

DESARROLLO ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE CERAMICOS DE BaTiO₃ DOPADO CON La₂O₃ Y Nb₂O₅

E. Brzozowski, M. Ramajo y M.S. Castro*, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata), Mar del Plata, Argentina

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de la adición de La₂O₃ y Nb₂O₅ sobre el desarrollo microestructural y estructural de cerámicos de BaTiO₃. La variación de los parámetros de red de la celda de BaTiO₃ determinada por Difracción de Rayos X (DRX) indica una tendencia hacia la estabilización de una estructura pseudocúbica para niveles crecientes de dopado. Al mismo tiempo, se observa una notable inhibición en el crecimiento de granos cuando se incrementa la concentración de dopante. Estas tendencias son más importantes cuando se incorporan La₂O₃ y Nb₂O₅ simultáneamente.

ABSTRACT

The purpose of this work is to analyze the influence of the La₂O₃ and Nb₂O₅ addition on the microstructural and structural development of BaTiO₃ ceramics. The variation of the BaTiO₃ lattice parameters determined by X-Ray Diffraction (XRD) showed the tendency to a pseudocubic structure stabilization with doping. Also, it was observed an inhibition of the grain growth with the doping. These characteristics were more evident when La₂O₃ and Nb₂O₅ were simultaneously added.

INTRODUCCION

El titanato de bario es un material electrocerámico altamente versátil desde el punto de vista de sus aplicaciones, debido a que puede ser utilizado en la fabricación de termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR) o de capacitores.¹ En estos materiales la optimización del comportamiento dieléctrico requiere de microestructuras con alta densidad y tamaño de grano homogéneo. Al respecto, se ha determinado que la utilización de dopantes representa una manera efectiva de lograr un buen control microestructural.^{2,3} Asimismo, se estableció que la adición de aditivos donores cambian las propiedades eléctricas de aislantes a semiconductoras.⁴ Sin embargo, para altas concentraciones de dopante, el BaTiO₃ revierte su comportamiento al de tipo aislante.⁵ Al respecto, se han propuesto diversos mecanismos de compensación de cargas que permitan explicar los cambios de comportamiento en el BaTiO₃.⁶ Se ha establecido que el efecto de los dopantes sobre el comportamiento eléctrico del material depende de la concentración del aditivo y del sitio que ocupa en la red de BaTiO₃.⁷

En este trabajo se analiza el efecto del dopado de BaTiO₃ con Nb₂O₅ y/o La₂O₃ sobre las propiedades microestructurales y eléctricas del material,

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con el agregado de Nb₂O₅ (Fluka AG, Buchs SG) y/o de La₂O₃ (Anedra) de grado analítico. Se estudió el efecto de la adición de 0,05, 0,15 y 0,30 % mol de cada aditivo (ver Tabla I). Las materias primas fueron mezcladas mediante agitación en medio de isopropanol a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65 °C hasta lograr peso constante del volumen de mezcla. Posteriormente, los polvos fueron prensados isostáticamente y sinterizados en forma de cilindros de 0.8 cm de diámetro, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto hasta 1350 °C durante 2 horas.

Tabla I. Nomenclatura de las muestras.

Muestra	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃
M0	-	-
M0,05N	0,05	-
M0,15N	0,15	-
M0,30N	0,30	-
M0,05L	-	0,05
M0,15L	-	0,15
M0,30L	-	0,30
M0,05NL	0,05	0,05
M0,15NL	0,15	0,15

*Email: mcastro@fi.mdp.edu.ar
FAX: +54-223-4810046

La densidad de las muestras sinterizadas se determinó empleando el método de inmersión de Arquímedes, mientras que las características microestructurales fueron estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Philips 505). Los parámetros de red de los polvos a temperatura ambiente fueron determinados por Difracción de Rayos X (Philips PW 1050/25), con radiación CuK_α empleando una tensión de 40 KV y una corriente de 30 mA. El análisis cuantitativo de la distorsión de la red se realizó considerando los picos correspondientes a $2\theta \approx 38.9^\circ$ (planos (111)) y a $2\theta \approx 45.41^\circ$ (planos (200)) y las ecuaciones de Bragg para el sistema tetragonal.

Con el objeto de determinar las propiedades eléctricas, se pintaron electrodos de Ag/Pd sobre las muestras. Se determinaron curvas de resistividad y permitividad dieléctrica vs. temperatura en el rango de 20-180 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, empleando un electrómetro Keithley 614, para el caso de la resistividad, y un impedancímetro Hewlett Packard 4284 A con una frecuencia de 1 KHz, para el caso de la constante dieléctrica.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1-3 se observan las microestructuras MEB correspondientes a las muestras de BaTiO_3 sin dopar y dopado con Nb_2O_5 y/o La_2O_3 . Como se observa en las fotografías correspondientes a las muestras de BaTiO_3 puro o con Nb_2O_5 , se registra un crecimiento anormal de los granos (Figura 1A, B y C). En ellas es posible observar granos de tamaño superior a 100 μm inmersos en una matriz de granos muy finos (1-5 μm). Mayores adiciones de Nb_2O_5 permiten obtener una microestructura homogénea con tamaño de grano fino (Figura 1D). En cambio, cuando se incorpora La_2O_3 en muy baja concentración (0,05 % mol) se observa una microestructura homogénea compuesta de granos cuyo tamaño varía entre 3-10 μm (Figura 2A). Un incremento mayor en la concentración de aditivo restringe el crecimiento de grano originando una microestructura homogénea compuesta por granos de tamaño menor que 3 μm (Figura 2B y C). Por otro lado, cuando se adicionan simultáneamente La_2O_3 y Nb_2O_5 en una concentración de 0,05 % mol de cada aditivo, se obtiene una microestructura compuesta por granos de aproximadamente 4 μm (Figura 3A). Una mayor concentración de estos aditivos da lugar al desarrollo de una microestructura con una distribución bimodal con granos de 4 μm y 1 μm (Figura 3B).

En la Tabla II se reportan los valores de densidad vs. concentración de aditivo. En todas las muestras se observó una disminución de la densidad respecto al BaTiO_3 sin modificar composicionalmente. Esta disminución fue más significativa en la muestra con 0,30 % mol de La_2O_3 debido a la alta porosidad que desarrolla el sistema y al bajo grado de sinterización de las muestras.

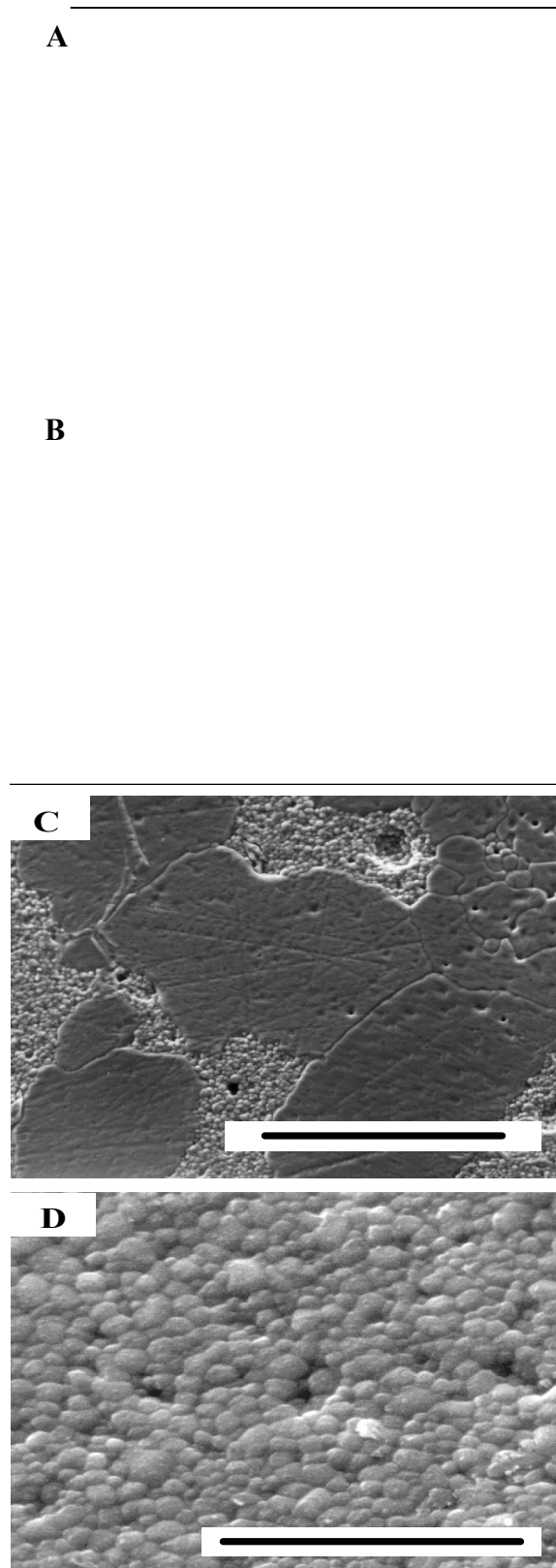


Figura 1. Microestructuras pertenecientes a las muestras.

- (A) M0,
- (B) M0,05N,
- (C) M0,15N y
- (D) M0,30N

Barras: 100 μm (A-C), 10 μm (D).

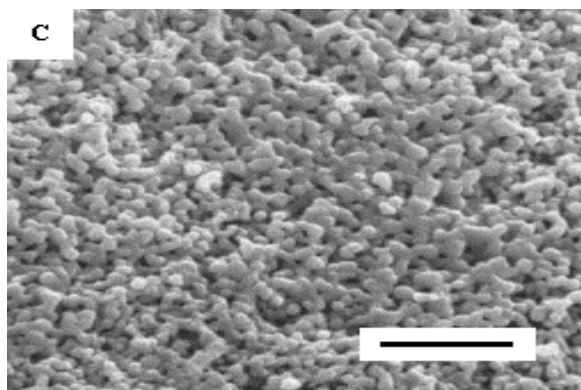
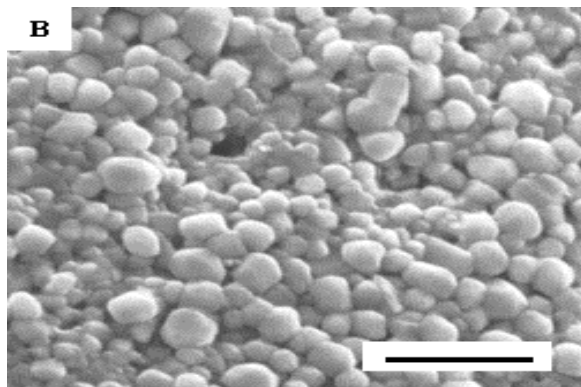
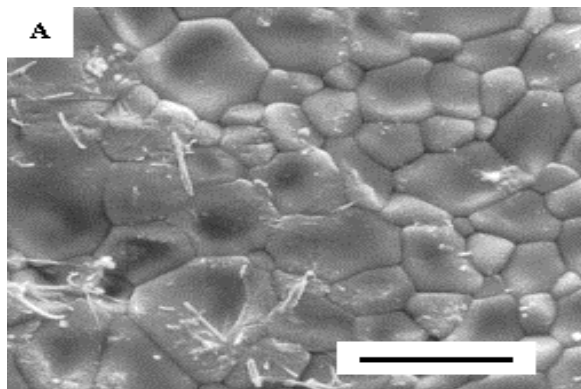


Figura 2. Microestructuras pertenecientes a las muestras.

- (A) M0,05L,
- (B) M0,15L y
- (C) M0,30L.

Barras: 10 μm .

En la Tabla II se presentan datos de variación de los parámetros de red c/a para distintas concentraciones de aditivo. En esta tabla, se observa una notable disminución de la tetragonalidad conforme se incrementa el contenido de aditivo. En estas muestras, las fuertes tensiones mecánicas presentes en los granos de pequeño tamaño estabilizan al material en un estado principalmente pseudocúbico.⁸ Sin embargo, en las muestras con bajo contenido de La_2O_3 (0,05%) no se detecta variación en la tetragonalidad del material. La adición simultánea de 0,15 % mol de La_2O_3 y Nb_2O_5 genera una notable disminución en la tetragonalidad, debido al pequeño

tamaño de grano presente en las microestructuras y al reemplazo de iones bario por iones lantano como veremos a continuación.

Tabla II. Densidad y parámetro c/a de las muestras.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	c/a
M0	5,82	1,012
M0,05N	5,67	1,01
M0,15N	5,70	1,008
M0,30N	5,80	1,005
M0,05L	5,79	1,012
M0,15L	4,71	1,009
M0,30L	4,19	1,008
M0,05NL	5,43	1,011
M0,15NL	5,70	1,002

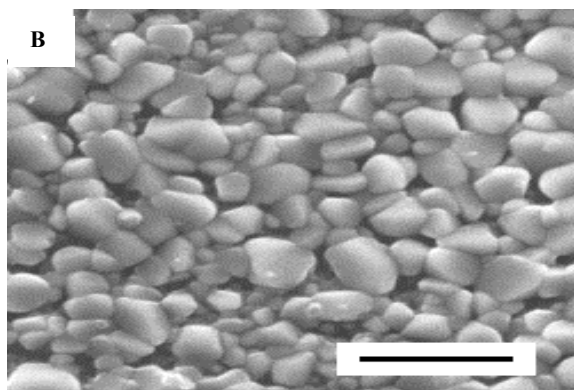
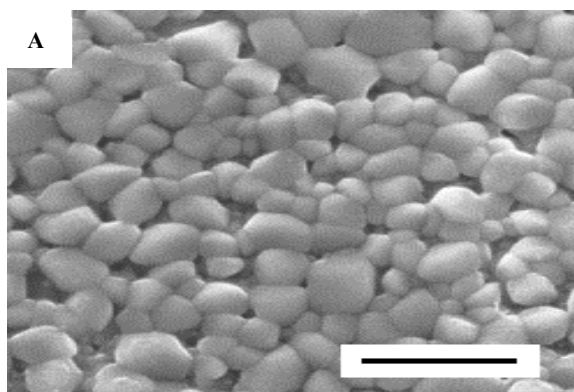
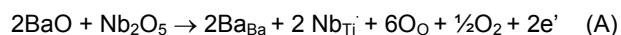


Figura 3. Microestructuras pertenecientes a las muestras.

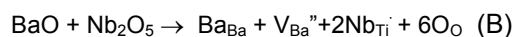
- (A) M0,05NL y
- (B) M0,15NL

En el caso de la adición de niobio, a bajas concentraciones de aditivo la compensación de cargas puede realizarse a través de electrones como sigue:⁹



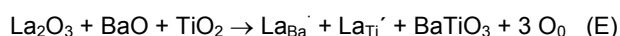
Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de aditivo el reemplazo genera defectos

iónicos. En este caso, las posibles ecuaciones de reemplazo son:

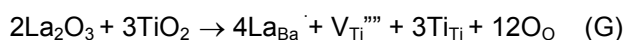
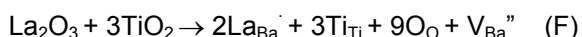


Las vacantes V_{Ba}'' pueden ionizarse y originar V_{Ba}' . La generación de vacantes de titanio puede ser importante a muy altas concentraciones de aditivo.⁹

En el caso de la adición de lantano, a bajos contenidos de aditivo las posibles ecuaciones de compensación de carga son:¹⁰



Cuando se incrementa la concentración de lantano, las ecuaciones de reemplazo propuestas son:



Buscaglia y col.¹⁰ determinaron que a altas concentraciones de lantano el reemplazo de iones bario por iones lantano genera vacantes de titanio, dando prioridad a la ecuación G. En el presente estudio, el sitio preferencial para la incorporación del ión La^{+3} en la red perovskita depende no sólo de la relación entre los radios iónicos de las especies, sino también de la concentración del dopante. Estas consideraciones, junto con las ecuaciones D-G y los resultados de tetragonalidad permiten analizar la evolución del sistema La-BaTiO_3 conforme aumenta la concentración del aditivo. Para ello, es preciso recordar que el La^{+3} posee un radio iónico de 1,016Å, mientras que el radio iónico del Ti^{+4} es de 0,68Å y el del Ba^{+2} es de 1,34Å. Por ello, a bajas concentraciones de La_2O_3 cuando el ión La^{+3} reemplaza al Ti^{+4} y al Ba^{+2} no se registra variación en c/a. Para altos contenidos de aditivo, la red perovskita tolera una significativa diferencia entre radios iónicos a través de la incorporación exclusiva de La^{+3} en reemplazo de un ión de mayor tamaño, Ba^{+2} . En este caso se observa un descenso en la tetragonalidad, producto de la contracción de la red de BaTiO_3 .

En la Tabla III se presentan los valores de resistividad a temperatura ambiente para las muestras con La_2O_3 y/o Nb_2O_5 . Se observa que las muestras con bajos contenidos de Nb_2O_5 o La_2O_3 presentan los menores valores de resistividades. Sin embargo al incrementar la concentración de aditivo se verifica un notable incremento en la resistividad. La adición simultánea de La_2O_3 y Nb_2O_5 en bajas

concentraciones genera en el material una resistividad intermedia entre M0,05N y M0,05L. Mayores incrementos de estos aditivos origina un notable aumento en la resistividad del material. Para explicar estos cambios, debe considerarse que cuando se adicionan los aditivos en baja concentración se liberan electrones a la banda de conducción, durante la sustitución en la red, que aumentan la conductividad del material. Además, en estas muestras se registraron granos de gran tamaño, que favorecen la formación de dominios ferroeléctricos. En consecuencia, a temperatura ambiente la polarización espontánea del material cancela las barreras de potencial situadas en los bordes de grano.

Tabla III. Resistividades de las muestras.

Muestra	Resistividad (ohm.cm)
M0,05N	$2,02 \times 10^6$
M0,15N	$4,22 \times 10^6$
M0,30N	$2,78 \times 10^8$
M0,05L	$5,30 \times 10^7$
M0,15L	$7,02 \times 10^{11}$
M0,30L	$>1 \times 10^{12}$
M0,05NL	$1,69 \times 10^7$
M0,15NL	$5,90 \times 10^{11}$

Por otra parte, se registró un notable aumento en la resistividad luego de la incorporación de 0.30 % mol de La_2O_3 . Este comportamiento se debe a un cambio en el mecanismo de compensación de cargas cuando se incorporan altas concentraciones de aditivo. En este caso, la generación de una gran cantidad de defectos iónicos (V_{Ba}'' , V_{Ti}'''') que consumen electrones, contribuyen a mantener el carácter aislante del material. Además, es preciso mencionar que la presencia de granos muy pequeños que se estabilizan en una estructura principalmente tipo pseudocúbica, junto con la alta porosidad de las muestras con altos contenidos de La_2O_3 , también tienden a aumentar la resistividad del material. En este punto, resulta apropiado mencionar la diferencia entre el comportamiento de las muestras dopadas con Nb_2O_5 o con La_2O_3 . Para una concentración de 0.15% de óxido dopante, la incorporación de Nb_2O_5 genera una microestructura de granos de gran tamaño que permiten la existencia de mecanismos de conducción y dan lugar a una relativamente baja resistividad eléctrica en el material. Sin embargo, la misma concentración de La_2O_3 incorporada al BaTiO_3 permite obtener una microestructura homogénea con granos más finos. En este caso, una mayor densidad de bordes de grano favorece la alta resistividad eléctrica medida en estos materiales.

En la Figura 4 se muestran las curvas de permitividad vs. temperatura para las muestras con Nb_2O_5 y/o La_2O_3 . En esta figura, es posible observar un comportamiento Curie–Weiss típico cuando se incorpora el aditivo en pequeñas concentraciones (0.05 %). Las muestras con altos contenidos de niobio o con 0.15 % mol de La_2O_3 y Nb_2O_5 presentan un ensanchamiento de la curva ϵ vs. T en un amplio rango de temperaturas por debajo del

pico de transición tetragonal–cúbico del BaTiO_3 . Estos rasgos son característicos de microestructuras en las que existe más de una contribución a la curva ϵ vs. T, como en las microestructuras tipo “core-shell”.^{11,12} Las muestras con alta concentración de lantano presentaron un pico bien definido en las cercanías de la temperatura de Curie y en ellas no se observó un comportamiento tipo “core-shell”.

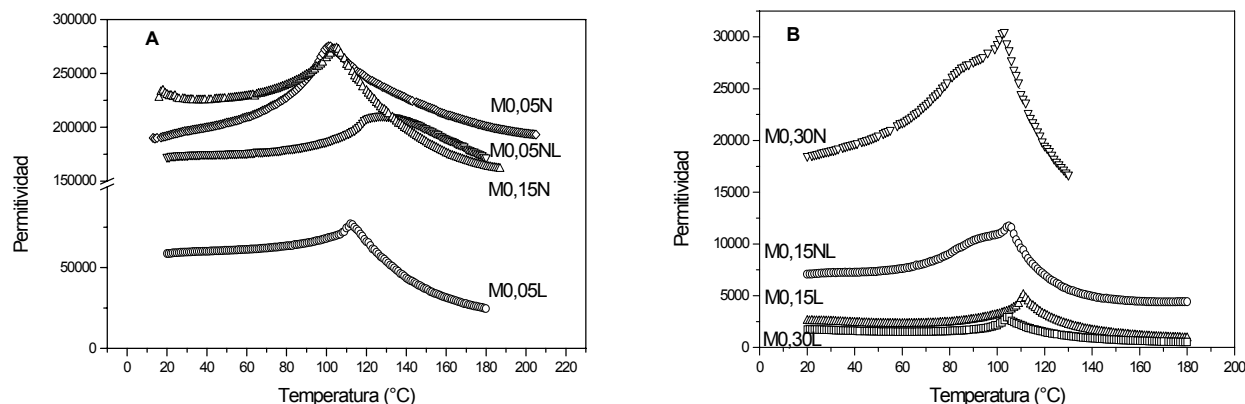


Figura 4. Curvas de permitividad dieléctrica vs. temperatura para las muestras
 (A) M0,05N, M0,15N, M0,05L, M0,05NL;
 (B) M0,30N, M0,15L, M0,30L, M0,15NL.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriores es posible concluir que:

- a) La adición de cantidades apropiadas de Nb_2O_5 y/o La_2O_3 permite controlar el crecimiento de los granos en cerámicos de BaTiO_3 .
- b) El agregado de estos aditivos estabilizan al material en un estado pseudocúbico.

- c) La adición de Nb_2O_5 favorece la estabilización de materiales con un gradiente composicional tipo “core-shell”.
- d) La adición de La_2O_3 inhibe fuertemente el crecimiento de grano y no favorece la formación de estructuras tipo “core-shell” dentro de los granos.

REFERENCIAS

1. HIROSE, N.; J.M.S. SKAKLE and A.R. WEST (1999): **Journal of Electroceramics** 3, 233.
2. KISHI, H.; N. KOHZU; Y. IGUCHI and J. SUGINO (1999): **Jpn. J. Appl. Phys.** 38, 5452.
3. XUE, L.A. and R.J. BROOK (1989): **J. Am. Ceram. Soc.** 72, 34.
4. CHIOU, S.; M. KOH and J. DUH (1987): **J. Mat. Sci.** 22, 3893.
5. DESU, S.B. (1992): **Key Eng. Mat., Trans. Tech. Pub.**, 66-67, 375.
6. DYNNA, M. and Y. CHIANG (1989): “Sintering of Advanced Ceramics, Ceramic Transactions” (edited by C.A. Handwerker, J.E. Blendell, W.A. Kaysser, **The Am. Ceram. Soc.**, Westerville, Ohio) 17, 547-555.
7. KURATA, N. and M. KUWABARA (1993): **J. Am. Ceram. Soc.** 76, 1605.

8. BEGG, B.D. **et al.** (1994): "Grain Boundaries and Interfaces in Electronic Ceramics, Ceramics Transactions" (edited by L.M. Levinson, S. Hirano, **The Am. Ceram. Soc., Ohio**, 41, 169-176.
9. CHAN, H.; M. HARMER and D. SMYTH (1986): **J. Am. Ceram. Soc.** 69, 507.
10. BUSCAGLIA, M.T.; V. BUSCAGLIA; M. VIVIANI and P. NANNI (2001): **J. Am. Ceram. Soc.** 87, 376.
11. BOW, J. (1988): **M.R.L. Bull Res. Dev.** 2, 59.
12. RAWAL, B.; M. KAHN and W. BUESSEM (1981): "Advances in Ceramics, Grain boundary phenomena in electronic ceramics" (edited by L.M. Levinson, **The Am. Ceram. Soc., Ohio**) 1, 172-188.

PIES DE FIGURAS