

Estudio del mecanismo de compensación de BaTiO₃ dopado con La₂O₃

M. RAMAJO, E. BRZOZOWSKI, M.S. CASTRO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata) Avda. J.B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina

En este trabajo se estudió la incorporación del ión La³⁺ en la red de BaTiO₃. Se comprobó que bajas concentraciones de La³⁺ inhiben el crecimiento de los granos de BaTiO₃ significativamente, a la vez que originan un material altamente densificado. Sin embargo, se confirmó que existe un límite de concentración de La₂O₃ a partir del cual se observó un retardo en el sinterizado del BaTiO₃. La incorporación de La³⁺ como donador en el BaTiO₃ modificó su estructura de defectos, favoreció la formación de vacantes de titanio y lo estabilizó en una fase pseudocúbica. Este efecto también se refleja en las propiedades dieléctricas del material y en la temperatura de transición de fases cúbica-tetragonal.

Palabras claves: BaTiO₃, propiedades eléctricas, defectos iónicos, dopantes, microestructura.

Study of the compensation mechanism of La₂O₃-doped BaTiO₃

In this work, the incorporation of several concentrations of the La³⁺ ion into the BaTiO₃ lattice was studied. It was verified that low La³⁺ concentrations inhibits the grain growth and produces a highly densified material. However, a delay in the sintering behavior in ceramics with high doping concentrations was observed. The La³⁺ donor incorporation in the BaTiO₃ modified the defects structure, favored titanium vacancies formation, and stabilized a pseudocubic phase. This effect influences the dielectric properties and the cubic-tetragonal transition temperature.

Key words: BaTiO₃, electrical properties, ionic defects, dopants, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento eléctrico de los materiales basados en BaTiO₃ para su aplicación en termistores tipo PTCR o capacitores tipo GBBL es fuertemente dependiente de su naturaleza microestructural. Al respecto, se ha determinado que la utilización de dopantes representa una manera efectiva de optimizar las propiedades microestructurales y eléctricas requeridas (1-3). En este sentido, se ha comprobado que la modificación de BaTiO₃ a partir de la adición de pequeñas cantidades de aditivos donores origina un comportamiento tipo semiconductor (4). Sin embargo, para altas concentraciones de aditivo, el BaTiO₃ revierte su comportamiento al de tipo aislante (5).

La interpretación cuantitativa del fenómeno de inhibición de crecimiento de grano durante el sinterizado de BaTiO₃ dopado con donores surge a partir del modelo de formación de defectos en solución sólida (6). En este modelo, la generación de vacantes catiónicas por el proceso de dopado favorece un efecto de difusión en volumen y aumenta la cinética de densificación del material (7). A su vez, la segregación de solutos impide el movimiento de los bordes de grano. M.H. Lin y col. (8) determinaron que la formación de una fase secundaria (La₂Ti₂O₇) bloquea los caminos de difusión para la formación de cuellos de sinterización entre las partículas de BaTiO₃ en el estadio inicial de la sinterización y produce un retardo en la densificación del material.

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

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con la adición de La₂O₃ (Anedra) de grado analítico. Se estudió el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones

de aditivo: 0,05; 0,15; 0,30 y 0,60% mol de La₂O₃. Las materias primas fueron mezcladas en isopropanol mediante agitación 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.

El análisis microestructural de los materiales se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Philips 505) sobre muestras pulidas y térmicamente tratadas. El cálculo de la densidad relativa de los materiales con densidades superiores al 70% del valor teórico se realizó empleando el método de Arquímedes. En el caso de las muestras con densidades relativas inferiores al 70%, las densidades se calcularon a través de la relación peso/volumen de la muestra.

Los parámetros de red del material sinterizado y posteriormente molido fueron determinados por Difracción de Rayos X (Philips PW 1050/25) a temperatura ambiente, 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 2θ ≈ 38.9° (planos (111)) y a 2θ ≈ 45.41° (planos (200)). A partir de estas señales y utilizando la ecuación de Bragg se determinaron los valores de d correspondientes, los que se denominaron d₁ y d₂. Luego, con estos valores se resolvieron las ecuaciones para el sistema tetragonal (9):

$$1/d_1^2 = (2/a^2) + (1/c^2) \quad (A)$$

$$1/d_2^2 = 4/a^2 \quad (B)$$

y se hallaron los parámetros de tetragonalidad c y a para cada muestra. Se adoptó una velocidad de 0,125°/min., se utilizó α-Al₂O₃ como patrón y se realizaron 10 determinaciones para cada muestra con error en la estimación de los parámetros de celda del 0,1%.

Las especies paramagnéticas se determinaron sobre muestras sinterizadas y posteriormente molidas, a través de la técnica de espectroscopía de Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR) empleando un equipo Bruker (Banda X). La concentración de cada clase de especie paramagnética se determinó a partir de la relación empírica siguiente (10):

$$DII = h \cdot w^2 / (G \cdot m \cdot AM \cdot P^{1/2}) \quad (C)$$

donde h (cm) y W (cm) son la altura y el ancho de la señal respectivamente, G la ganancia, m (g) la masa de la muestra, AM es la amplitud modulada y P es la potencia.

La determinación de los parámetros eléctricos se realizó sobre discos cortados del material sinterizado y pintados en ambos lados con electrodos de Ag/Pd. Se estudiaron tres muestras de cada composición y se observó que existe reproducibilidad en el comportamiento eléctrico medido. Se midieron curvas de resistividad y constante 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 4284A con una frecuencia de 1KHz, para el caso de la constante dieléctrica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan las microestructuras MEB correspondientes a las muestras de BaTiO₃ sin aditivo y con la adición de La₂O₃. Como se observa en las micrográficas correspondientes a las muestras sin aditivo, se registró un crecimiento anormal de los granos (Figura 1. A). Este crecimiento dio origen a una distribución bimodal de granos, donde es posible observar granos de tamaño superior a 100 µm inmersos en una matriz de granos muy finos (1-5 µm). La incorporación de

0,05 % mol de La₂O₃ originó una estructura de granos uniformes cuyo tamaño varió entre 3 y 10 µm, junto con la aparición de una fase secundaria (Figura 1.B). El efecto de crecientes concentraciones de La₂O₃ sobre el desarrollo del BaTiO₃ resultó en un refinamiento de la microestructura, con granos menores a 1 µm (Figura 1.C-G).

En la Tabla I se resumen los valores de densidad vs. concentración de aditivo. En ella se puede observar que la incorporación de La₂O₃ produjo un descenso en la densidad del BaTiO₃. Este fenómeno resultó más significativo para altas concentraciones de aditivo.

TABLA I. DENSIDADES DE LAS MUESTRAS, PARÁMETROS DE RED (C/A) Y VALORES INTEGRADOS RELATIVOS DE LAS SEÑALES PARAMAGNÉTICAS OBSERVADAS

Muestra (mol%)	Densidad (g/cm ³)	c/a	$\frac{V'_{TF}}{V'_{TF, BaTiO_3}} \cdot \frac{V''_{TF}}{V''_{TF, BaTiO_3}}$	$\frac{V'_{Bz}}{V'_{Bz, BaTiO_3}}$
100% BaTiO ₃	5,82	1,0120	1	1
99,95% BaTiO ₃ + 0,05% La ₂ O ₃	5,75	1,0117	1	4,49
99,85% BaTiO ₃ + 0,15% La ₂ O ₃	4,71	1,0090	70,97	4,43
99,7% BaTiO ₃ + 0,3% La ₂ O ₃	4,19	1,0078	55,38	2,06
99,4% BaTiO ₃ + 0,6% La ₂ O ₃	3,90	1,0075	5,59	0,29

En la Tabla I se presentan datos de variación de los parámetros de red c/a para distintas concentraciones de aditivo. Se observó una leve disminución en la tetragonalidad de las muestras con bajo contenido de La₂O₃ (0,05%), mientras que para mayores contenidos de lantano se detectó una notable disminución de la tetragonalidad conforme se incrementó el contenido de aditivo. En este caso, las fuertes tensiones mecánicas presentes en los granos de pequeño tamaño estabilizaron al material en un estado principalmente pseudocúbico (11). Estos cambios en los parámetros de tetragonalidad los discutiremos más adelante empleando las ecuaciones de compensación de carga.

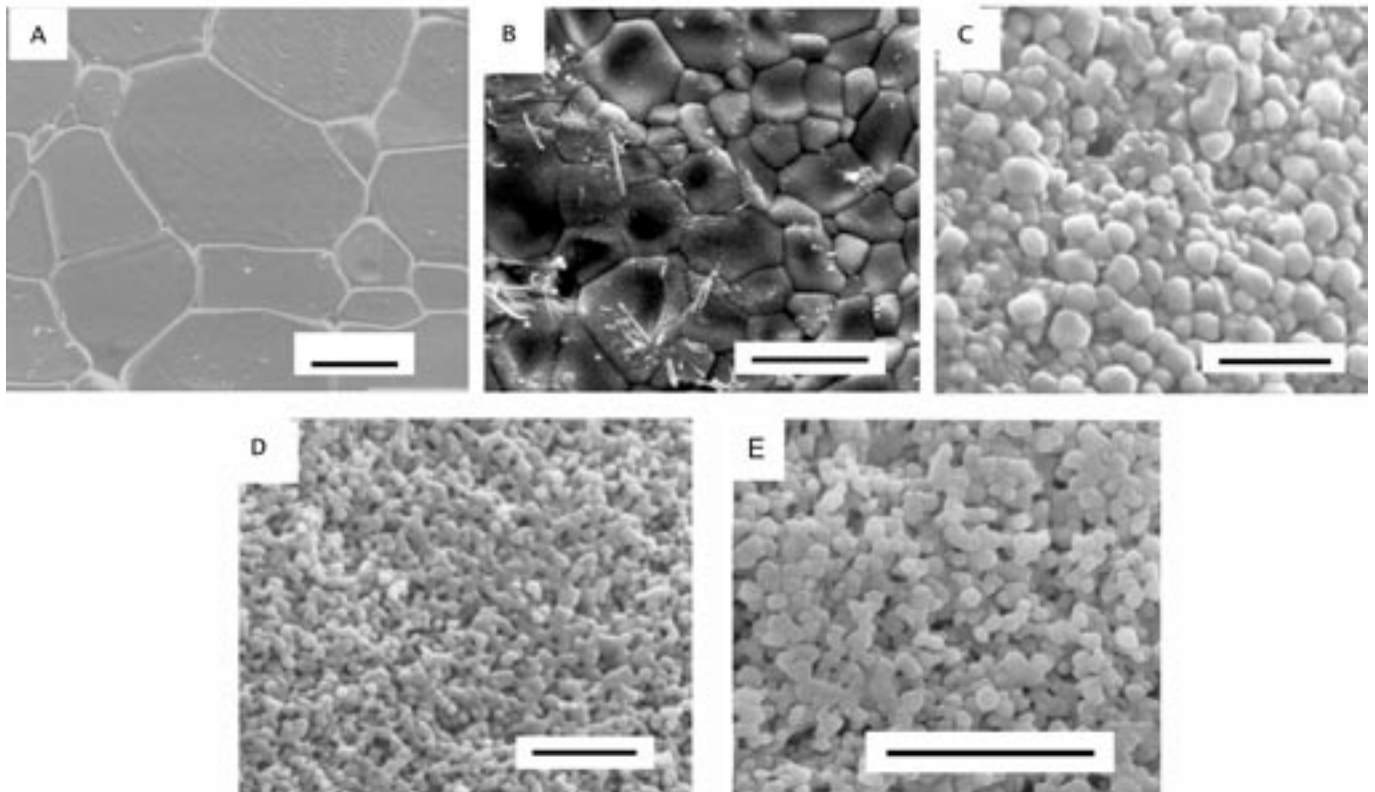
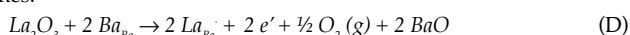


Figura 1. Microestructuras pertenecientes a las muestras (A) BaTiO₃ puro (B) 99,95% BaTiO₃ + 0,05% La₂O₃, (C) 99,85% BaTiO₃ + 0,15% La₂O₃, (D) 99,7% BaTiO₃ + 0,30% La₂O₃, (E) 99,4% BaTiO₃ + 0,6% La₂O₃, barra = 100 µm (A), 10µm (B-G).

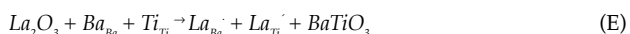
En la Tabla I se presentan los valores integrados de las señales de EPR correspondientes a las vacantes de bario y de titanio medidas para las muestras dopadas con lantano. El contenido de vacantes de bario aumenta notoriamente para bajas concentraciones de lantano. Para mayores contenidos de aditivo este comportamiento se revierte y pasa a ser más importante la formación de vacantes de titanio en el material. Con el mayor contenido de aditivo estudiado en este trabajo, no todas las vacantes se hallan en estado paramagnético y la señal observada disminuye notablemente.

Para comprender estos cambios en las concentraciones de defectos se deben tener en cuenta las posibles ecuaciones de reemplazo para cada aditivo. Cuando se adiciona La₂O₃ al BaTiO₃ (12-14), las posibles ecuaciones de compensación de cargas a considerar se exponen a continuación.

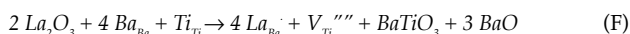
Sustitución de La³⁺ en el sitio del Ba²⁺ con compensación por electrones.



Sustitución de La³⁺ en los sitios de Ba²⁺ y Ti⁴⁺.



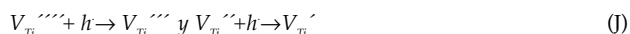
Sustitución de La³⁺ en el sitio del Ba²⁺ con compensación por vacantes de titanio.



Sustitución de La³⁺ en el sitio del Ba²⁺ con compensación por vacantes de bario.



A su vez las vacantes de bario y de oxígeno pueden dar:



De acuerdo con la Tabla I, se detecta un notable incremento en la concentración de vacantes de bario paramagnéticas indicando que la ecuación (G y H) podría ser un mecanismo importante en la compensación de cargas. Buscaglia y col. (15) determinaron que a altas concentraciones de lantano el reemplazo de iones bario por iones lantano genera vacantes de titanio. En este trabajo la concentración de vacantes

de titanio detectada fue significativa a altas concentraciones de óxido de lantano. A partir de las ecuaciones de defectos se observa que a altas concentraciones de aditivo se produce el reemplazo de iones bario por iones lantano. Este fenómeno se correlaciona con los cambios observados en los parámetros de red. Es preciso recordar que el La³⁺ posee un radio iónico de 1,15Å, mientras que el radio iónico del Ti⁴⁺ es de 0,68Å y el del Ba²⁺ es de 1,35Å. Por ello, cuando se adiciona La₂O₃, el La³⁺ reemplaza al Ba²⁺ y se observa un descenso en la tetragonalidad.

En la Figura 2 se presentan las curvas de resistividad vs. temperatura para las muestras con La₂O₃. Se observa que las muestras con bajo contenido de La₂O₃ presentan las menores resistividades a temperatura ambiente y un comportamiento tipo PTCR. Para explicar el fenómeno de menor resistividad, debe considerarse que durante la sustitución de los iones en la red se generaron electrones que aumentaron la conductividad del material a temperatura ambiente. Además, en estas muestras se registraron granos de gran tamaño, que favorecen la formación de dominios ferroeléctricos. Estos dominios, a temperaturas menores que la temperatura de Curie, cancelan las barreras de potencial situadas en los bordes de grano, produciendo un descenso en la resistividad del material (16).

Por otra parte, para altos valores de aditivo se registró un notable aumento en la resistividad a temperatura ambiente, con un efecto tipo NTC (coeficiente negativo de resistividad) entre 25 y 150°C. 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 que consumen electrones favorece 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 y la aparición de fases secundarias, reportadas en la literatura (8), contribuyen a aumentar la resistividad del material. Tal como se explicó en el párrafo anterior en las muestras con estructura tipo pseudocúbica no se produce una importante aparición de dominios ferroeléctricos que puedan cancelar las barreras de potencial intergranular y, por lo tanto, la tanto la resistividad del material aumenta.

En la Figura 3 se muestran las curvas de constante dieléctrica vs. temperatura para las muestras con La₂O₃. En esta figura, es posible observar un comportamiento Curie – Weiss típico cuando se incorpora el aditivo en pequeñas concentraciones (0,05%). Con mayores concentraciones de La₂O₃ se observa una ligera disminución en la temperatura de Curie del material, que se asocia con el reemplazo de iones Ba²⁺ por iones La³⁺ (17). Esta disminución en la temperatura de Curie también puede estar asociada a la despolarización que sufre el material por la presencia de canales continuos de poros (18). El bajo valor de la constante dieléctrica registrado en la muestra con 0,6% de La₂O₃ debe relacionarse con el bajo grado de densificación presente en el material.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados es posible concluir que la adición de altas concentraciones de La₂O₃ provoca:

- Un cambio en el mecanismo de compensación de cargas que favorece un notable incremento en la concentración de vacantes catiónicas.
- Un aumento en la resistividad a temperatura ambiente, junto con un efecto NTC, debido a la estabilización de una estructura tipo pseudocúbica, junto con la alta porosidad de las muestras y la aparición de fases secundarias.
- Un descenso en la permitividad del material que se asocia con la formación de una microestructura altamente porosa.

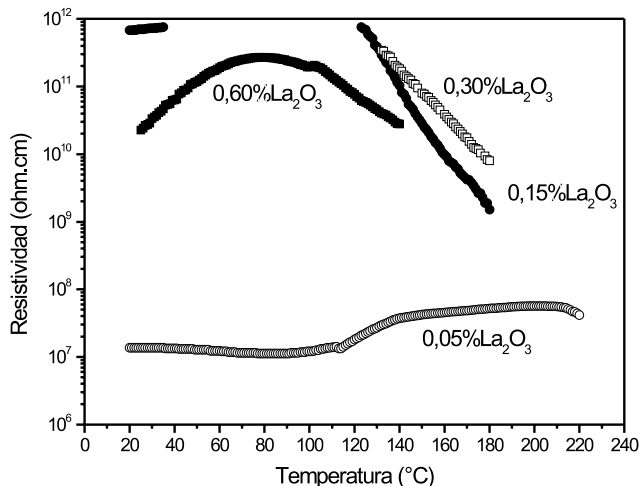


Figura 2. Curvas de resistividad vs. temperatura de las muestras estudiadas.

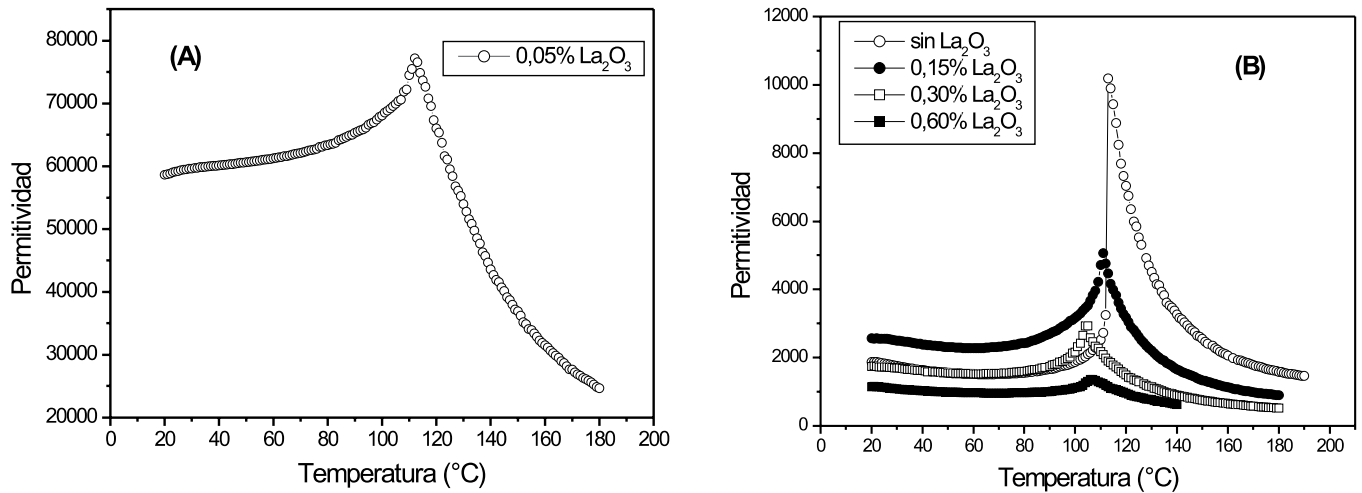


Figura 3. Curvas de permitividad vs. temperatura para el titanato de bario con La₂O₃ (A) 0,05% de aditivo, (B) sin aditivo, 0,15%, 0,30% y 0,6% de aditivo.

REFERENCIAS

- H. Kishi, N. Kohzu, Y. Mizuno, Y. Iguchi, J. Sugino, "Effect of Occupational Sites of Rare-Earth Elements on the Microstructure in BaTiO₃". *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5452-5456. Part I, 9B (9) (1999).
- L.A. Xue, R.J. Brook, "Promotion of Densification by Grain Growth". *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [2] 34-44 (1989).
- T. Nagai, K. Ijima, J. Hwang, M. Sando, T. Sekino, K. Niihara, "Effect of MgO Doping on the Phase Transformations of BaTiO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [1] 107-112 (2000).
- S. Chiou, M. Koh, J. Duh, "The Influence of Firing Profile and Additives on the PTCR Effect and Microstructure of BaTiO₃ Ceramics". *J. Mat. Sci* **22**, 3893-3900 (1987).
- S.B. Desu, "Interfacial effects in perovskites", pp. 375 - 420 en *Key Engineering Materials vol. 66-67: Electronic Ceramic Materials*. Ed. J. Nowotny, Trans. Tech. Pub. Inc., Suiza, 1992.
- M.H. Lin, J.F. Chon, H.Y. Lu, "The Rate-Determining Mechanism in the Sintering of Undoped Nonstoichiometric Barium Titanate". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 517-526 (2000).
- C.J. Peng, H.Y. Lu, "Compensation Effect in Semiconducting Barium Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [1] C44-C46 (1988).
- M.H. Lin, H.Y. Lu, "Densification Retardation in the Sintering of La₂O₃-Doped Barium Titanate Ceramics". *Mat. Sci. Eng.* **A323** 167-176 (2002).
- B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction". Addison - Wesley Publ.Co. (1978).
- N. Hari, T.R.N. Kutty, "Effect of Secondary Phase Segregation on the Positive Temperature Coefficient in Resistance Characteristics of n-BaTiO₃ Ceramics". *J. Mat. Sci.* **33**, 3275 - 3284 (1998).
- M. Kuwabara, H. Matsud, "Shift of the Curie Point of Barium Titanate Ceramics with Sintering Temperature". *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [19] 2590-96 (1997).
- M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, "Atomistic Simulation of Doped Incorporation in Barium Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 376-384 (2001).
- H. Chan, M. Harmer, D. Smyth, "Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [6] 507-510 (1986).
- N. Chan, D. Smyth, "Defect Chemistry of Donor Doped BaTiO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **67** [4] 285-288 (1984).
- M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, "Influence of Foreign Ions on the Crystal Structure of BaTiO₃". *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 1997-2007 (2000).
- E. Brzozowski, M.S. Castro, "Conduction Mechanism of Barium Titanate Ceramics". *Ceram. Int.* **26** 265-269 (2000).
- H. Chazono, H. Kishi, "Sintering Characteristics in the BaTiO₃ - Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System: II, Stability of So-called "Core-shell" Structure". *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [1]101-106 (2000).
- T.T. Fang, H.L. Hsieh, F.S. Shiau, "Effects of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-Cubic Phase Transition of High-Purity Barium Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [5] 1205-1211 (1993).