

IV.4-DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE BaTiO₃ DOPADO CON Gd³⁺

J. P. Hernández-Lara^{a*}, M. Pérez-Labra^a, F. R. Barrientos-Hernández^a, J. A. Romero-Serrano^b, E. O. Ávila-Dávila^c, Pandiyan Thangarasu^d, A. Hernández-Ramírez^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH.
juanp_hernandezlara@hotmail.com

^b Departamento de Metalurgia y Materiales, ESQIE-IPN.
romeroipn@hotmail.com

^c Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Pachuca.
avila_davila_erika@hotmail.com

^d Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México
pandiyan@unam.mx

*Autor de correspondencia: juanp_hernandezlara@hotmail.com

RESUMEN

Electrocerámicos base BaTiO₃ dopado con Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) fueron sintetizados mediante reacción en estado sólido con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 , Gd³⁺ (% peso). Las mezclas de los polvos precursores fueron decarbonatadas a 900°C durante 12 horas y posteriormente sinterizadas a 1400°C por 8 horas. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO₃ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los pellets sinterizados fue medida a 1 kHz; estos valores permitieron calcular la permitividad relativa (ϵ) de los electrocerámicos, en la cual se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd³⁺, y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

Palabras Clave: Electrocerámicos, Gd³⁺, Dopaje, Permitividad relativa.

ABSTRACT

BaTiO₃ electroceramics doped with Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) were synthesized using solid state reaction method with $x = 0.001, 0.005, 0.05$ and 0.25 , Gd³⁺ (wt%). The powders precursor mixtures were decarbonated at 900 °C for 12 hours and then sintered at 1400 °C for 8 hours. The results obtained by XRD revealed the predominantly tetragonal BaTiO₃ phase. Capacitance of pellets sintered was measured 1 kHz of frequency; these values allowed to calculate the relative permittivity (ϵ) of electroceramics, in which a decrease of ϵ with increasing Gd³⁺, and a decrease in the Curie temperature (T_c) was observed. The results of SEM-EDS of the sintered material showed a uniform microstructure constituted by acicular range particles.

Keywords: Electroceramics, Gd³⁺, doped, relative permittivity.

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de bario (BaTiO_3) es un material con propiedades ferroeléctricas muy importantes, normalmente se obtiene a través de la mezcla de óxidos puros de TiO_2 y BaCO_3 , obteniéndose partículas grandes y requiriendo altas temperaturas para su síntesis [1].

El BaTiO_3 es un material ferroeléctrico con una distorsión tetragonal característica de la estructura perovskita cúbica y es extremadamente interesante desde el punto de vista del estado sólido, debido a que su estructura es más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido. Entre las propiedades más sobresalientes que presenta el BaTiO_3 se pueden destacar su estabilidad tanto química como mecánica, sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y su fácil sintetizado considerando su uso como cerámica policristalina [2]. La distorsión ferroeléctrica del BaTiO_3 se ve facilitada por el gran tamaño del catión Ba. El origen de su propiedad ferroeléctrica se debe a un desplazamiento de los átomos de Ti y el efecto es muy sensible a las distancias interatómicas (parámetro de red). [3]

Por otro lado, los cerámicos base BaTiO_3 presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando son modificados utilizando aditivos (donores) adecuados. [4]

Los dopantes juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. La incorporación de impurezas isovalentes no tiene algún efecto en la población de defectos; sin embargo, las impurezas anisovalentes (valencia diferente a la de aquellos que reemplaza) requieren de la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad eléctrica. Si el catión de reemplazo tiene valencia menor que el original, podrían liberarse huecos electrónicos, y si el catión de reemplazo tiene una valencia mayor que el catión original, podrían liberarse electrones. La conductividad está, por lo tanto, estrechamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos, tales como vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos. [5-8]

Una cantidad apropiada de dopante en el BaTiO_3 puede mejorar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del sistema. [7, 9, 10]

El dopaje del BaTiO_3 ha sido estudiado por varios autores [10,11] y se ha encontrado, por ejemplo, que el efecto positivo de temperatura de coeficiente de resistividad, (PTCR) en BaTiO_3 dopado con donores (cuando la sustitución se produce en los sitios de Ba) se puede aumentar significativamente por la adición de pequeñas cantidades de dopantes.

Por otra parte, los dopantes pueden influir en la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica (T_c) [16]. Por lo anterior, la investigación de los efectos de los dopantes juega un papel decisivo en la comprensión de la naturaleza y en la optimización de las propiedades de los materiales cerámicos de BaTiO_3 .

El principal objetivo de este trabajo de investigación es evaluar las propiedades eléctricas (permitividad relativa (ϵ)) de materiales cerámicos base BaTiO_3 dopado con Gd^{3+} sintetizados mediante el método de reacción de estado sólido. Así como el efecto de la cantidad de dopante en la temperatura de Curie (T_c).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras de BaTiO_3 dopadas con Gd^{3+} fueron preparadas de acuerdo al mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ utilizando el método de síntesis reacción en estado sólido. La molienda de BaCO_3 (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99,9%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99,9%), y Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, CAS N° 278513- 25G 99,9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control y composiciones de $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 Gd^{3+} (% en peso). Previo a la molienda, los polvos precursores (BaCO_3 , TiO_2 y Gd_2O_3) fueron secados en una Mufla LINDBERG a 200°C antes de ser

pesados en una báscula analítica. Posteriormente la mezcla fue colocada en un crisol de alúmina y fue decarbonatada a 900 °C durante 12 hrs. A continuación, se sinterizó en un crisol de platino a 1400 °C durante 8 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200.

La fabricación de los pellets con los polvos ya sinterizados consistió en colocar aproximadamente 5 grs. en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro el cual fue compactado uniaxialmente en una prensa hidráulica con una presión de 6 psi en frío. Los pellets en verde obtenidos se sinterizaron a 1400°C durante 4 horas para obtener cerámicos densos los cuales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL 6300), Difracción de rayos-X (Equinox 2000) y Gw Instek LCR-816 para los cálculos de propiedades eléctricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Difracción de Rayos X

De los resultados obtenidos de las muestras analizadas por difracción de rayos x se puede observar en la Figura 1 que los espectros exhiben un doble pico a $2\theta \approx 45$, lo cual es indicativo de la existencia de fase tetragonal ferroelectrica (JCPDS 050626) para los difractogramas en las cuatro composiciones de Gd^{3+} ($0.001 \leq x \leq 0.25$).

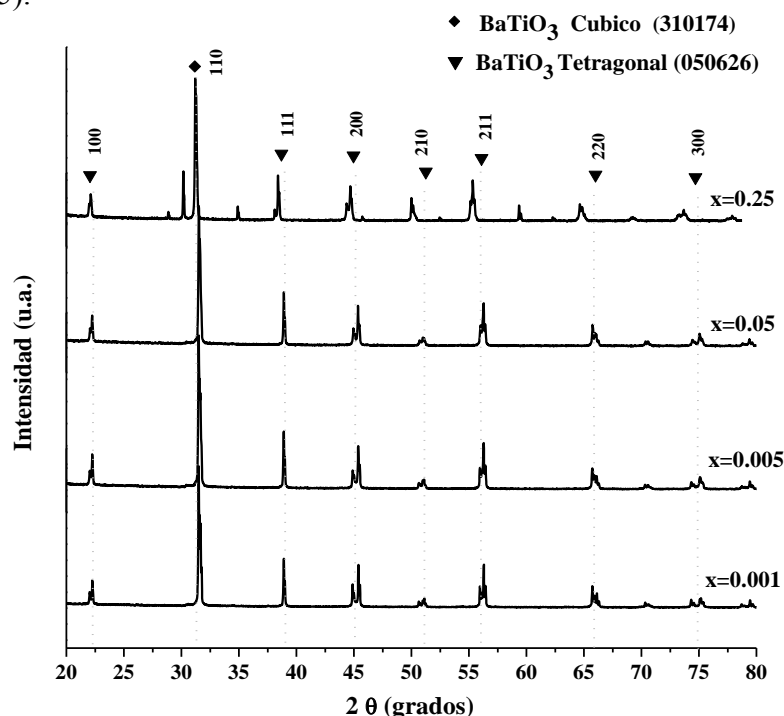


Figura 1. Difractogramas para polvos $Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$ sinterizados a 1400 °C durante 8 horas para diferentes valores de x .

El desplazamiento observado para las reflexiones hacia ángulos menores a $2\theta = 65,7$ y $x \geq 0,25$ puede ser atribuido a la diferencia existente de radios iónicos entre gadolinio y titanio ($r(Gd^{3+}) = 1,02 \text{ \AA}$, $r(Ti^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$) lo que provocaría una expansión de red.

También, puede observarse de la Figura 1 la presencia de una fase secundaria no identificada en el pico $2\theta \approx 32$ cuando el contenido Gd^{3+} fue $x = 0.25$.

3.2 Propiedades Dieléctricas. Capacitancia y Permitividad Eléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa (ϵ) es una medida de la permitividad estática relativa de un material, que se define como la permitividad absoluta dividida por la constante dieléctrica. Calculada como:

$$P = \frac{C \cdot h}{A \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia (faradios), h es el espesor de la muestra (m), A es el área superficial de la muestra (m^2) y ϵ_0 = permitividad en el vacío ($8.854 \times 10^{-12} F/m$).

Entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos se encuentra la dependencia de (ϵ) con campos eléctricos continuos. Esta propiedad es la base del funcionamiento de capacitores y dispositivos sintonizables, utilizados, por citar un ejemplo, en dispositivos para comunicaciones inalámbricas. Tales aplicaciones requieren de materiales que posean bajas pérdidas dieléctricas, alta dependencia de (ϵ) con el campo eléctrico (sintonizabilidad) y una adecuada (ϵ). Estas propiedades han sido reportadas en materiales con estructura cristalina tipo perovskita como es el caso del titanato de bario, $BaTiO_3$. [12-13] Para adecuar las propiedades del BT a los requerimientos de una determinada aplicación, se realizan sustituciones iónicas isovalentes en la posición del Ti^{4+} o del Ba^{2+} [14], en este caso, la utilización de Gd^{3+} . La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose completamente a una temperatura T_C (Temperatura de Curie).

La Figura 2 muestra los valores obtenidos de capacitancia a 1KHz de frecuencia. El valor máximo obtenido corresponde a la composición de $BaTiO_3$ con $x = 0.001 Gd^{3+}$. Se puede observar también que en esta composición presenta un nuevo cambio de pendiente a $151.25^\circ C$, a partir de la cual la capacitancia toma valores decrecientes nuevamente. Este mismo comportamiento lo presentaron las gráficas con $x = 0.005$ y 0.05 a $179.7^\circ C$, y ha sido reportado por otros autores. [15,16]

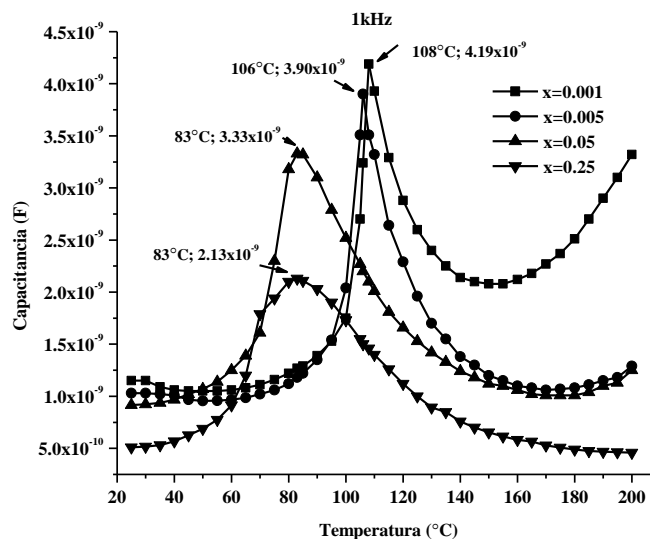


Figura 2. Capacitancia vs temperatura de capacitores preparados de $Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La Figura 3 muestra los resultados de permitividad relativa (ϵ) (constante dieléctrica) obtenida en 1 kHz de frecuencia para las composiciones preparadas en el intervalo de $0.001 \leq x \leq 0.25$. Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04

respectivamente. Estos valores de (ϵ) son altos, lo cual es deseable de acuerdo a lo anteriormente explicado. También son similares a los reportados por Barrientos et al [15] para electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con Nb. Sin embargo, la temperatura de Curie reportada para los compuestos de Nb fue de 90°C .

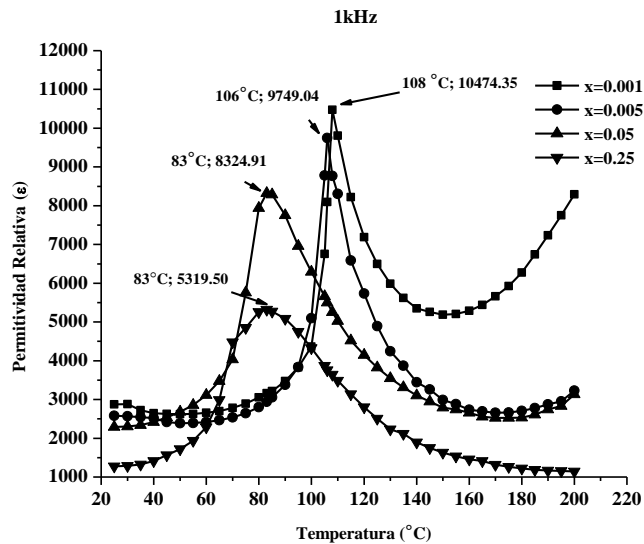


Figura 3. Permittividad relativa vs temperatura de capacitores preparados de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0°C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontanea en la dirección $\langle 100 \rangle$ (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el $4mm$.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por encima de la temperatura T_c la red cristalina posee una estructura cúbica. En esta fase, conocida como fase paraeléctrica, el material no posee polarización espontánea debido a que su configuración iónica es centro-simétrica [13].

La fase ferroeléctrica se caracteriza por un ciclo de histéresis en la dependencia de la polarización P con el campo eléctrico E , mientras que en la fase paraeléctrica la dependencia de la polarización con el campo es reversible. Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que

la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0 °C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontánea en la dirección <100> (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el 4mm

La Figura 4 muestra que las temperaturas de Curie obtenidas para las muestras analizadas en esta investigación mostraron valores menores a 110°C, efecto producido por el contenido de Gd^{3+} en el $BaTiO_3$, que, como puede observarse, a medida que se incrementa la cantidad de dopante disminuye T_c . De esta manera, la temperatura a la que el compuesto experimentará la transición de estructura cristalina de romboédrica a cubica simple será menor que en el compuesto puro, generando polarización espontánea a temperaturas menores que 120°C.

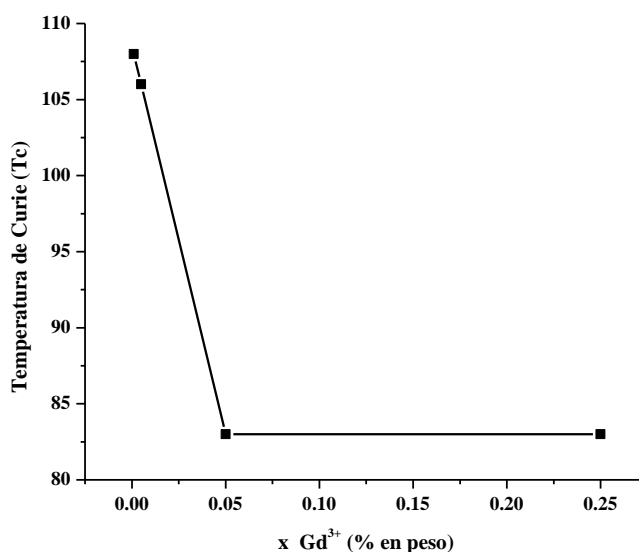


Figura 4. Temperatura de Curie vs Gd^{3+} (%en peso).

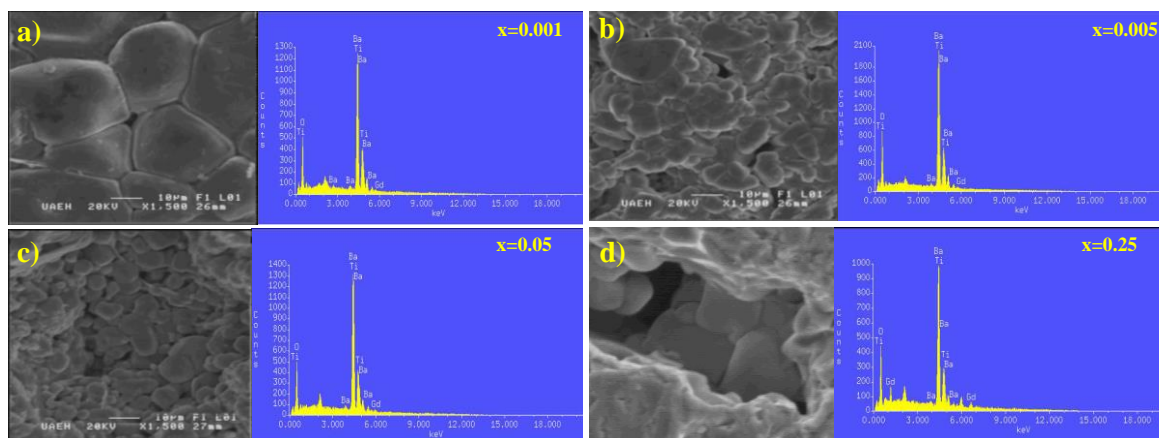


Figura 5. Micrografías MEB-EDS de $BaTiO_3$, dopadas con Gd^{3+} . a) $x = 0.001$, b) $x = 0.005$, c) $x = 0.05$ y d) $x = 0.25$.

3.3 Morfología y Microestructura

La Figura 5 a), b), c) y d) muestra imágenes obtenidas por MEB-EDS de las muestras sintetizadas de $BaTiO_3$ dopadas con Gd^{3+} sinterizadas a 1400 °C para las muestras con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25

respectivamente. La presencia de Gd^{3+} se puede observar en el espectro EDS y se aprecia que no influye drásticamente en la microestructura. Todas las muestras revelan tamaños de grano comparables de alrededor de $10\ \mu m$ (Figura 5 b), c) y d)). Sólo para el caso de $x = 0.001$ (Figura 5 a)), se puede observar el tamaño de grano mayor que $10\ \mu m$. También se puede observar que la microestructura es relativamente homogénea con cantidades de porosidad inter-granular. Lo anterior es acorde a lo reportado por otros autores [15].

CONCLUSIONES

Se determinaron las propiedades eléctricas de electrocerámicas base $BaTiO_3$ dopados con Gd^{3+} ($Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$) sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 , Gd^{3+} (% peso). Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase $BaTiO_3$ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los electrocerámicos sintetizados fue medida a $1\ kHz$ de frecuencia; estos valores permitieron calcular su permitividad relativa (ϵ). Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04 . También se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd^{3+} , y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fernández P. C., Rivera F. E., Rodríguez P. J.: 2008, 75, vol. 156, pp. 223-230.
- [2] Shirane J.: *Ferroelectric Crystals*, Dover Edition, 1993.
- [3] W. D. Kingery: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [4] Brozozowski E., Castro M.S.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 20, pp. 2347-2351.
- [5] D. M. Smyth: *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, 2000.
- [6] L. M. Levinson: *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker Inc, NY, 1988.
- [7] H. Yanagida: *The Chemistry of Ceramics*, John Wiley & Sons, Tokyo, 1996.
- [8] R. C. Buchanan: *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications*, second edition, Urbana Illinois, pp. 47-49. 1998
- [9] M. Kahn: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, vol. 54, pp.455-457.
- [10] H. M. Chan: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 69 (6) pp.507-10.
- [11] J. Nowotny: *Ceramics International*, 1994, vol. 20, pp. 265-75.
- [12] S. Gevorgian: *Ferroelectrics in microwave tunable devices* 2009.
- [13] M. E. Lines, A. M. Glass: *Principles and applications of ferroelectric* Oxford, 2001.
- [14] T. Maiti, *R. G* 91, 1769 (2008).
- [15] F.R. Barrientos Hernández, I. A. Lira Hernández, C. Gómez Yáñez, A. Arenas Flores, R. Cabrera Sierra, M. Pérez Labra: (2014) 583, 587-592.
- [16] J. P. Hernández-Lara, M. Pérez-Labra, F. R. Barrientos-Hernández, J. A. Romero-Serrano, E. O. Ávila-Dávila, Pandiyan Thangarasu, I. Resendiz-Corona: *Synthesis, structural and electrical properties of $BaTiO_3$ doped with Gd^{3+}* . *Mex. J. Mat. Sci. Eng.* 3(2016)7-12.