

Estudio de las propiedades dieléctricas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ obtenido por molienda mecánica de alta energía

Study of dielectric properties of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ synthesized by high-energy ball milling

O. Rosales-González, E. A. Sánchez-Trejo, M. Ramírez-Cardona, F. Sánchez-De Jesús
A. M. Bolarín-Miró

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México.

Abstract:

In this work, the effect of the partial substitution of Ba^{2+} by Ca^{2+} in the $BaTiO_3$ over dielectric properties and Curie temperature is presented. $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ was synthesized by high-energy ball milling for 5 h. Ceramic powders were pressed and sintered for 4 h at 1100 °C. Tetragonal and cubic phases of $BaTiO_3$ were determined by X ray diffraction (XRD). An increase in Curie temperature was observed for $x=0.05$ sample from relative permittivity at several temperatures. Relative permittivity shows an increase for calcium doped samples attributed to structural modifications of Ti^{4+} octahedral sites provided by difference in cation size of Ca^{2+} and Ba^{2+} . Calcium substitution increase the oxygen vacancies modifying the relaxation process and increasing the electric conductivity.

Keywords:

$BaTiO_3$, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, ferroelectric, Curie temperature, doping, impedance spectroscopy

Resumen:

En este trabajo se presenta el efecto de la sustitución parcial de Ba^{2+} por cationes de Ca^{2+} en el $BaTiO_3$ sobre las propiedades dieléctricas y la temperatura de Curie ferroeléctrica. La síntesis se realizó mediante molienda mecánica de alta energía durante 5 horas. Los polvos obtenidos fueron compactados uniaxialmente y sinterizados durante 4 h a 1100 °C. Por medio de difracción de rayos X (DRX) se encontró una mezcla de fases tetragonal y cubica de $BaTiO_3$. La variación de la permitividad relativa en función de la temperatura muestra un incremento en la temperatura de transición ferroeléctrica para la muestra con $x=0.05$. La permitividad relativa incrementa para las muestras dopadas, lo cual se atribuye modificaciones estructurales de los sitios octaédricos del Ti^{4+} , debido a las diferencias en tamaños entre Ca^{2+} and Ba^{2+} . La adición de calcio en la estructura de $BaTiO_3$ favorece la formación de vacancias de oxígeno, modificando el proceso de relajación dieléctrico e incrementando la conductividad eléctrica.

Palabras Clave:

$BaTiO_3$, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$; ferroeléctrico, temperatura de Curie, dopaje, espectroscopia de impedancia

1. Introducción

Los materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita han recibido mucha atención debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas, haciendo posible su uso en diversos dispositivos electrónicos [1]. De entre los materiales ferroeléctricos las perovskitas de plomo son las más

estudiadas por mostrar propiedades eléctricas muy interesantes, sin embargo presentan inconvenientes, relacionados a su impacto ambiental y a la salud, debido a la toxicidad del óxido de plomo [2,3]. Es por ello que resulta de gran interés el estudio de materiales ferroeléctricos que no contengan plomo y sean amigables con el medio ambiente. De entre los materiales ferroeléctricos, el titanato de bario ($BaTiO_3$) es uno de los de

Autor para la correspondencia: omarosales91@gmail.com

Correos electrónicos: omarosales91@gmail.com (O. Rosales-González), e2198angel@gmail.com (E.A. Sánchez-Trejo), mariusr@uaeh.edu.mx (M. Ramírez-Cardona), fsanchez@uaeh.edu.mx (F. Sánchez-De Jesús), anabolarin@msn.com (A. M. Bolarín-Miró)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2948-438X> (O. Rosales-González), <https://orcid.org/0000-0003-4376-3377> (M. Ramírez-Cardona), <https://orcid.org/0000-0002-9453-1755> (F. Sánchez-De Jesús), <https://orcid.org/0000-0002-2199-1208> (A. M. Bolarín-Miró).

Fecha de recepción: 15/06/2020, Fecha de aceptación: 22/08/2020, Fecha de publicación: 05/10/2020
<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6170>



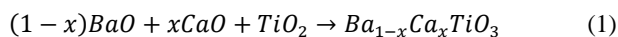
mayor interés, debido a que presenta buenas propiedades ferroeléctricas, con altos valores de permitividad relativa y bajas pérdidas dieléctricas [4]. El BaTiO₃ posee una estructura tipo perovskita ABO₃ con los cationes de Ba²⁺ en las posiciones A y el Ti⁴⁺ en las posiciones B, con el Ti⁴⁺ ligeramente desplazado del centro de la estructura [3], lo cual le confiere sus particulares propiedades de polarización eléctrica. El BaTiO₃ posee una estructura tetragonal a temperatura ambiente, sufriendo una transición polimórfica, por encima de la temperatura de Curie ferroeléctrica (T_c), hacia una estructura cúbica a altas temperaturas [5]. La estructura tetragonal muestra un comportamiento ferroeléctrico con una T_c de 120 °C [6]. La baja temperatura de Curie resulta en una limitación para la aplicación del BaTiO₃ en dispositivos electrónicos, que en ocasiones trabajan a temperaturas mayores de su T_c y, el calor generado por efecto Joule durante su funcionamiento puede elevar la temperatura de trabajo [7].

El dopaje con cationes en los sitios A donde se encuentra el Ba²⁺ y/o de los sitios B donde se encuentra el Ti⁴⁺, en el BaTiO₃ resulta en la modificación de las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, debido principalmente a la modificación de la estructura cristalina [3]. El dopaje en los sitios A con cationes isovalentes resulta ser de gran interés, destacando el dopaje con Ca²⁺, debido a que estabiliza la fase tetragonal a bajas temperaturas [2,8]. La diferencia de radios iónicos del Ba (1.35 Å) con Ca (1.00 Å), junto con la distorsión del octaedro que forman los enlaces Ti-O favorecen la polarización eléctrica [2,9]. La máxima cantidad de calcio, depende de la solubilidad del Ca en la estructura del BaTiO₃, no está claramente definida. Numerosos estudios reportan valores de solubilidad diferentes, dependiendo del método de síntesis y de la temperatura de sinterizado de los polvos de BaCaTiO₃ [10]. El efecto de la sustitución de Ba por Ca sobre la temperatura de Curie de igual manera se encuentra estrechamente relacionado al método de síntesis, condiciones de procesamiento durante el conformado y cantidad de iones de calcio introducida dentro de la estructura, encontrando valores reportados que varían desde 115 °C hasta 162 °C [8,10–12].

En el presente trabajo se reporta el estudio de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura para el BaTiO₃ dopando con cationes de calcio, con la finalidad de producir un incremento de la temperatura de Curie ferroeléctrica ampliando las posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos.

2. Desarrollo experimental

Se sintetizaron polvos de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ con valores de x=0, 0.05 y 0.10 a por medio de molienda mecánica de alta energía a partir de mezclas de óxidos como precursores: TiO₂ (Sigma-Aldrich 99.5% pureza), CaO (Sigma-Aldrich 99.9% pureza) y BaO (Sigma-Aldrich 99.99% pureza). Los polvos precursores se mezclaron en las cantidades estequiométricas adecuadas siguiendo la ecuación (1).



Un total de 5g de la mezcla con polvos precursores fueron introducidos en un vial cilíndrico de acero inoxidable (50 cm³) junto con una carga de bolas en una proporción en peso de bolas:polvo de 10:1. La mezcla fue molida durante 5 horas en un molino de alta energía (SPEX modelo 8000D). Los polvos se compactaron aplicando una presión uniaxial de 900 MPa, para obtener piezas cilíndricas de 10 mm de diámetro. A

continuación, las muestras fueron sinterizadas durante 4 h a una temperatura de 1100 °C, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La caracterización de la estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo empleando un difractómetro de rayos-X marca Inel Equinox 2000 con una radiación de Co (λ :1.7903 Å) en el rango de dos-theta desde 20 hasta 70 grados. Las mediciones dieléctricas fueron realizadas usando un LCR HiTESTER marca HiOKI en un rango desde 50 Hz hasta 5x10⁶ Hz con un voltaje en ac de 0.5 V.

3. Resultados y Discusión

Los difractogramas obtenidos de los polvos cerámicos sintetizados se presentan en la Figura 1. Tal como se observa, el BaTiO₃ sin dopar (x=0) presenta una mezcla de las fases de BaTiO₃ tetragonal (COD 1513252, *P4mm*) y BaTiO₃ cúbica (COD 4124842, *Pm-3m*). Para las muestras con contenido de calcio de x=0.05 y 0.10, se identifican picos característicos a la fase de TiO (COD 1100042, *A112/m*) como fase secundaria. La presencia de TiO indica una sustitución parcial de cationes de Ti por cationes Ca en la estructura del BaTiO₃. Para las muestras con x=0.05 y x=0.10 se puede observar un desplazamiento general de los picos a menores valores de 2θ, de igual manera se observa una sobreposición de los picos observados en valores de 2θ ≈ 36°, por lo que sólo es posible observar un pico principal. El desplazamiento y la sobreposición de los picos pueden ser atribuidos a la modificación de los parámetros de celda producidos por la introducción del Ca en los sitios A o B de la estructura del BaTiO₃. Un comportamiento similar ha sido reportado por Yang y colaboradores [13] donde un incremento en el volumen de celda atribuido a la sustitución de cationes pequeños de Ti (0.605 Å) por cationes de Ca (1.00 Å) con un radio de mayor tamaño es reflejado como un desplazamiento general de los picos característicos.

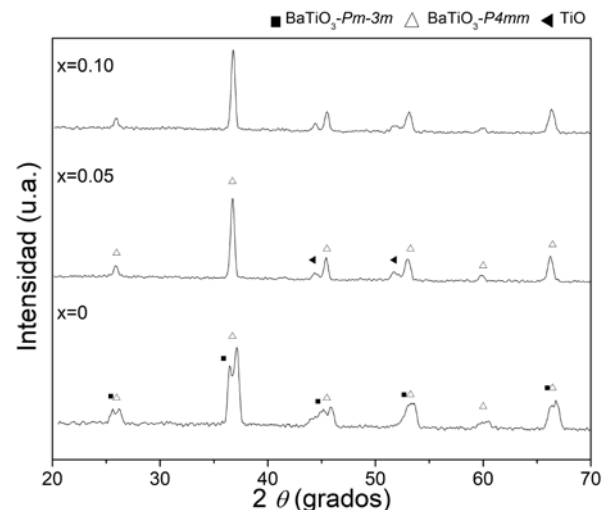


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los polvos cerámicos de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ con x=0, 0.05 y 0.10 tratados térmicamente a 1100 °C.

De igual manera Yang [13] reporta una disminución en la estructura tetragonal del BaTiO₃ cuando se dopa con Ca²⁺, observando la desaparición y desplazamiento de los picos dobles de característicos de la estructura BaTiO₃-*P4mm*. De manera

análoga en el presente trabajo se observa el mismo comportamiento para las muestras con $x=0.05$ y 0.10 debido a la modificación de los parámetros de red del BaTiO_3 producida por la adición de Ca en la estructura. La determinación del sitio de ocupación de los cationes de Ca en la estructura del BaTiO_3 por medio del refinamiento Rietveld resulta de gran interés para un mejor análisis de la relación de la modificación de los parámetros de celda y distorsión con las propiedades dieléctricas, sin embargo, dicho análisis se encuentra fuera del enfoque del presente trabajo.

La permitividad relativa (ϵ_r) en función de la temperatura a una frecuencia de 1 kHz se presenta en la Figura 2. Se puede observar un incremento de los valores de ϵ_r cuando la temperatura se incrementa, alcanzando un valor máximo a 120°C para las muestras con $x=0$ y 0.10 , mientras que para $x=0.05$ el valor máximo se alcanza a los 130°C . Después del valor máximo se observa una disminución de la permitividad relativa con mayores valores de temperatura indicando una tendencia hacia un comportamiento paraeléctrico. La temperatura a la cual se produce este cambio en el comportamiento eléctrico, es la temperatura de Curie ferroeléctrica. Los datos obtenidos coinciden con los reportados por otros autores [11-13]. Adicionalmente, se observa que pequeñas proporciones de Ca^{2+} incrementan la temperatura de Curie, atribuido a las distorsiones en la estructura cristalina por la sustitución por cationes de diferente radio iónico. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Yang y colaboradores [13], quienes estudiaron el efecto de la sustitución de Ca en BaTiO_3 , en sitios A y B, mostrando que cuando el Ca sustituye al Ba^{2+} la temperatura de Curie se incrementa ligeramente, mientras que si sustituye al Ti^{4+} la temperatura disminuye radicalmente, reportando valores de $\sim 130^\circ\text{C}$ y 59°C respectivamente. En este mismo sentido, la investigación reportada por Salhi y colaboradores [11] confirma la disminución de la temperatura de Curie cuando el Ca sustituye al Ti encontrando una T_c de 106°C para contenidos de Ca $x=0.03$. En el caso analizado en este trabajo, no hay certeza que posiciones está ocupando el Ca^{2+} , sin embargo, con base en los valores de temperatura de Curie, y particularmente el incremento en su valor para la muestra con $x=0.05$, se puede asociar a la sustitución parcial del Ba^{2+} por cationes de Ca^{2+} .

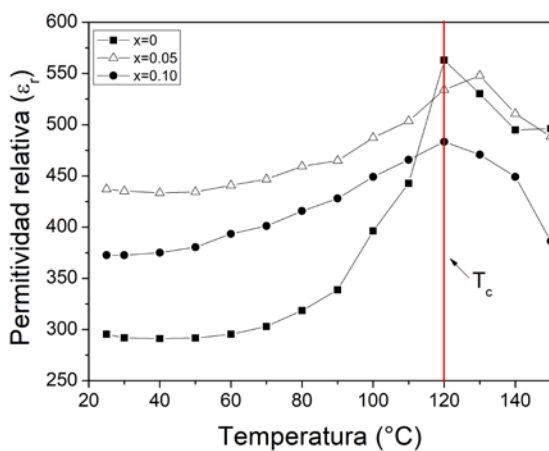


Figura 2. Permitividad relativa (ϵ_r) en función de la temperatura a 1kHz para las muestras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ con $x=0, 0.05$ y 0.10 tratados térmicamente a 1100°C .

La Figura 3 muestra la permitividad relativa en función de la frecuencia a temperatura ambiente para $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. Tal como se aprecia, se produce una disminución de los valores de permitividad cuando se incrementa la frecuencia, especialmente para frecuencias mayores a 2×10^5 Hz. Los mayores valores de permitividad a bajas frecuencias pueden ser atribuidos a la polarización espacial de las cargas debido a límites de grano, defectos y vacancias como lo predice el efecto Maxwell-Wagner. A frecuencias más altas, los dipolos responsables de la polarización no pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico aplicado, por lo cual los valores de permitividad relativa disminuyen [15]. De manera general se observa un incremento en los valores de ϵ_r para las muestras que contienen Ca^{2+} , encontrando los mayores valores para la muestra con $x=0.05$. Singh y colaboradores [2] reportan un comportamiento similar donde el incremento es atribuido a la distorsión de la estructura del BaTiO_3 debido a que el Ca^{2+} (1.00 \AA) posee un radio iónico más pequeño que el Ba^{2+} (1.35 \AA) haciendo que se desplacen los sitios octaédricos ocupados por el Ti^{4+} generando diferentes micro-regiones de polarización contribuyendo significativamente al incremento de la polarización general. Este comportamiento resulta congruente con los resultados presentados en la Figura 2.

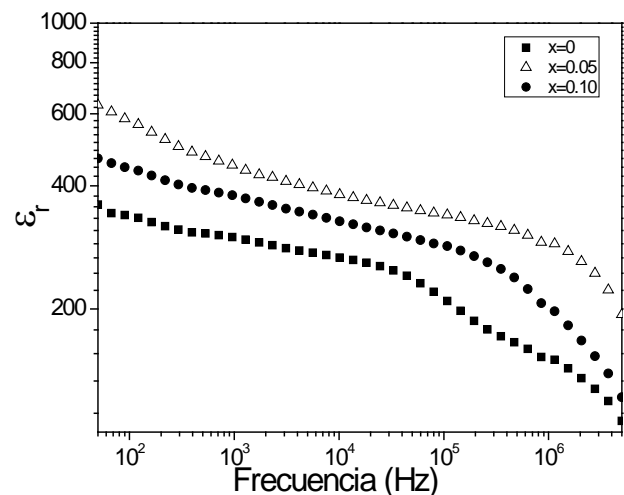


Figura 3. Permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) en función de la frecuencia para la muestra $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.10$.

La dependencia de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente para las muestras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ se presenta en la Figura 4. Se puede observar un pico en todas las muestras a frecuencias mayores a 10^4 Hz. La presencia de este pico se puede asociar a la relajación dieléctrica producida por las vacancias de oxígeno [16].

Las vacancias de oxígeno son comunes como un efecto inherente producido durante la sinterización en atmósfera oxidante o incluso por el dopaje [11,16]. La inclusión de los cationes de Ca en la estructura del BaTiO_3 , pueden generar nuevas vacancias de oxígeno producidas principalmente por dos efectos: (I) la distorsión estructural producida por la diferencia de radios iónicos y (II) al sustituir de manera parcial al Ti^{4+} (como se observó a partir de DRX) se produce la formación de un defecto cargado negativamente (Ca''_{Ti}) por lo cual los oxígenos adyacentes producen vacancias para compensar el defecto, esto

a su vez puede afectar a la estructura tetragonal modificando la temperatura de Curie y la permitividad dieléctrica [11].

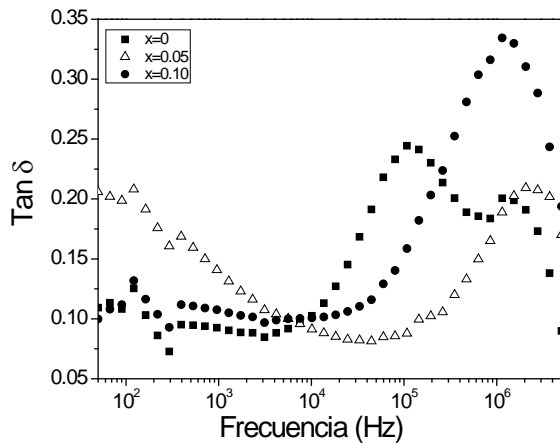


Figura 4. Pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la frecuencia para la muestra $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ con $0 \leq x \leq 0.10$.

La conductividad eléctrica (σ_{ac}) en función de la frecuencia a temperatura ambiente se presenta en la Figura 5. Se puede observar un incremento de la conductividad cuando la frecuencia aumenta, como consecuencia de la transición de una conductividad de orden electrónico al iónico [17]. De igual forma se observa un ligero incremento en la conductividad para las muestras con Ca^{2+} , congruente con el incremento de las vacancias de oxígeno producidas por la sustitución parcial del Ba^{2+} .

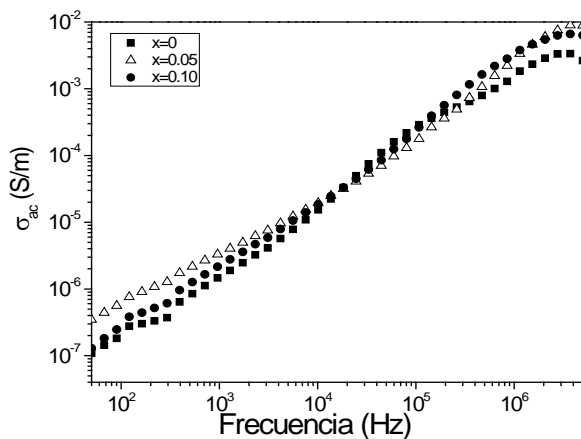


Figura 5. Conductividad eléctrica (σ_{ac}) en función de la frecuencia para la muestra $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ con $0 \leq x \leq 0.10$.

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ por medio de molienda mecánica de alta energía asistida con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 4 h. Se obtuvo una mezcla de fases de $BaTiO_3$ - $P4mm$ y $BaTiO_3$ - $Pm-3m$ para la muestra sin dopaje. El dopaje con calcio genera el desplazamiento de los picos a menores valores de 2θ atribuido a la modificación de los parámetros de celda, sin embargo no se ha podido determinar el sitio donde se introducen los cationes de Ca. El dopaje con 0.05 mol de calcio

propicia el incremento en la temperatura de Curie hasta $130^\circ C$. Los valores de permitividad relativa se incrementan para las muestras dopadas debido a que se fomenta la polarización por medio de la distorsión estructural producida por la sustitución parcial de Ti^{4+} y/o Ba^{2+} por cationes de Ca^{2+} con diferente de radio iónico. El incremento en las vacancias de oxígeno producidas por la sinterización y el dopaje con calcio modifican el proceso de relajación dieléctrica e incrementan la conductividad.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- [1] M.R. Panigrahi, S. Panigrahi, Synthesis and microstructure of Ca-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by high-energy ball-milling, *Phys. B Condens. Matter.* 2009;404:4267–4272.
- [2] A. Singh, M.K. Shamim, S. Sharma, R. Rai, Effect of different microwave power applied during microwave assisted radiant heating on the structure, dielectric and electrical properties of $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018;29:8158–8166.
- [3] F.A. Ismail, R.A.M. Osman, M.S. Idris, Review on dielectric properties of rare earth doped barium titanate, *AIP Conf. Proc.* 2016;1756:090005-1-7.
- [4] R. Mahbub, T. Fakhrol, M.F. Islam, Enhanced dielectric properties of Tantalum Oxide doped Barium Titanate based ceramic materials, *Procedia Eng.* 2013;56:760–765.
- [5] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, *J. Phys. Chem.* 1993;97:2368–2377.
- [6] K.I. Sakayori, Y. Matsui, H. Abe, E. Nakamura, M. Kenmoku, T. Hara, D. Ishikawa, A. Kokubu, K.I. Hirota, T. Ikeda, Curie temperature of $BaTiO_3$, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995;34:5443–5445.
- [7] Y. Li, Z. Liao, F. Fang, X. Wang, L. Li, J. Zhu, Significant increase of Curie temperature in nano-scale $BaTiO_3$, *Appl. Phys. Lett.* 2014;105:182901-1–5.
- [8] M.R. Panigrahi, S. Panigrahi, Diffuse phase transition and dielectric study in $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ceramic, *Phys. B Condens. Matter.* 2010;405:2556–2559.
- [9] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. A.* 1976;32:751–767.
- [10] A. Chawla, S. Verma, S. Godara, G.R. Bhadu, A. Singh, M. Singh, Understanding Phase Segregation Using Rietveld Analysis and the Dielectric, Ferroelectric Properties of $Ba_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ Solid Solutions, *J. Electron. Mater.* 2020;40:4111–4122.
- [11] A. Salhi, S. Sayouri, A. Alimoussa, L. Kadira, Impedance spectroscopy analysis of Ca doped $BaTiO_3$ ferroelectric ceramic manufactured with a new synthesis technique, *Mater. Today Proc.* 2019;13:1248–1258.
- [12] L. Zhou, P. Du, Q. Zhang, J. Zhu, Y. Hou, L. Luo, W. Li, Manipulating the ferroelectric, dielectric and photoluminescence performance of $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ ceramics through Pr^{3+} ions doping, *J. Alloys Compd.* 2019;810:151897.
- [13] L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, R.F. Zhang, W.X. Que, Barium titanate derived from mechanochemically activated powders, *J. Alloys Compd.* 2002;337:226–230.
- [14] Y. Yang, H. Hao, L. Zhang, C. Chen, Z. Luo, Z. Liu, Z. Yao, M. Cao, H. Liu, Structure, electrical and dielectric properties of Ca substituted $BaTiO_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 2018;44:11109–11115.
- [15] O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C.A. Cortés-Escobedo, M. Ramírez-Cardona, A.M. Bolarín-Miró, Enhanced Multiferroic Properties of $YFeO_3$ by Doping with Bi^{3+} , *Materials (Basel).* 2019;12:2054.
- [16] Y. Leyet, F. Guerrero, J.P. de la Cruz, Relaxation dynamics of the conductive processes in $BaTiO_3$ ceramics at high temperature, *Mater. Sci. Eng. B.* 2010;171:127–132.
- [17] L.G. Betancourt-Cantera, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, L.E. Hernández-Cruz, F. Sánchez-De Jesús, Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped $BiFeO_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* 2018;456:381–389.