La temperatura de Curie disminuyó de 120 para x=0, 90 para x=0.5 y 35°C para 4.0% Nb⁵⁺. En el inserto de la misma Figura 9 se observa el comportamiento de las muestras con mayor cantidad de dopante, x=8.0, 20.0% se observa una pequeña curva correspondiente a un remanente de BaTiO₃ el cual no es posible detectar mediante otras técnicas tal como DRX.

4. Conclusiones

Por difracción de rayos X, claramente se demuestra el desplazamiento de picos hacia la izquierda a medida que se aumenta el contenido de dopante indicando la expansión de la celda unitaria. La fase pura se obtuvo hasta 20% de Nb⁵⁺, por encima de este valor se activa la fase secundaria hexagonal Ba₈. Por espectroscopia Raman se observó el cambio de fase de tetragonal a cúbica y al mismo tiempo los picos se desplazan a bajas longitudes de onda en concordancia con difracción de rayos X. Mediciones eléctricas de permitividad detectaron la presencia de titanato de bario remanente, el cual no pudo ser detectado por difracción de rayos X y Raman. En general el valor de la permitividad disminuye conforme aumenta el contenido

de dopante. Composiciones con niveles de dopante superiores a 8% demostraron comportamiento aislante. El valor de la temperatura de transición se acerca a la ambiente conforme se incrementa el contenido de dopante. El tamaño de grano se incrementa a medida que el contenido de Nb⁵⁺ aumenta.

Agradecimientos

F. R. Barrientos Hernández agradece a CONACyT, México por el apoyo económico durante sus estudios de posgrado.

Referencias

- [1]. G. H. Haertling; J. Am. Ceram. Soc., **82**, 797 (1999).
- [2]. L. E. Cross and R. E. Newnham; Volume III, Int. J. High Technol. Ceram. (1987).
- [3]. A. Feteira, D. C. Sinclair, I. M. Reaney, Y. Somiya and M. T. Lanagan; J. Am. Ceram. Soc., **87**, 1082 (2004).
- [4]. S. B. Deshpande, H. S. Potdar, M. M. Patil, V. V. Deshpande, and Y. B. Kholam; J. Ind. Eng. Chem., **12**, 484 (2006).
- [5]. Combinatorial Materials Synthesis, X. D. Xiang and I. Takeuchi (Marcel Dekker, 2003).
- [6]. M. T. Sebastian, Dielectric Materials for Wireless Communication, 1st Ed. (Elsevier, 2008).
- [7]. Ceramics Materials, Science and Engineering, C. B. Carter and M. G. Norton (Springer, 2007).
- [8]. K. C. Kao, Dielectric Phenomena in Solids, 1st Ed. (Elsevier Academic Press, 2004).
- [9]. D. F. K. Hennings, S. Schreinemacher and H. Schreinemacher; J. Am. Ceram. Soc., **84**, 2777 (2001).
- [10]. O. G. Gromov, A. P. Kuzmin, G. B. Kunshina, E. P. Lokshin and V. T. Kalinnikov; Inorganic Materials, **42**, 176 (2006).
- [11]. J. A. Lewis; J. Am. Ceram. Soc., **83**, 2341 (2000).
- [12]. B. W. Lee and G. S. Choi; J. Ceram. Process. Res., **4**, 151 (2003).
- [13]. B. D. Stojacovic, A. Z. Simoes, C. O. Paiva-Santos, C. Jovalevic, V. V. Mitic and J. A. Varela; J. Eur. Ceram. Soc., **25**, 1985 (2005).
- [14]. Y. Tsur, T. D. Dunbar and C. A. Randall; J. Electroceram., **7**, 25 (2001).
- [15]. N. Vittayakorn; J. App. Sci. Res., **2**, 1319 (2006).
- [16]. H. M. Chan, M. P. Harmer and D. M. Smyth; J. Am. Ceram. Soc., **69**, 507 (1986).
- [17]. Z. V. Nava, S. G. Fritsch, Ch. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand and J. Y. Chane-Ching; J. Electroceram., **22**, 238 (2009).
- [18]. L. Huang, Z. Chen, J. D. Wilson, S. Banerjee, R. D. Robinson, I. P. Herman, R. Laibowitz and S. O'Brien; J. Appl. Phys., **100**, 034316, (2006).
- [19]. M. Rössel, H. R. Höche, H. S. Leipner, D. Völtzke, H. P. Abicht, O. Hollricher, J. Müller and S. Gablenz; Anal Bioanal Chem **380**, 157 (2004).
- [20]. J. S. Chun, N. M. Hwang and D. Y. Kim; J. Am. Ceram. Soc., **87**, 1779 (2004).
- [21]. M. Drogenik, D. Makovec, I. Zajc and H. T. Langhammer; J. Am. Ceram. Soc., **85**, 653 (2002).