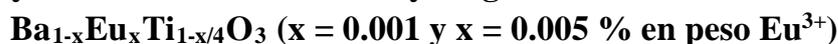
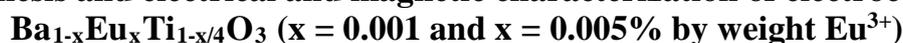


Síntesis y caracterización eléctrica y magnética de electrocerámicos tipo



Synthesis and electrical and magnetic characterization of electroceramics type



J. P. Hernández-Lara ^{a*}, M. Pérez-Labra ^a, F. R. Barrientos-Hernández ^a, A. Hernández-Ramírez ^b
M. Reyes-Pérez ^a, V.E. Reyes-Cruz ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN.

Zacatenco, código postal 07738, México D.F. México.

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de soluciones sólidas tipo $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x = 0.001$ y $x = 0.005$ % en peso Eu^{3+}) y su posterior determinación de propiedades eléctricas y magnéticas. Las muestras fueron sintetizadas mediante el método convencional de reacción en estado sólido. La molienda de los polvos precursores BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3 se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control. Los polvos fueron mezclados y calcinados a 900 °C, posteriormente se fabricaron pellets en verde los cuales fueron sinterizados a 1350 °C por 5 horas. Los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos x mostraron la presencia de fase BaTiO_3 tetragonal en la muestra de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} $x = 0.001$ y $x = 0.005$ % en peso. Se realizaron mediciones Eléctricas (Capacitancia 2799 pF y permitividad 6149.30) y mediciones magnéticas $M_s = 5.80$ emu/g y $M_s = 9.92$ emu/g. Los resultados de microscopía electrónica de barrido mostraron partículas subredondeadas sinterizadas en su mayoría.

Palabras Clave:

BaTiO_3 , Capacitancia, Permitividad, histéresis.

Abstract

In this work, the synthesis of solid solutions type $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x = 0.001$ and $x = 0.005\%$ by weight Eu^{3+}) and its subsequent determination of electrical and magnetic properties was carried out. The samples were synthesized by the conventional solid state reaction method. The grinding of the BaCO_3 , TiO_2 and Eu_2O_3 precursor powders was carried out in an agate mortar with acetone as a control medium. The powders were mixed and calcined at 900 °C, then green pellets were manufactured which were sintered at 1350 °C for 5 hours. The experimental results obtained by x-ray diffraction showed the presence of tetragonal BaTiO_3 phase in the BaTiO_3 sample doped with Eu^{3+} $x = 0.001$ and $x = 0.005\%$ by weight. Electrical measurements were made (Capacitance 2799 pF and permittivity 6149.30) and magnetic measurements $M_s = 5.80$ emu/g and $M_s = 9.92$ emu/g. Scanning electron microscopy results showed mostly sintered sub-rounded particles.

Keywords:

BaTiO_3 , Capacitance, Permittivity, hysteresis.

1. Introducción

Con la producción del Titanato de Bario (BaTiO_3) se inició la era actual de los materiales cerámicos dieléctricos. Su alta constante dieléctrica fue reportada por primera vez en los Estados Unidos en 1942. Este material ha llegado a ser en la actualidad el material dieléctrico básico para construir condensadores [1]. El BaTiO_3 se fabrica generalmente al hacer reaccionar BaCO_3 con TiO_2 a una temperatura aproximada de 1100 °C. Cualquiera que sea la técnica, la tendencia actual es producir los polvos con un estricto control de pureza, relación Ba/Ti y tamaño de partícula, lo cual incide en la generación de microestructuras reproducibles y propiedades dieléctricas constantes en el producto sinterizado [1].

El BaTiO_3 es un material cerámico cristalino que a temperatura ambiente presenta estructura tetragonal y tiene un comportamiento ferroeléctrico, pero cuando este material sobrepasa la temperatura de Curie (T_c), que en este caso es cercana a 125 °C, sufre una transformación a la fase cúbica llamada Perovskita. Este material de celda unitaria simétrica es paraeléctrico [2], al tener estructura de Perovskita, presenta en las esquinas de un cubo los átomos de bario; los átomos de oxígeno llenan los sitios centrados en las caras y un átomo de titanio ocupa el sitio centrado en el cuerpo.

Una de las propiedades más importantes de los materiales cerámicos es el comportamiento dieléctrico, esta propiedad impide el flujo de corriente eléctrica, que va más allá de

*Autor para la correspondencia: he125897@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: he125897@uaeh.edu.mx (Juan Pablo Hernández-Lara), miguelabra@hotmail.com (Miguel Pérez-Labra), frbh68@hotmail.com (Francisco Raúl Barrientos-Hernández), aurelioh@hotmail.com (Aurelio Hernández-Ramírez), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes-Pérez), reyescruz16@yahoo.com (Víctor Esteban Reyes-Cruz).

simplemente proporcionar aislamiento eléctrico, ya que al aplicarles un campo eléctrico las cargas tanto positivas como negativas tienden a separarse y el material se polariza (polarización eléctrica) debido a la interacción electrostática, apareciendo dipolos eléctricos [3].

El BaTiO₃ no suele presentar propiedades magnéticas, sin embargo, se puede encontrar cerámicos con propiedades magnéticas de gran importancia como ferritas y granates llamados cerámicos ferromagnéticos. En estos cerámicos los diferentes iones tienen momentos magnéticos distintos, esto conduce a que al aplicar un campo magnético se produzca como resultado una imantación neta [4].

Las impurezas juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. Debido a que no hay evidencia de las impurezas intersticiales, sólo se consideran impurezas sustitucionales. Las impurezas sustitucionales isovalentes no causan algún efecto en la concentración de defectos, debido a que no cambian la carga local. Por otra parte, las impurezas sustitucionales anisovalentes, aquellas cuya carga difiere de los iones a los cuales se está reemplazando, requieren la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad de la carga total [5-8].

En esta investigación se reportan los resultados de difracción de rayos x, propiedades eléctricas (Capacitancia y permitividad relativa) y magnéticas (histéresis) para observar el comportamiento que tienen las muestras dopadas con Eu³⁺, además de microscopía electrónica de barrido de las muestras sólidas tipo Ba_{1-x}Eu_xTi_{1-x/4}O₃ (x = 0.001 y x = 0.005 % en peso Eu³⁺) sintetizadas por la técnica de reacción en estado sólido. Cuyo objetivo es evaluar las propiedades eléctricas, para su aplicación en dispositivos electrocerámicos (Capacitores).

2. Metodología experimental

Las soluciones sólidas tipo Ba_{1-x}Eu_xTi_{1-x/4}O₃ (x = 0.001 y x = 0.005 % en peso Eu³⁺) fueron sintetizadas utilizando el método de reacción en estado sólido. Los polvos precursores BaCO₃ (Sigma-Aldrich CAS 513-77-9, 99.9%), TiO₂ (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99.9%), y Eu₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%) fueron secados a 300 °C en una Mufla LINDBERG durante 4 horas. Posteriormente fueron molidos, en un mortero de ágata con acetona como medio de control durante 25 minutos. La mezcla de los polvos se coloca en un crisol de alúmina y se calcinaron a 800 °C durante 12 hrs. Posteriormente se realizó la sinterización de las mezclas a 1300 °C en crisol de titanio utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min.

Una vez obtenido el material sinterizado, se realizó la fabricación de pellets en verde de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor en un dado de acero inoxidable y una prensa hidráulica. A continuación, los pellets fueron sinterizados sobre una placa de alúmina a 1350 °C durante 5 horas dentro de un horno marca FURNACE THERMOLYNE modelo 46200, utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los electrocerámicos obtenidos se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos x, mediciones eléctricas, magnéticas (histéresis) y microscopía electrónica de barrido.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos x correspondientes a las muestras sinterizadas con x = 0.001 y x = 0.005 % en peso Eu³⁺

a 1350 °C se muestran en la Figura 1. Se puede observar que no existe la presencia de los polvos precursores, sin embargo, se aprecia la consolidación de BaTiO₃ Tetragonal (JCPDS 05-0626) en las posiciones 2θ ≈ 21.94°, 31.49°, 38.81°, 45.20°, 50.93°, 56.17°, 65.83°, 70.42°, 75.16°, 79.43°, 83.68°. Se puede observar el pico de mayor intensidad en 2θ ≈ 31.49°.

Cabe mencionar que no se detectaron fases secundarias en estas muestras debido a las concentraciones bajas de dopante Eu³⁺ utilizado, por lo que se asegura el dopaje del compuesto sin exceder el límite de solubilidad del mismo. Jankowska et al. [9] mencionan que para concentraciones menores a 3 % de dopante los iones de tierras raras se incorporan en el sitio A de la perovskita y actúan como impurezas donadoras, lo que origina propiedades ferroeléctricas.

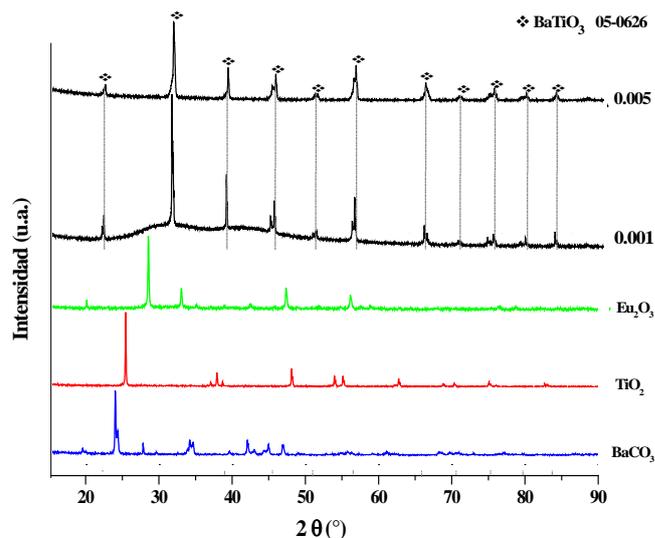


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras sinterizadas a 1350 °C con x = 0.001 y x = 0.005 % en peso Eu³⁺ y polvos precursores.

3.2. Capacitancia

Los valores obtenidos de capacitancia fueron medidos a 120 Hz de frecuencia. Este valor fue elegido tomando como referencia los resultados obtenidos por Anthony R. West et al. [10] para cerámicos base BaTiO₃ dopados con La³⁺.

En las Figuras 2 y 3 se pueden observar las curvas de capacitancia obtenidas para las composiciones x = 0.001 y x = 0.005 % en peso Eu³⁺. El máximo valor de capacitancia obtenido fue de 2799 pF en la muestra con x = 0.001 % en peso Eu³⁺ registrándose el valor de Temperatura de Curie de 103 °C, cabe hacer mención que en la frecuencia utilizada se observa un cambio de pendiente a 165 °C, aproximadamente, y conforme aumenta la frecuencia la capacitancia disminuye.

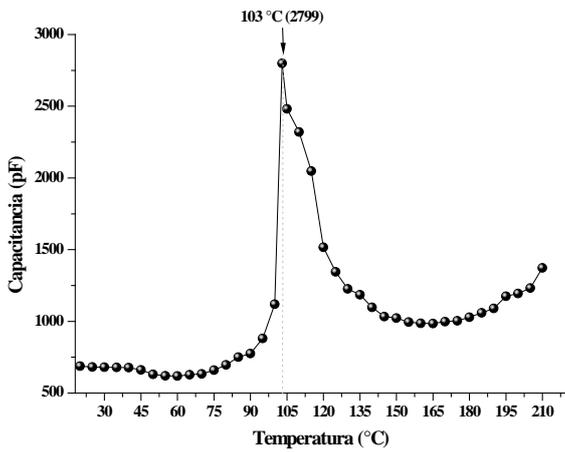


Figura 2. Capacitancia vs Temperatura para la muestra con $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} .

Para la muestra con $x = 0.005$ % en peso (Figura 3) la capacitancia obtenida registró un valor máximo de 1187pF a 120 Hz, y Temperatura de Curie de 102 °C en esta muestra también se presenta un cambio de pendiente aproximadamente a 140 °C a partir de la cual la capacitancia toma valores crecientes nuevamente. Es importante mencionar que es deseable disminuir la Temperatura de Curie del BaTiO_3 (120 °C) a temperatura ambiente. La Temperatura de Curie es la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferroeléctrico pierde sus propiedades eléctricas, comportándose como un material puramente paraeléctrico, por lo que se busca que este cambio ocurra a temperaturas que tiendan a temperatura ambiente.

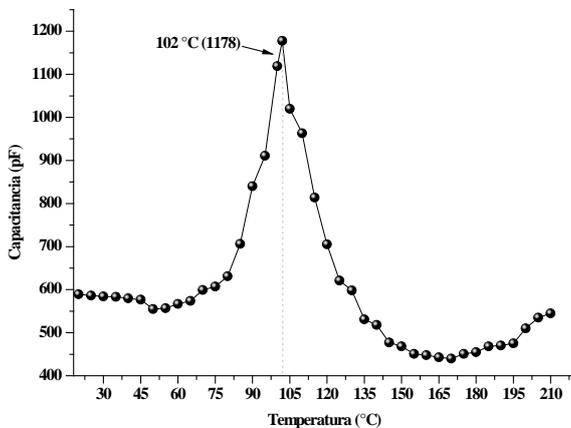


Figura 3. Capacitancia vs Temperatura para la muestra con $x = 0.005$ % en peso Eu^{3+} .

3.3. Permitividad relativa.

La Figura 4 muestra los resultados de Permitividad Relativa (ϵ) o constante dieléctrica, obtenida a 120 Hz de frecuencia para las muestras con $x = 0.001$ en peso Eu^{3+} . El valor máximo de permitividad relativa para $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} fue de 6149.30 y una Temperatura de Curie 103 °C. Para $x = 0.005$ % en peso Eu^{3+} la permitividad relativa máxima fue de = 2866.89 a 120 Hz, Temperatura de Curie 102 °C (Figura 5). En esta muestra se observa un cambio de pendiente aproximadamente en 165 °C a partir de la cual la Permitividad Relativa toma valores crecientes.

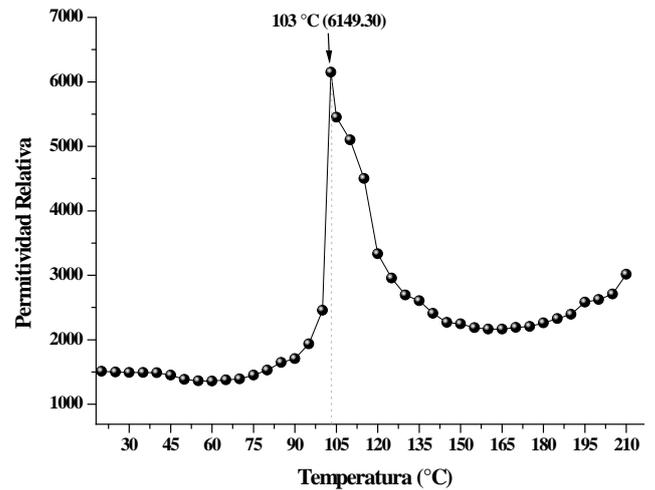


Figura 4. Permitividad Relativa vs Temperatura de Curie para $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} .

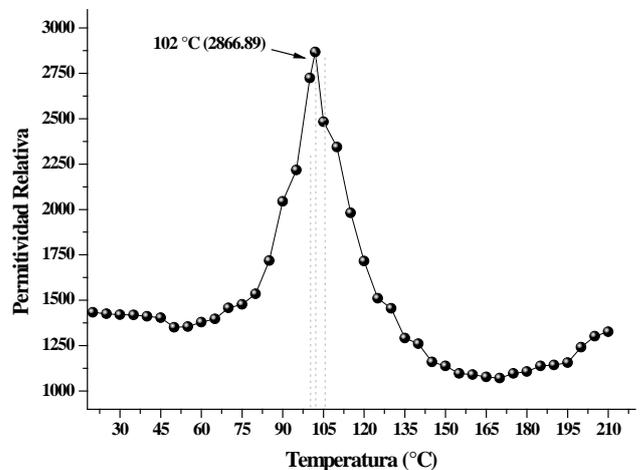


Figura 5. Permitividad Relativa vs Temperatura de Curie para $x = 0.005$ % en peso Eu^{3+} .

3.4. Propiedades magnéticas.

La Figura 6 muestra la curva de histéresis magnética de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} para la composición $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} , a partir de la cual se obtiene que, a temperatura ambiente este material presenta orden ferromagnético en el que se alcanza la saturación magnética específica $M_s = 5.80$ emu/g aplicando un campo magnético cercano a 3.92×10^6 Oe y una magnetización remanente $M_r = 0.22$ emu/g, este valor se obtiene extrapolando el comportamiento de saturación de la curva de histéresis magnética sobre el eje de la magnetización. Estos valores indican que el BaTiO_3 con $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} presenta un comportamiento ferromagnético y baja coercitividad, 0.060×10^6 Oe.

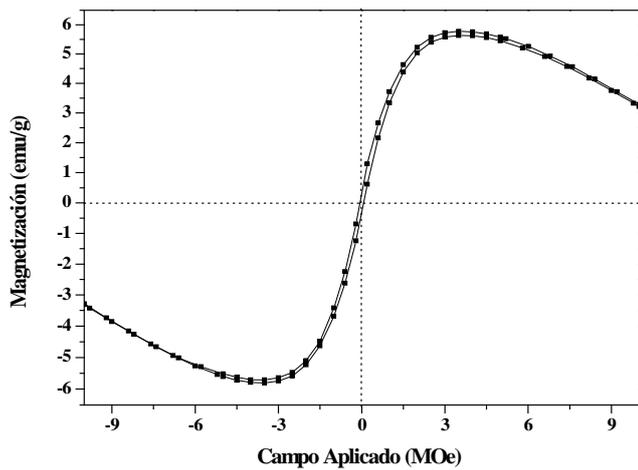


Figura 6. Curvas de histéresis magnética para la muestra con $x = 0.001$ % en peso Eu^{3+} .

La Figura 7 muestra la curva de histéresis magnética de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} para la composición $x = 0.005$ % en peso Eu^{3+} , presenta una magnetización de saturación específica $M_s = 9.92$ emu/g aplicando un campo magnético cercano a 2×10^6 Oe y una magnetización remanente $M_r = 1.16$ emu/g. Estos valores indican que las composiciones presentan una tendencia al comportamiento paramagnético debido a la disminución de los valores de magnetización y con el aumento del dopante (Eu^{3+}) es más evidente comparado con la muestra con $x = 0.001$ % en peso de Eu^{3+} (Figura 6).

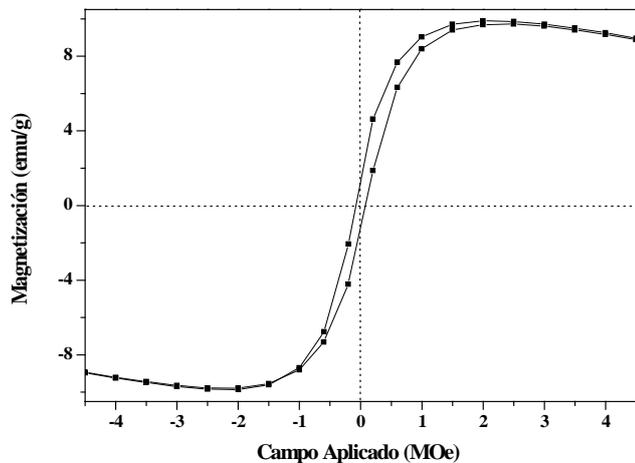


Figura 7. Curvas de histéresis magnética para la muestra con $x = 0.005$ % peso Eu^{3+} .

3.5 Microscopía Electrónica de Barrido

Los análisis por microscopía electrónica de barrido reportados en este apartado se realizaron a las muestras sinterizadas a 1350 °C durante 5 hrs. para las composiciones $x = 0.001$ y 0.005 % peso Eu^{3+} Figura 8 a y Figura 8 b respectivamente.

En las Figuras 8 a y 8 b se puede observar la morfología de la muestra con $x = 0.001$ % peso Eu^{3+} utilizando un voltaje de aceleración 5.0 kV y una magnificación de $X 10000$. La micrografía muestra partículas individuales y agregados con varios tamaños, tienen una orientación aleatoria. También se puede notar que la microestructura es parcialmente homogénea. Estas partículas individuales son muy similares a las reportadas por J.P Hernández-Lara et al. [11] y F. R. Barrientos Hernández et al. [12] quienes realizaron estudios en BaTiO_3 dopados con Gd y Nb y atribuyeron el aumento de tamaño de grano al aumento en

la cantidad de dopante utilizada en la síntesis, los granos son de forma esférica con orientación aleatoria y se forman aglomerados, así como porosidad en diferentes zonas.

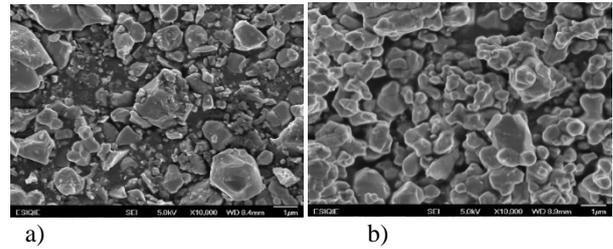


Figura 8. Micrografía de las muestras: a) $x = 0.001$ % peso Eu^{3+} y b) $x = 0.005$ % peso Eu^{3+} sinterizadas a 1350 °C.

5. Conclusiones

Los patrones de DRX de las pastillas sintetizadas y sinterizadas a 1350 °C confirmaron la formación de BaTiO_3 tetragonal (JCPDS 05-0626) consolidado en las posiciones $2\theta \approx 21.94^\circ$, 31.49° , 38.81° , 45.20° , 50.93° , 56.17° , 65.83° , 70.42° , 75.16° , 79.43° , 83.68° el cual destaca el pico de mayor intensidad en $2\theta \approx 31.49^\circ$. La capacitancia obtenida en las muestras de BaTiO_3 dopadas con Eu^{3+} ($x = 0.001$ y $x = 0.005$ % peso Eu^{3+}) mostraron una tendencia a disminuir con el aumento del contenido de dopante y la disminución de la temperatura de Curie sin llegar a ser totalmente paraeléctrico. Es importante disminuir la Temperatura de Curie (120 °C para BaTiO_3 puro) a temperatura ambiente, de esta manera, la temperatura a la que el compuesto experimentará la transición de estructura cristalina será menor que en el compuesto puro, generando polarización espontánea a temperaturas menores que 120 °C. La Permitividad Relativa en las muestras de BaTiO_3 dopadas con Eu^{3+} para $x = 0.001$ % peso Eu^{3+} fue de 6149.30 a 120 Hz y una Temperatura de Curie 103 °C y para la muestra con $x = 0.005$ % peso Eu^{3+} fue de 2866.89 a 120 Hz, y Temperatura de Curie de 102 °C. Estos valores muestran una tendencia a disminuir conforme aumenta el contenido de dopante sin llegar a ser totalmente paraeléctrico similar a la tendencia que muestra los resultados de capacitancia. Las curvas de histéresis magnéticas para las muestras de BaTiO_3 dopadas con Eu^{3+} $x = 0.001$, 0.005 % en peso Eu^{3+} presentan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente y alcanzaron una magnetización de Saturación $M_s = 5.80$ y $M_s = 9.92$ emu/g respectivamente. Las micrografías mostraron partículas individuales y agregados con varios tamaños, una orientación aleatoria.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado parcialmente gracias al apoyo de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y Conacyt.

Conflictos de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Barrientos Hernández F. R., I.A. Lira Hernández, C. Gómez Yáñez, A. Arenas Flores, R. Cabrera Sierra, M. Pérez Labra, (2014). «Structural evolution of Ba₈Ti₃Nb₄O₂₄ from BaTiO₃ using a series of Ba(Ti_{1-5x}Nb_{4x})O₃ solid solutions,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, pp. 587-592.
- Carter, C. B., Grant, N. M., (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer, New York, N.Y.
- Chan H. M., M. R Harmer, D. ML Smyth (1986). Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, n° 6, pp. 507-510.
- Haertling G. H. (1999). *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 797-818.
- Hernández-Lara J. P., Pérez-Labra M., Barrientos-Hernández F. R., Romero-Serrano J. A., Ávila-Dávila E. O., Thangarasu Pandiyan, Resendiz-Corona I., (2016). «Synthesis, structural and electrical properties of BaTiO₃ doped with Gd³⁺,» *Mexican Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 3, n° 1, pp. 7-12.
- Jankowska-Sumara I., Sitko D., Podona M., Pilch M. (2017). The electromechanical behavior of europium doped BaTiO₃. *Journal of Alloys and Compounds* 724 703-710.
- Kahn M., (1971). Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, pp. 455-457.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Ullman, D. R., (1976). *Introduction to Ceramics*. John Wiley and Sons. New York, N.Y.
- Nowotny J., (1994). Defect Structure: Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. VII Chemical Diffusion in Nb-Doped BaTiO₃, *Ceramics International*, vol. 20, pp. 265-275.
- Shirasaki S. I., Saito S., (1985). *Structure-Property-Relationships in Perovskite Electronic Ceramics*, *Fine Ceramics*, New York, Elsevier, pp. 150-161.
- Smyth D. M. (2000). *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press.
- West A. R., Adams, T. B., Morrison D. F, Sinclair D. C., (2004). Novel high capacitance materials: BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, p. 1439–1448.