

EFFECTO DEL DOPAJE DE La^{3+} SOBRE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE CERÁMICOS BASE BaTiO_3

F.R. Barrientos-Hernández^{1,*}, M. Pérez-Labra¹, M. Reyes-Pérez¹, J. Juárez-Tapia¹,
P. Abreo-Juárez¹, J.P. Hernández-Lara¹, A.M. Teja-Ruiz¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México. frbh68@hotmail.com, miguelabra@hotmail.com, mreyes@uaeh.edu.mx, jcjuarez@uaeh.edu.mx, perlizz_coral@hotmail.com, juanp_hernandezlara@hotmail.com

*Autor de correspondencia: frbh68@hotmail.com

RESUMEN

Se presentan los resultados de la síntesis y evolución estructural de electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con La^{3+} de acuerdo a la fórmula $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$ utilizando el método de reacción en estado sólido con $x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055$ y 0.625% en peso de La^{3+} . Los polvos se molieron en mortero de ágata con acetona como medio de control, posteriormente se decarbonataron a 900°C durante 5 horas. Estos polvos se compactaron uniaxialmente en frío, hasta obtener pellets de aproximadamente 10 mm de diámetro y 2 mm de altura sinterizándose a 1200°C durante 5 horas en aire. Los resultados de DRX mostraron la presencia de BaTiO_3 con estructura cúbica (JCPDS 750211); asimismo, se encontró la fase secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 390831) para $x \geq 0.05$, lo cual nos indica el límite de solubilidad. El contenido de La^{3+} analizado en las muestras por EDS aumentó con el aumento de dopante y el contenido de Ba^{2+} disminuyó por lo que se atribuye una sustitución de La^{3+} por Ba^{2+} . Los mapeos de distribución elemental mostraron una distribución homogénea de La^{3+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} . Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman.

Palabras Clave: BaTiO_3 , Perovskita, Ferroeléctrico, Dieléctrico, Temperatura de Curie

1. INTRODUCCIÓN

La gran diversidad de materiales cerámicos y sus propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas y/o magnéticas) pueden mejorarse cambiando las características microestructurales a través de variaciones en la fabricación o procesamiento; éstas mejoras también pueden llevarse a cabo mediante la adición de uno o más elementos isovalentes o anisovalentes en la red cristalina del compuesto cerámico base, los cuales pueden formar una solución sólida o un compuesto nuevo, haciendo que sus propiedades cambien dramáticamente [1]. La ferroelectricidad es una propiedad de ciertos cerámicos dieléctricos los cuales presentan una polarización eléctrica en ausencia de un campo eléctrico [2-4]. La ferroelectricidad fue descubierta por primera vez en la sal de Rochelle por Valasek [5-7]. El titanato de bario (BaTiO_3), el cual presenta una estructura cristalina tipo perovskita, fue el primer material cerámico en el cual se observó el comportamiento ferroeléctrico [8-11]. Por encima de su temperatura de Curie (120°C) tiene una estructura cúbica, y por debajo es

tetragonal, presentando a esta temperatura valores de permitividad relativa de entre 7000-10000. Tiene una amplia gama de aplicaciones eléctricas debido a que puede formularse en un gran número de sistemas y soluciones, para obtener características requeridas para diferentes aplicaciones. Se puede obtener BaTiO₃ semiconductor utilizando donantes de iones trivalentes (lantano, ltrio, antimonio) en los sitios de iones de Ba, o con iones heptavalentes (niobio, antimonio, tantalio) en los sitios de iones de Ti [12]. Existen investigaciones dopando el BaTiO₃ con una gran variedad de iones [13-17], dentro de ellos Morrison et al. [18], estudió el dopaje con La³⁺, descubrió un método que combina el dopaje en el sitio A de la estructura tipo perovskita con la creación de vacancias de titanio; encontró que los valores de permitividad se incrementan hasta valores aproximados de 19000, así también la temperatura de Curie decrece con el aumento del dopante. En este trabajo se realiza un análisis estructural de productos sinterizados de BaTiO₃ dopados con La³⁺ con el objetivo de determinar el efecto del lantano sobre las propiedades ferroeléctricas del BaTiO₃. Los cerámicos (Ba_{1-4x}Ti_{1-x}La_{4x}O₃) con diferentes contenidos de La³⁺ 0.01 ≤ x ≤ 0.625; se fabricaron utilizando el método conocido como ruta cerámica. Existen estudios [19-20] que reportan la preparación de polvos de BaTiO₃ dopados con diferentes concentraciones de La³⁺ mediante el Método de Pechini, sinterizados a 1300 °C, durante 2, 4 y 8 h; se encontró que el tiempo de sinterización y la concentración de La³⁺ tiene influencia en el crecimiento del grano y en la mejora de las propiedades ferroeléctricas. La concentración de La³⁺ influye en el desplazamiento de la temperatura de Curie a valores más bajos y el aumento de la constante dieléctrica, identificando que es un material adecuado para producir catalizadores [12].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de BaTiO₃ dopadas con La³⁺ fueron preparadas de acuerdo a la fórmula Ba_{1-4x}Ti_{1-x}La_{4x}O₃, con x= 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055 y 0.625% en peso de La³⁺. El método utilizado fue la síntesis en estado sólido o también llamado ruta cerámica; utilizando como polvos precursores BaCO₃ (Sigma-Aldrich cas No. 513-77-9 99.0%), TiO₂ (Sigma-Aldrich cas No. 1317-80-2 99.99%) y La₂O₃ (Sigma-Aldrich cas No. 1312-81-8 99.9%). Los polvos se secaron en una estufa tipo mufla durante 24 horas a 200 °C con la finalidad de eliminar totalmente la humedad. Posterior al secado, los polvos se pesaron en las cantidades correspondientes a la estequiometría estudiada hasta obtener 6 gramos de polvo; moliéndose en un mortero de ágata y acetona como medio de control. Los polvos se compactaron uniaxialmente en un dado de acero inoxidable con una carga de 2 toneladas hasta obtener pastillas en verde de 10 mm de diámetro por ≈ 2 mm de alto. Las pastillas fueron sinterizadas en un horno tubo a 1200 °C/5 h en atmósfera de aire, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. El análisis, distribución de tamaño de partícula y morfología de los cerámicos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Jeol 6300, Tokio, Japón). Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro de rayos-X (DRX, Inel equinox 2000, Artenay, Francia) con una radiación Cu-K_{α1} (λ = 0.15418 nm). Los estudios de Raman se realizaron en un espectrómetro (Perkin Elmer Spectrum Gx; Überlingen, Germany) en un rango de 0-1200.

3. RESULTADOS

Difracción de Rayos-X

En la Figura 1 se observan los patrones de DRX correspondientes a las muestras sinterizadas a 1200°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Evidentemente este proceso generó cambio de fases en el sistema y, por consiguiente, un

cambio estructural. La Figura 1a muestra los espectros de difracción de rayos-X para las muestras sinterizadas a 1200°C durante 5 horas. De acuerdo con las reglas de Hume-Rothery, los iones de La^{3+} prefieren sustituir a los iones de Ba^{2+} en la estructura cristalina del BaTiO_3 debido a presentar un radio iónico similar en una coordinación octahédrica ($r(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$, $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$). Los difractogramas para $x \leq 0.0425$ muestran un solo pico en $2\theta \approx 45.5^\circ$, indicando la presencia de la fase de titanato de bario cúbico paraeléctrico (JCPDS 310174). Con $x \geq 0.05$ se tiene el límite de solubilidad de La^{3+} en BaTiO_3 , y se presenta la fase secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$. En la Figura 1b tenemos un acercamiento de la Figura 1a en el rango de $32^\circ - 42^\circ$ en donde se aprecia el límite de la solución sólida y la presencia de la fase secundaria; así mismo, se observa un desplazamiento hacia la derecha del pico ubicado en $2\theta = 45.5^\circ$ indicando la contracción de la celda unitaria debido a la diferencia de radios iónicos.

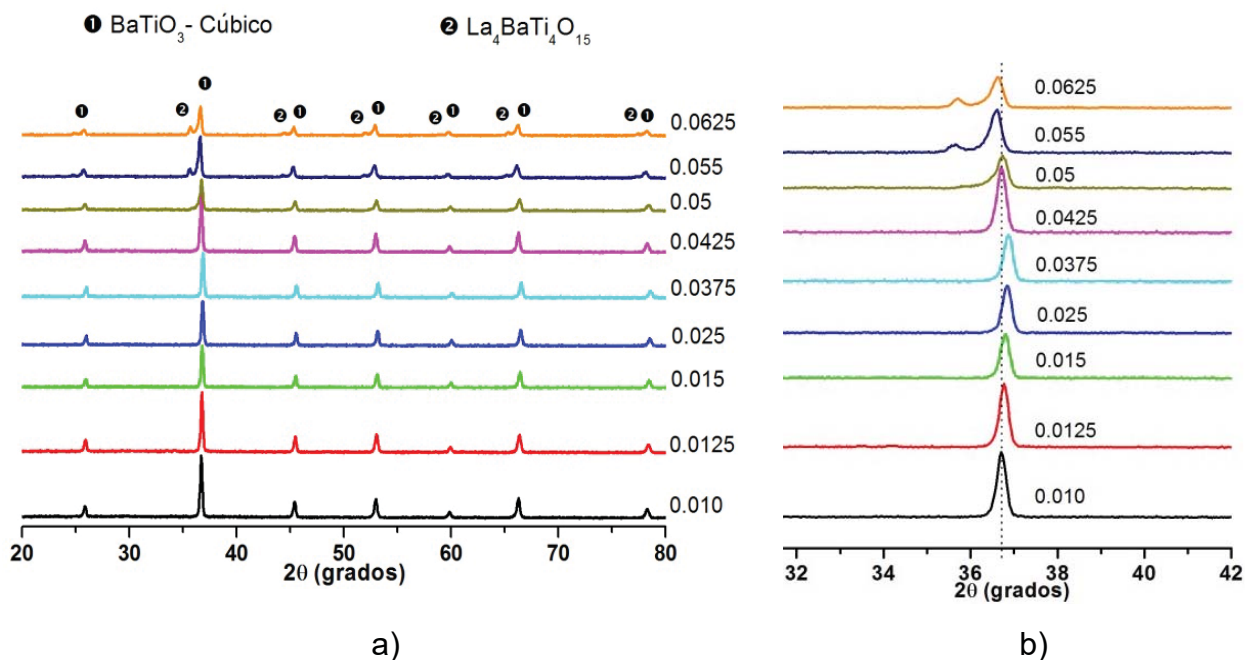


Figura. 1 a) Patrones de DRX de BaTiO_3 con diferentes cantidades de La^{3+} , b) acercamiento en el rango de $32^\circ - 42^\circ$.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización capaz de medir los espectros vibracionales de la red cristalina, con la finalidad de confirmar la transformación de fase del BaTiO_3 dopado con La^{3+} . Los espectros de Raman para los polvos cerámicos de BaTiO_3 obtenidos mediante la ruta cerámica se presentan en la Figura 2, esta gráfica muestra los picos Raman situados en 205 cm^{-1} (E(TO + LO), A1(LO)), 265 cm^{-1} (A1(TO)), 304 cm^{-1} (B1, E(TO + LO)), 513 cm^{-1} (A1(TO), E(TO)) y 717 cm^{-1} (A1(LO), E(LO)). Se muestran dos bandas anchas en A1(TO) en 265 cm^{-1} y 513 cm^{-1} las cuales corresponden a la fase cúbica de BaTiO_3 , la cual se atribuye al desorden intrínseco en la fase cúbica. A partir de $x = 0.0425$ se observa una banda en 832 cm^{-1} la cual corresponde a la fase secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$.

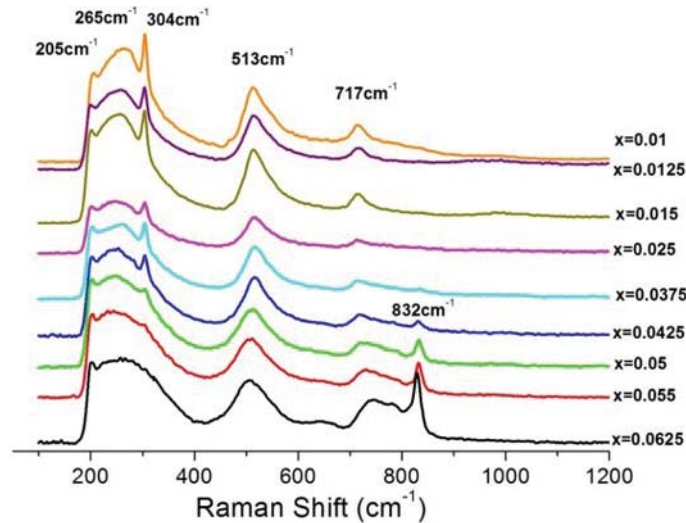


Figura 2. Espectros Raman de los polvos sinterizados a 1200°C.

Morfología

Las pastillas sinterizadas se caracterizaron microestructuralmente mediante Microscopía electrónica de Barrido (MEB), los productos se prepararon mediante técnicas metalográficas convencionales, adicionalmente se recubrieron con una capa micrométrica metálica de Au-Pd mediante evaporación para su mejor observación. En la Figura 3 se muestran micrografías de MEB típicas de superficie de fractura de los pellets sinterizados a 1200°C por 5 horas en aire, en donde se muestra la tendencia del crecimiento de grano y densidad con la adición de La^{3+} , la pastilla con $x=0.01\%$ La^{3+} (Figura 3a) presenta una morfología esférica y semiconsolidada con tamaños de partícula de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. En la Figura 3b se observa la superficie de fractura de la muestra $x=0.025\%$ en donde se presenta una superficie sinterizada con porosidad abierta. Finalmente, en la micrografía 3c y 3d (muestras $x=0.05\%$ y $x=0.0625\%$ respectivamente) tenemos un notable crecimiento de grano, en donde alcanzaron tamaños del orden de $10\ \mu\text{m}$ y superiores.

Es deducible entonces que el incremento en el porcentaje de La^{3+} en BaTiO_3 genera un aumento en el tamaño de grano estructural. En la observación secuencial de las muestras pudo notarse el efecto considerable del contenido de La^{3+} sobre el producto final. Se ha reportado en la literatura que cuando los granos son mayores a $3\ \mu\text{m}$, se favorece la formación de paredes de dominios ferroeléctricos a 90° . Esto tiende a disminuir los esfuerzos residuales y, por lo tanto, el material alcanza una constante dieléctrica, a temperatura ambiente, de 1500-1900. Cuando el proceso se controla y el tamaño de grano es de $1.5\ \mu\text{m}$ o menos, no se forman los dominios a 90° . Por lo tanto, el material mantiene los esfuerzos residuales y la constante dieléctrica tiene un valor en el rango de 2500-3500.

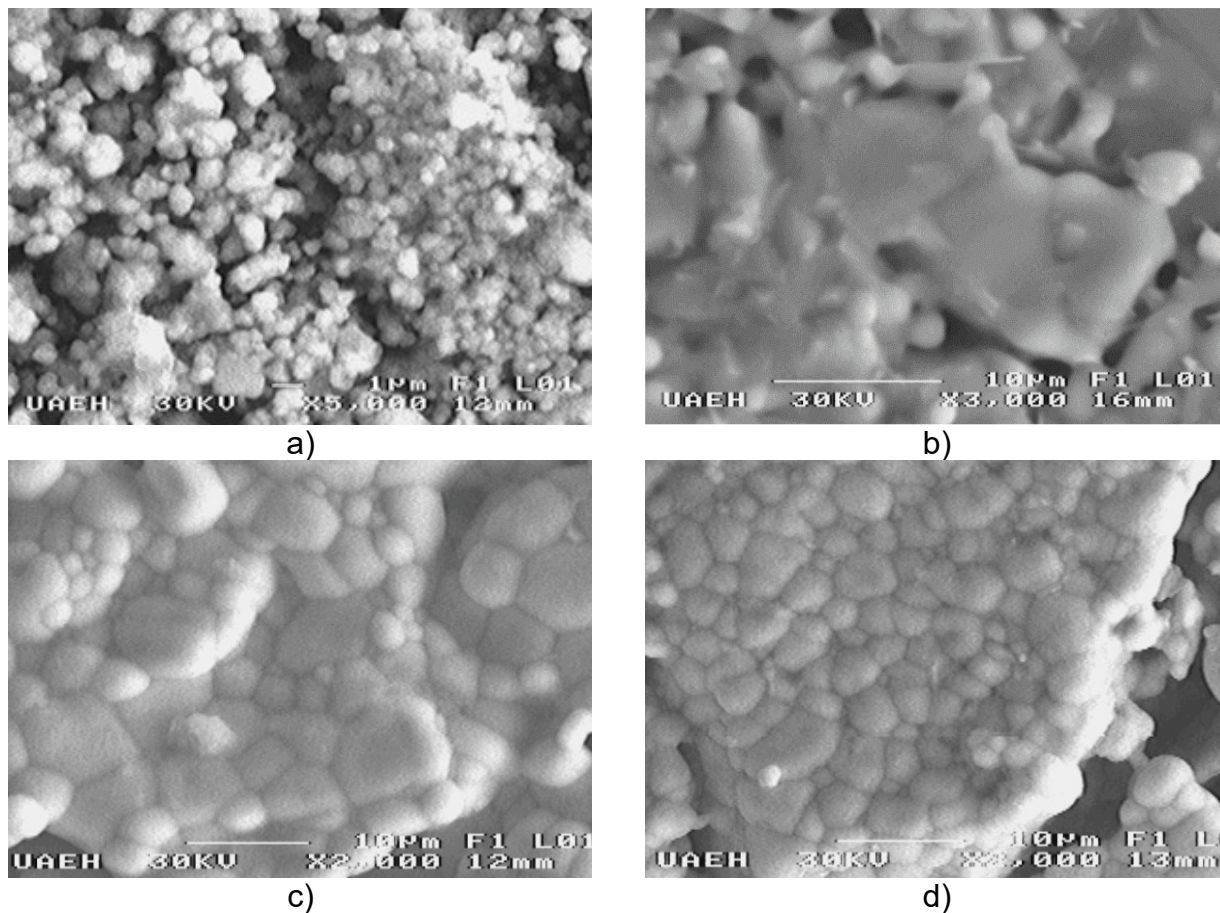


Figura 3. Micrografías obtenidas por MEB de BaTiO_3 dopado con La^{3+} , a)0.01, b)0.025, c)0.05 y d)0.0625.

Mapeos de distribución elemental de los pellets sinterizados a 1200°C

Con el objetivo de determinar la distribución del dopante en los cerámicos sinterizados se realizaron mapeos de distribución elemental para para Lantano (La), Bario (Ba), Titanio (Ti) y Oxígeno (O) respectivamente, en la Figura 4 se observan los resultados de la muestra $x=0.0625$. En las imágenes se puede observar el gradiente de concentración de cada elemento correspondiente, las áreas más brillantes se adjudican a zonas ricas en lantano, bario, titanio y oxígeno, por el contrario, las zonas oscuras corresponden a zonas pobres en los mismos elementos. Puede notarse que para el caso del La^{3+} este se encuentra homogéneamente distribuido en la muestra, es decir no existe algún gradiente de segregación elemental. Las zonas oscuras corresponden a las áreas con porosidad en la muestra. El análisis de estas imágenes se puede concluir que los análisis EDS realizados en la muestra son representativos de la misma ya que en el caso de no haber observado una distribución homogénea pudieron haber sido erróneos sin embargo esto no sucedió.

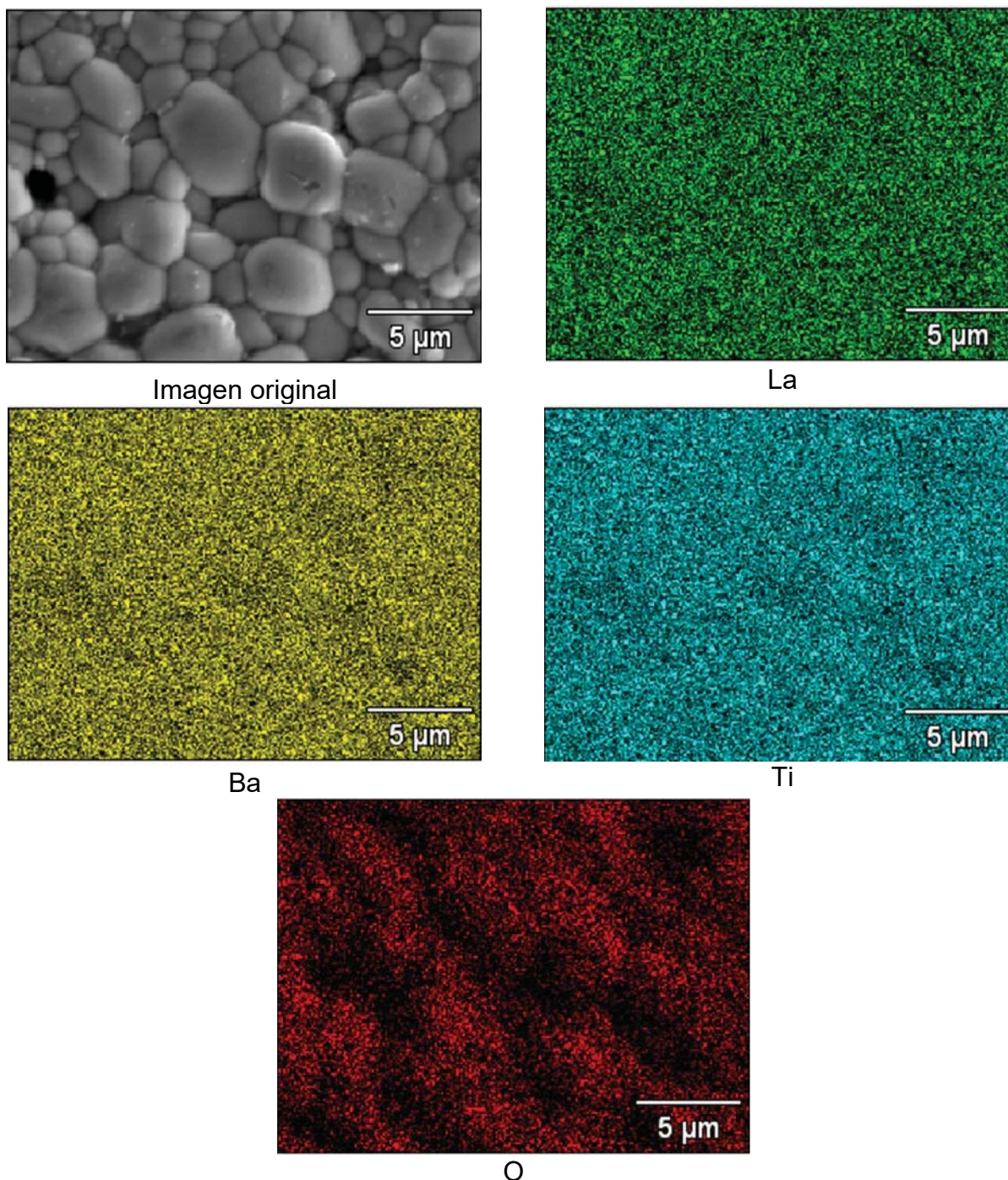


Figura 4. Mapeos de distribución elemental para la muestra $x=0.0625$.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con La^{3+} mediante el método de reacción en estado sólido $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$ desde 0.01 hasta 0.0625% en peso de La^{3+} . Los resultados de DRX mostraron la presencia de BaTiO_3 con estructura cúbica de 0.01 hasta 0.0425, en $x \geq 0.05$ se presentó el límite de solubilidad encontrándose la fase secundaria

$\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$. Conforme se incrementó la cantidad de dopante, se observó la disminución de Ba^{2+} , esto se atribuye a la sustitución de iones de lantano.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. W. Rice. Ceramic fabrication technology, 1er ed., Marcel Dekker, inc. New York, NY (2003) 110-115.
- [2] S. L. Kakani, A. Kakani. Material Science, 1er ed., New Age International Publishers, (2004) 451.
- [3] M. Ohring. Engineering Materials Science, 1er ed., Academic Press, (1995) 598.
- [4] L. Smart, E. A. Moore. Solid State Chemistry, 3er ed., CRC Press, (2005) 387.
- [5] M. E. Lines, A. M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press Oxford, (2001) 1-3.
- [6] J. A. Gonzalo, B. Jiménez. Ferroelectricity: The Fundamentals Collections, Wiley-VCH, (2005) 7-8.
- [7] J. A. Gonzalo. Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications, 2da ed., World Scientific, (2006) 45-46.
- [8] C. B. Carter, M. G. Norton. Ceramics Materials, Science and Engineering, 1er ed., Springer, (2007) 556, 557, 559, 431.
- [9] W. F. Smith, J. Hahsemi. Foundations of Materials Science and Engineering, 3er ed., Mc Graw-Hill, (2005) 559-566, 528.
- [10] A. J. Moulson, J. M. Herbert. Electroceramics, Materials, Properties and Applications, 2nd ed., Chapman and Hall, (2003), 244, 261, 245, 246.
- [11] P. J. Harrop. Dielectrics, 1er ed., London Butterworths, (1972) 85-86.
- [12] M.M. Vijatovic', Ceram. Int. 36 (2010) 1817–1824.
- [13] M. N. Kamalasanan, N. D. Kumar, S. Chandra. J. Appl. Phys. 74 (9), (1993) 5689-5686.
- [14] J. Xu, J. Zhai, X. Yao, J. Xue, Z. Huang. J. Sol-Gel Sci Techn 42 (2007) 209–212.
- [15] A. Jana, T. K. Kundu, S. K. Pradhan, D. Chakravorty. J. Appl. Phys. 97 (2005) 044311.
- [16] J. T. Zeng, K. W. Kwok, H. L. W. Chan. J. Am. Ceram. Soc., 89 [9] (2006) 2828–2832.
- [17] V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papusoi, T. Osaka, M. Okuyama. Journal of Electroceramics 2:3, (1998) 163-169.
- [18] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West. J. Am. Ceram. Soc., 84(3) (2004) 531–538.
- [19] E. R. Vance, J. V. Hanna, J. H. Hadley. Adv. Appl. Ceram. 111, (2012) 94-98.
- [20] A. I. Ali, S. H. Kaytbay. Materials Science and Application, 2, (2011) 716-720.