

## ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE PRODUCTOS SINTERIZADOS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADOS CON Sm<sup>3+</sup>

C. C. Gutierrez-Hernández<sup>1</sup>, M. Pérez-Labra<sup>1,\*</sup>, J. P. Hernández-Lara<sup>1</sup>, F. R. Barrientos-Hernández<sup>1</sup>, M. Reyes-Pérez<sup>1</sup>, J. C. Juárez-Tapia<sup>1</sup>, V. E. Reyes-Cruz<sup>1</sup>, J. L. Martínez-Gómez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca- Tulancingo Km 4.5 Mineral de la Reforma, Codigo postal 42184, Hidalgo México.

\* Autor de correspondencia: miguelabra@hotmail.com

### RESUMEN

La sustitución de elementos de tierras raras por BaTiO<sub>3</sub> es importante, particularmente en la industria de dispositivos electrónicos. Los cationes como el samario (Sm) son altamente solubles en BaTiO<sub>3</sub> y, por tanto, se usan de manera variada para modificar sus propiedades. El BaTiO<sub>3</sub> tiene una estructura tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>) donde el Ba ocupa el sitio A y el Ti el sitio B. Sm se incorpora en el sitio A donde se comporta como donante según la ecuación: Ba<sup>2+</sup> → Sm<sup>3+</sup> + e. En esta investigación, electrocerámicos base BaTiO<sub>3</sub> dopados con Sm<sup>3+</sup> fueron sintetizados utilizando el método común de reacción en estado sólido mediante el mecanismo de compensación electrónica (Ba<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>) con x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 y 0.005 % peso Sm<sup>3+</sup>. Los polvos precursores (BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fueron secados a 200°C por 6 horas y posteriormente las mezclas físicas fueron decarbonatadas a 900°C y sinterizadas a 1450 °C por 8 horas. Los espectros de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para las muestras después del proceso de decarbonatación mostraron la ausencia total de carbonatos en ellas. El análisis estructural por DRX de las muestras después del proceso de sinterización sugiere una fase BaTiO<sub>3</sub> cristalina predominantemente tetragonal. Estos resultados fueron ratificados con los obtenidos por espectroscopia Raman en las bandas a 258 cm<sup>-1</sup>, 305 cm<sup>-1</sup>, 515 y 716 cm<sup>-1</sup>.

**Palabras Clave:** BaTiO<sub>3</sub>, Sm<sup>3+</sup>, Dopaje, Sinterización.

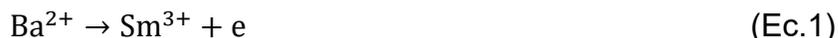
### 1. INTRODUCCIÓN

La sustitución de elementos del grupo de las tierras raras en titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>) ha adquirido mucha importancia, especialmente en la industria de dispositivos electrónicos. Generalmente, este tipo de cerámicos tiene una amplia aplicación en sistemas electromecánicos, sistemas electroópticos, piroeléctricos detectores, actuadores piezoeléctricos y en dispositivos microondas, especialmente en las áreas de telecomunicaciones y sistemas de transmisión [1].

El tamaño iónico es un factor importante en la incorporación de iones de tierras raras en los cerámicos BaTiO<sub>3</sub> [2]. Se ha demostrado [3-6] que los iones trivalentes de tierras raras actúan como donores o aceptores en el sistema BaTiO<sub>3</sub>, comportamiento que depende del tamaño del ion de tierras raras usado. Específicamente, el samario (Sm) es un catión altamente soluble en BaTiO<sub>3</sub>, y es por esta razón que es usado para mejorar las propiedades físicas de este compuesto.

El radio iónico de la tierra rara Sm es de 0.104 nm, mientras que el del Ba y del Ti es de 0.135 y 0.068 nm respectivamente, este valor cercanamente intermedio permite que pueda substituir en ambos sitios, al  $Ba^{2+}$  o al  $Ti^{4+}$  preferentemente más en el sitio  $Ba^{2+}$ . Para el caso de la sinterización en aire los iones Sm ocuparían parcialmente el sitio  $Ti^{4+}$  [7,8].

El  $BaTiO_3$  tiene una estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ ), donde el Ba ocupa el sitio A y el Ti el sitio B. El Sm es incorporado en el sitio A donde se comporta como donante según la ecuación



Adicionalmente, la generación de vacancias de oxígeno también es responsable del comportamiento semiconductor, según la ecuación



La evolución estructural del  $BaTiO_3$  durante el proceso de sinterización es un aspecto de gran importancia para la obtención de elevadas propiedades físicas. La simetría cúbica con condiciones paraeléctricas es estable por encima de 130 °C hasta aproximadamente 1.460°C, en las que aparece la fase hexagonal. Por debajo de 130 °C y hasta 0 °C tiene simetría tetragonal y aparece polarización espontánea, entre 0 °C y -88 °C pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica.

En este trabajo se realizó un análisis estructural de productos sinterizados de  $BaTiO_3$  dopados con la tierra rara Sm con el objetivo de determinar el efecto de este elemento como dopante sobre la estructura final del cerámico. Los cerámicos ( $Ba_{1-x}Sm_xTi_{1-x/4}O_3$ ) con diferentes contenidos de Sm  $0.001 \leq x \leq 0.005$ ; con incrementos = 0.001 % peso de Sm se fabricaron utilizando el método de reacción en estado sólido.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de  $BaTiO_3$  dopadas con  $Sm^{3+}$  fueron preparadas de acuerdo a la ecuación ( $Ba_{1-x}Sm_xTi_{1-x/4}O_3$ ) con  $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$  y  $0.005$  % peso  $Sm^{3+}$  empleando el método de reacción en estado sólido utilizando como precursores  $BaCO_3$  (Sigma-Aldrich, CAS No. 513-77-9, 99.9%),  $TiO_2$  (Sigma-Aldrich, CAS No. 13463-67-7, 99.9%) y  $Sm_2O_3$  (Sigma-Aldrich, CAS No. 278513-25G, 99.9%). Los precursores fueron secados a 200°C en una Mufla LINDBERG por 6 horas y después fueron pesados y molidos por 30 minutos en un mortero de ágata empleando acetona como medio controlante. Posteriormente se colocaron en crisoles de alúmina y fueron decarbonatados a 900°C por 8 horas. Después de este proceso se colocaron en un crisol de platino y fueron sinterizados a 1450°C por 8 horas en una mufla THERMOLYNE modelo 46200 utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La pureza de los productos fue monitoreada por difracción de Rayos X (difractómetro Equinox 2000 Cu  $k_\alpha$ ). Los estudios de morfología de las muestras sinterizadas fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300. Adicionalmente se realizaron estudios Raman para cada muestra usando un espectrofotómetro (Perkin Elmer Spectrum Gx) en el rango de longitud de onda de 0–1200  $cm^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS

### Difracción de Rayos X

La Figura 1 muestra los espectros de difracción de Rayos X para las muestras decarbonatadas a 900°C por 8 horas. Se puede apreciar que los difractogramas muestran los picos característicos para los precursores utilizados  $Sm_2O_3$ ,  $BaCO_3$  y  $TiO_2$  (JCPDS 150813), (JCPDS 451471) y (JCPDS 211272) respectivamente. Puede notarse que el proceso de

decarbonatación no genera cambio de fases o fases nuevas. La decarbonatación [9] es una etapa importante del proceso debido a que implica el desprendimiento de  $\text{CO}_2$  de acuerdo a:

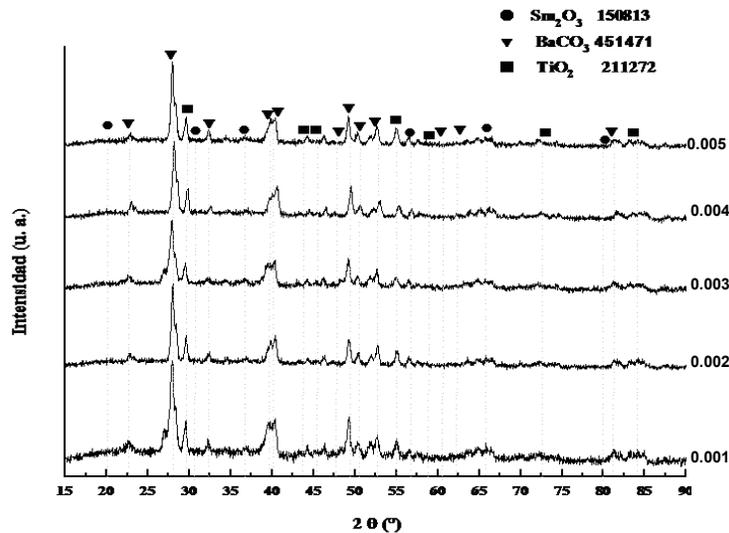


Figura 1. Espectros de Difracción de Rayos X para las muestras decarbonatadas a 900 °C.  $\text{Sm } 0.005 \leq x \leq 0.001$  % peso de Sm.

Con base en los radios iónicos del Sm, (0.104 nm), Ba (0.135nm) y Ti (0.068 nm) el samario puede reemplazar en el sitio  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , preferentemente en el sitio  $\text{Ba}^{2+}$ , por lo que la red cristalina obtenida en el proceso de sinterización no presentará distorsión considerable. La Figura 2 muestra los espectros de difracción obtenidos para las muestras sinterizadas a 1450°C por 8 horas. Puede apreciarse que efectivamente no existe desplazamiento ni corrimiento de picos en ninguna concentración de Sm.

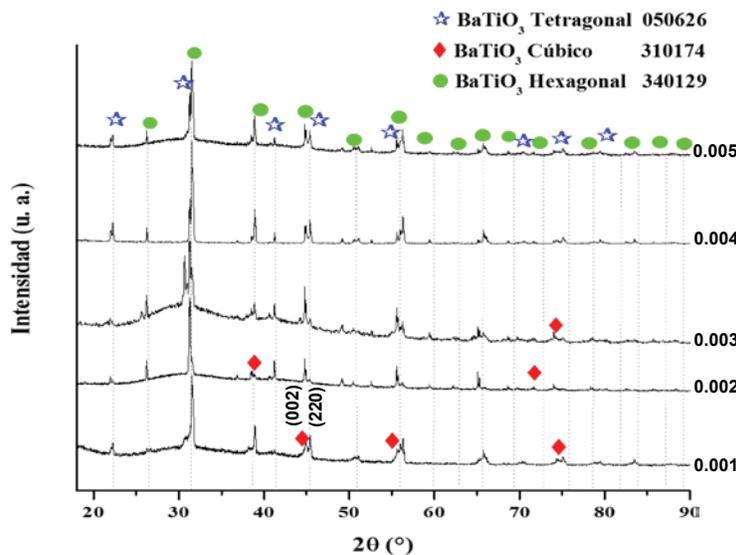


Figura 2. Espectros de Difracción de Rayos X para las muestras sinterizadas a 1450 °C.  $\text{Sm } 0.005 \leq x \leq 0.001$  % peso de Sm.

Puede observarse también que los espectros muestran un doble pico a  $2\theta \approx 45$  (planos (002) (200)) respectivamente, lo que sugiere la presencia de la fase  $\text{BaTiO}_3$  ferroeléctrica tetragonal (JCPDS 050626) para todas las composiciones a temperatura ambiente. M. Ganguly et al., [10], determinaron que efectivamente el samario sustituye preferentemente en el sitio  $\text{Ba}^{2+}$  y la estructura cristalina predominante es tetragonal. Para bajas concentraciones de samario ( $0.003 \geq x \geq 0.001$  % peso de Sm) las muestras exhibieron además una fase  $\text{BaTiO}_3$  con estructura cubica (JCPDS 310174). Es importante notar que además de las estructuras mencionadas las muestras presentaron también una fase  $\text{BaTiO}_3$  con estructura hexagonal (JCPDS 340129) para todas las concentraciones de samario. La Figura 3 muestra de forma gráfica la evolución de tamaño de cristalito para cada composición estimada a partir del ensanchamiento de las deflexiones de difracción, aplicando la ecuación de Scherrer

$$t = \frac{ky}{B \cos \theta} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $t$  = tamaño de grano,  $\gamma$  = longitud de onda,  $B$  = es la línea de ampliación de la mitad de la intensidad máxima (FWHM), en radianes,  $\theta$  = ángulo de Bragg,  $k$  = factor de forma (constante = 1.15). Los tamaños promedio estimados fueron  $\sim 77.4\text{nm}$  para el plano (110) y  $157\text{ nm}$  para el plano (111) respectivamente. La relativa ausencia de tendencia en el gráfico puede ser atribuida que, como se ha mencionado, debido a los radios iónicos del samario y del bario no hay distorsión significativa de red. M. Pérez et al., [11], determinaron y observaron comportamientos similares en el dopaje de cerámicos con base  $\text{BaTiO}_3$  con  $\text{Er}^{3+}$ .

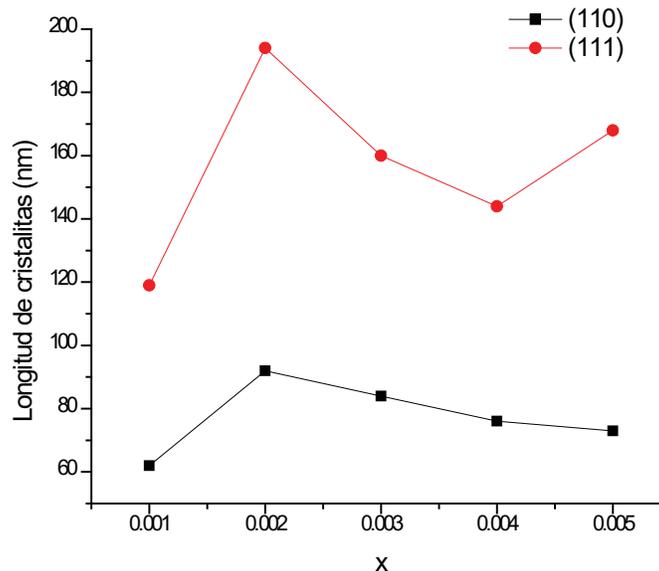


Figura 3. Tamaños de cristalitos obtenidos para polvos sinterizados a  $1450^\circ\text{C}$  durante 8 h para diferentes valores de  $x$ .

### Morfología y microestructura

La Figura 4 muestra imágenes seleccionadas obtenidas por microscopía electrónica de barrido de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$  durante 8 horas en atmósfera de aire, con tasa de calentamiento y enfriamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $x = 0.004$ , a 500 X (a), 1000 X (b), 10000 X (c) y 50000 X (d). Las micrografías consisten en granos redondeados y sub-redondeados con una amplia distribución de tamaño. Lara, et al., (2017) [13], reportaron

estructuras similares para  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Gd}^{3+}$ . Las imágenes obtenidas por MEB de los granos sinterizados muestran que el dopante ( $\text{Sm}^{3+}$ ) no modificó drásticamente la microestructura Figura 4 a), b). La imagen detallada adquirida para la muestra de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  con  $x = 0.004$  (Figura 4 d)) mostró una superficie morfológicamente hexagonal compacta lo que puede corroborar los resultados obtenidos por DRX.

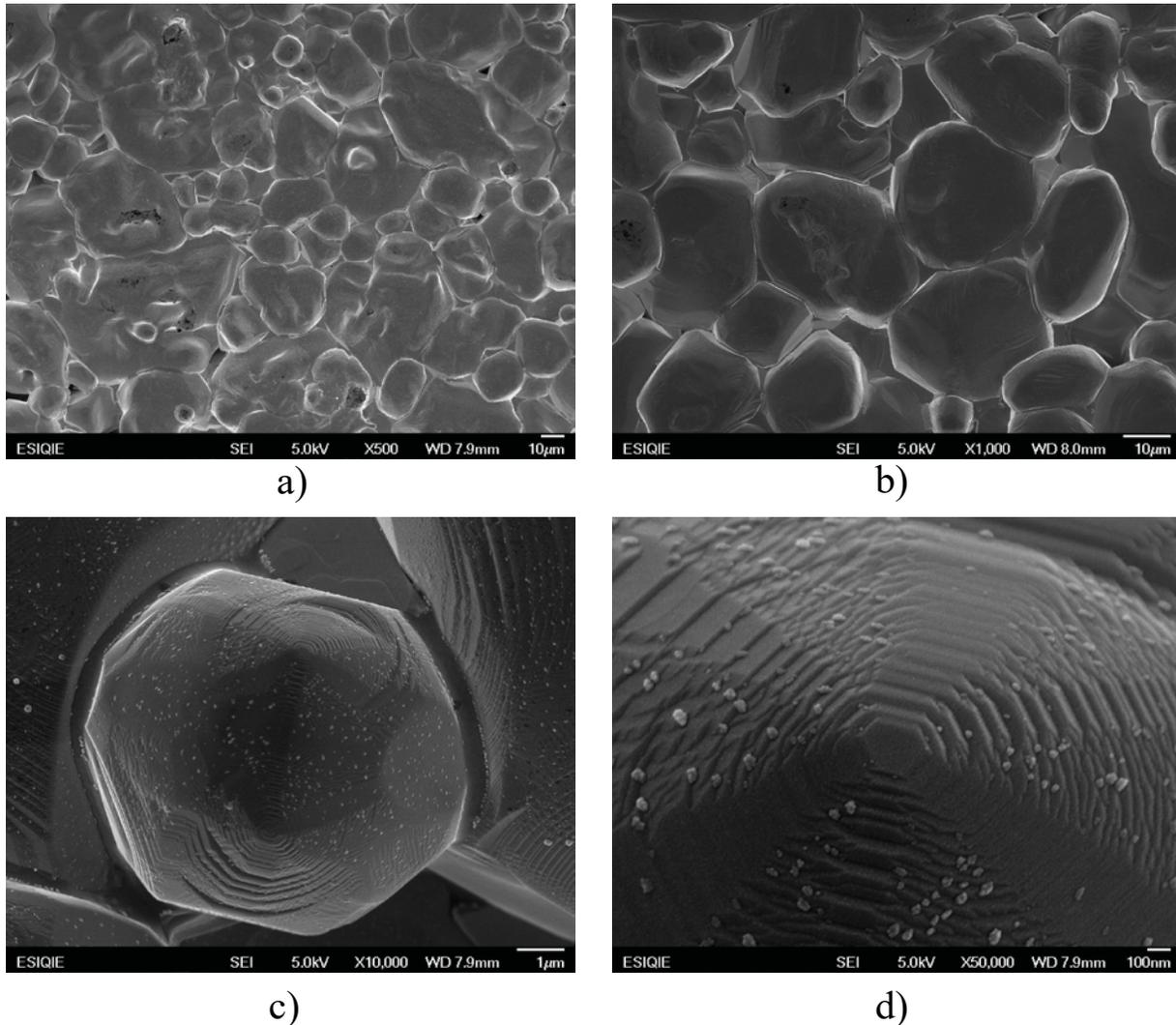


Figura 4. Micrografías obtenidas por MEB de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ . Para  $x = 0.004$ , a 500 X (a), 1000 X (b), 10000 X (c) y 50000 X (d).

### Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para observar modos de vibración, rotación y otros modos de baja frecuencia en un sistema. La Figura 5 muestra los espectros Raman para  $\text{BaTiO}_3$  dopado con varias concentraciones de  $\text{Sm}^{3+}$ . Las gráficas muestran los picos Raman característicos de la fase tetragonal ferroeléctrica del  $\text{BaTiO}_3$  localizados a  $205 \text{ cm}^{-1}$  (E(TO + LO), A1(LO)),  $258 \text{ cm}^{-1}$  (A1(TO)),  $305 \text{ cm}^{-1}$  (B1, E(TO + LO)),  $515 \text{ cm}^{-1}$  (A1(TO), E(TO)) y  $716 \text{ cm}^{-1}$  (A1(LO), E(LO)). [14-16]. Se puede observar el nacimiento y crecimiento del pico en el modo a  $716 \text{ cm}^{-1}$  con un aumento en el contenido de Sm, Se ha reportado que

la intensidad de este modo cambia en una serie de perovskitas complejas como una función de la célula unidad perovskita y con cambios en los radios iónicos [16].

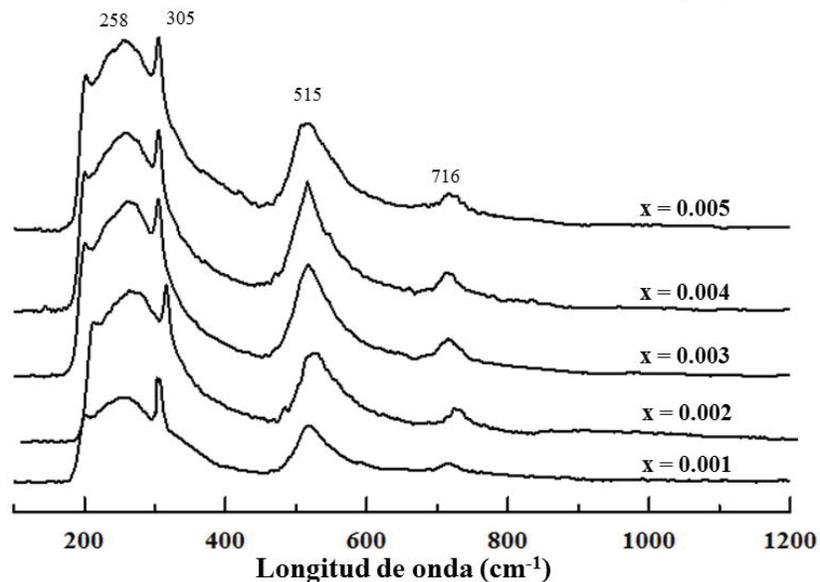


Figure 5. Espectros Raman para polvos sinterizados a 1450°C  $0.001 \leq x \leq 0.005$ .

#### 4. CONCLUSIONES

Electrocerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con  $\text{Sm}^{3+}$  fueron sintetizados utilizando el método común de reacción en estado sólido mediante el mecanismo de compensación electrónica ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ) con  $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$  y  $0.005$  % peso  $\text{Sm}^{3+}$ .

Un doble pico a  $2\theta \approx 45$  indicó la presencia de la fase  $\text{BaTiO}_3$  ferroeléctrica tetragonal (JCPDS 050626). Del mismo modo se observó una mezcla de  $\text{BaTiO}_3$  con estructura cubica (JCPDS 310174) y una fase  $\text{BaTiO}_3$  con estructura hexagonal (JCPDS 340129) para todas las concentraciones de samario. Las morfologías de los productos sinterizados consistieron de granos redondeados y subredondeados con una amplia distribución de tamaño. Los picos Raman localizados a  $205 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}(\text{TO} + \text{LO}), \text{A1}(\text{LO})$ ),  $258 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A1}(\text{TO})$ ),  $305 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{B1}, \text{E}(\text{TO} + \text{LO})$ ),  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A1}(\text{TO}), \text{E}(\text{TO})$ ) y  $716 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A1}(\text{LO}), \text{E}(\text{LO})$ ) indicaron la presencia de la fase predominantemente tetragonal ferroeléctrica del  $\text{BaTiO}_3$ .

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, Chapman-Hall, London (1990).
- [2] H. Sunatori, T. Okamoto, M. Takata, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 111 (2003) 217-222.
- [3] H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1043–1046.
- [4] Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.A. Randall, *Journal of Electroceramics* 7 (2001) 25–34.
- [5] Y. Tsur, A. Hitomi, I. Scrymgeour, et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001) 255–258.
- [6] K. Takada, E. Chang, D. M. Smyth, *Advances in Ceramics* 19 (1987) 147–152
- [7] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1997–2007.

- [8] D.Y. Lu, T. Koda, H. Suzuki, M. Toda, Japanese Journal of Ceramic Society 113 (2005) 721–727.
- [9] F.R. Barrientos, Hernández, I.A. Lira Hernández, C. Gómez Yáñez, A. Arenas Flores, R. Cabrera Sierra, M. Pérez Labra. Journal of Alloys and Compounds. 583. (2014) 587-592.
- [10] M. Ganguly, S.K.Rout, W.S.Woo, C.W.Ahn, I.W.Kim., Physica B 411 (2013) 26–34
- [12] M. Pérez-Labra, F.R. Barrientos-Hernández, J.P. Hernández-Lara, J.A. Romero Serrano, M. Reyes-Pérez, V.E. Reyes Cruz, J.C. Juárez-Tapia, G. Urbano-Reyes. Revista de Metalurgia 54 (3) (2018) 34-41.
- [13] J.P. Hernández Lara, M. Pérez Labra, F.R. Barrientos Hernández, J.A. Romero Serrano, E.O. Ávila Dávila, P. Thangarasu, A. Hernández Ramirez, Mat. Res. 20, (2017) 538-542.
- [14] Ikushima H., Hayakawa S., Natl. Tech. Rept., 13, (1976) 209-216.
- [15] Matsuoka T., Fujimura M., Matsuo Y., Hayakawa S., J. Am. Ceram. Soc., 55, (1972) 108
- [16] Gardiner, D.J., Springer- Velarg, 1989, pp. ISBN 978-0-387-50254-0.