Evolución Microestructural de Materiales Cerámicos de BaTiO₃ Dopados con Antimonio

E.B.BRZOZOWSKI¹, A.C.CABALLERO², M.S.CASTRO¹, M.VILLEGAS², J.F.FERNÁNDEZ²

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)- Universidad de Mar del Plata - CONICET. Mar del Plata, Argentina.

²Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

Los materiales cerámicos basados en titanato de bario con pequeñas cantidades de antimonio, exhiben interesantes propiedades que hacen posible su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Estas propiedades dependen de la microestructura final del material, que está a su vez condicionada por la concentración de dopante y la vía utilizada para su incorporación. En este trabajo se estudia la evolución microestructural de materiales de BaTiO₃ dopados con Sb en concentraciones entre 0.05 y 0.60 % mol. El dopado se ha realizado por la vía clásica a partir de Sb₂O₃ y mediante el proceso de dopado en superficie a partir de Sb(O(CH₃)₃CH₃)₃. Los materiales sinterizados en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1300 y 1400°C, muestran una microestructura bien diferenciada. Para los materiales dopados en superficie, una concentración equivalente de 0.05 % mol de Sb₂O₃ permite obtener materiales con elevada densidad y microestructura homogénea con tamaño de grano controlado. En el caso del material dopado por la vía clásica se observa crecimiento exagerado de grano.

Palabras claves: titanato de bario, antimonio, crecimiento anormal.

Microstructure development of antimonium doped BaTiO₃ ceramic materials

Ceramic materials based on BaTiO₃ modified with small amounts of antimony show interesting electric properties which make them valuable for electronic industry. These properties depend on the microstructure of the material, which is controlled by both the dopant concentration and the doping process. The aim of the present work is to study the microstructure development of Sb-doped BaTiO₃ materials for concentrations ranging from 0.05 to 0.6 mol%. Doping was carried out following two different methods, the traditional mixing of oxides and surface doping starting from Sb(O(CH₃)₃CH₃)₃. Materials sintered between 1300-1400°C show quite different microstructure. For surface doped materials, a Sb₂O₃ concentration of 0.05 mol % leads to well densified materials with homogeneous fine-grained microstructure. On the other hand, the traditional oxide doped materials show exaggerated grain growth.

Key words: Barium titanate, antimony, abnormal growth.

1. INTRODUCCIÓN

El BaTiO₃ es un material aislante a temperatura ambiente que puede convertirse en un semiconductor tipo n cuando es dopado con pequeñas proporciones (0.1-0.3 % at.) de cationes trivalentes o pentavalentes, como La³⁺, Sb³⁺, Y³⁺ o Nb⁵⁺ (1,2). Sin embargo, cuando la concentración de elementos donores supera el valor indicado, el titanato de bario revierte su comportamiento al de un aislador (3). Este fenómeno ha sido asociado a la posible precipitación de fases no conductoras, a efectos relacionados con tamaños de grano, a la compensación de donores por vacantes catiónicas o a la segregación de dopantes hacia los bordes de grano (3,4). En la literatura, dicho fenómeno se conoce como "anomalía donora" (5), y se sitúa la concentración crítica de donor para el cual el BaTiO₃ es semiconductor alrededor del 0.3% mol de Me₂O_x (6). Algunos autores consideran que esta concentración crítica no depende del tipo de aditivo ni de la vía para su introducción, sino que tiene relación con el número de vacantes de bario que este dopante genera (5). Hanke y Schmelz sugieren que estas vacantes de bario frenan el crecimiento de grano del BaTiO₃ cuando han superado una concentración crítica (4,5). En la literatura se ha propuesto que cuando el tamaño de grano del BaTiO₃ es del orden de 1µm se dificulta la nucleación de dominios de 90°, lo que podría estar relacionado con el retorno del material a un

estado aislante para elevadas concentraciones de dopantes donores (4,5). Sin embargo, recientemente (1) se ha puesto de manifiesto la trascendencia que la distribución del dopante tiene sobre la microestructura final del material, y por lo tanto la importancia de considerar el procesamiento del material a la hora de establecer qué concentración de dopante permite obtener una microestructura determinada. El método de dopado en superficie ha mostrado una gran efectividad en el control de la microestructura del material (7).

El objeto del presente trabajo es estudiar la evolución microestructural de materiales dopados con Sb³⁺ en función de la vía de incorporación de este donor, analizando diferentes concentraciones de dopante y distintas temperaturas de sinterización.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El polvo de titanato de bario utilizado en este trabajo es un producto comercial (Rhône Poulenc S.A) cuyos ensayos de caracterización dieron como resultado un tamaño medio de partícula de 0.84µm, superficie específica de 2.7 m²/g, una relación Ba/Ti=1.000, con Sr<0.05 % en peso como impureza

detectada en mayor proporción. Como precursores del catión dopante se han utilizado dos compuestos diferentes: Sb_2O_3 óxido con 99.99% de pureza y tamaño medio de partícula de $2\mu\text{m}$ y $(\text{Sb}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3)$ (butóxido de antimonio(III), Aldrich), cuya densidad es de $1.225\text{g}/\text{cm}^3$. Se prepararon composiciones con concentraciones de dopante correspondientes a 0.05, 0.15, 0.30, 0.60 mol% de Sb_2O_3 .

La incorporación del antimonio a partir del óxido (denominada vía óxido) se realizó en isopropanol mediante agitación con una turbina de alta velocidad de cizalla (6000rpm). En el caso del material dopado con el precursor $\text{Sb}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3$ (denominada vía butóxido), el polvo de titanato de bario se incorpora a una disolución en isopropanol del butóxido, utilizando el mismo proceso de agitación que en el caso anterior. Tras el secado a 60°C y posterior tamizado del polvo, se obtuvieron los compactos en verde mediante prensado isostático (200 MPa). El tratamiento de sinterización se llevó a cabo a 1300, 1325, 1350, 1375 y 1400°C durante 2 horas y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La densidad de las muestras sinterizadas se determinó a partir del método de inmersión en agua. El estudio de las microestructuras se llevó a cabo observando las superficies pulidas y atacadas térmicamente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta las curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización, para las muestras preparadas según las vías óxido y butóxido. Las muestras dopadas mediante la vía óxido con bajas concentraciones de antimonio (0.05% mol) y sinterizadas a 1300°C , inicialmente presentan un valor bajo de densidad (84.5%), que posteriormente se incrementa con la temperatura de sinterizado. Por otra parte, el sistema dopado con 0.05% de antimonio vía butóxido y sinterizado a 1300°C durante 2 horas, presenta un 94.3% de la densidad teórica y este valor no muestra variaciones significativas en el rango de temperaturas estudiado. Cuando la concentración del dopante aumenta hasta 0.30% mol, se observa el incre-

mento de los valores de densidad en ambos sistemas. Asimismo, se verifica un notable acercamiento entre las curvas de los sistemas formados a partir del butóxido y del óxido. A partir de 1375°C las curvas presentan una disminución en sus respectivos valores de densidad, siendo más importante este efecto en el caso correspondiente al sistema dopado vía óxido.

Por otra parte, se observa que si el nivel de dopado aumenta hasta 0.60% (figura 1), prácticamente no existen diferencias destacables en los valores de densidad de los dos sistemas. Asimismo, la curva de densidad vs. temperatura de sinterizado exhibe un comportamiento aproximadamente constante. Como en el caso anterior, se observa la disminución de la densidad al superar la temperatura de sinterizado de 1375°C . Este fenómeno podría estar relacionado con la aparición de fases secundarias a altas temperaturas.

En base a las curvas de densidad vs. concentración de la figura 2, se comprueba que los dos sistemas exhiben comportamientos diferentes respecto del BaTiO_3 sin dopar. Así, en el caso del sistema dopado con 0.05% mol de óxido de antimonio y sinterizado a 1300°C , el valor de densidad es mucho menor que el correspondiente al titanato de bario puro ($5.53\text{ g}/\text{cm}^3$). Por el contrario, las muestras dopadas vía butóxido con 0.05% mol de dopante presentan un ligero aumento de la densidad respecto de la misma referencia. Para concentraciones de dopante superiores a 0.05%, los valores de densidad aumentan. Con mayor nivel de dopado, se verifica el incremento de los valores de densidad en ambos sistemas, tanto a 1300°C como a 1375°C . A 1300°C , cuando la concentración de aditivo en el sistema dopado por la vía óxido es del 0.30%, la densidad obtenida es del 94% de la teórica ($6.014\text{ g}/\text{cm}^3$). Sin embargo, a la misma temperatura de sinterizado, el sistema butóxido requiere solo 0.05% de dopante para llegar al mismo valor de densidad. De acuerdo con estos resultados, resulta evidente la mayor eficacia del catión dopante cuando se incorpora vía butóxido respecto de su análogo en composición incorporado vía óxido.

En la serie de fotografías de MEB de las figuras 3 y 4 se aprecia la evolución microestructural del BaTiO_3 dopado en función de la concentración de antimonio, para una temperatura de sinterizado de 1300°C . Las fotos a, b y c de la figura 3

Figura 1: Densidad en función de la temperatura de sinterización para muestras dopadas con antimonio vía óxido (símbolos negros) y vía butóxido (símbolos huecos): (●) 0.05 %, (■) 0.30 % y (▲) 0.60 %.

Figura 2: Densidad en función de la concentración de antimonio para muestras dopadas vía óxido (símbolos negros) y vía butóxido (símbolos huecos): (●) 1300°C y (■) 1375°C .

Figura 3: Microfotografías MEB pertenecientes a muestras dopadas vía butóxido y sinterizadas a 1300°C durante 2 horas. a) 0.05%mol b) 0.30%mol c) 0.60 %mol (concentración equivalente de Sb_2O_3).

Figura 4. Microfotografías MEB pertenecientes a muestras dopadas vía óxido y sinterizadas a 1300°C durante 2 horas. a) 0.30%mol b) 0.60%mol de Sb_2O_3 .

Figura 5: Microfotografía MEB perteneciente a una muestra dopada vía butóxido (0.6 mol%) y sinterizada a 1350°C durante 2 horas.

corresponden a muestras dopadas según la vía butóxido, mientras que las fotos a, y b de la figura 4 pertenecen a muestras dopadas mediante la vía óxido. De acuerdo a la figura 3, se registra un efecto de control de crecimiento de grano sobre las muestras dopadas con butóxido. En este caso, para una temperatura de sinterizado de 1300°C se observa una distribución de tamaños uniforme en todo el rango de concentraciones estudiado. Asimismo, se ha verificado que para muestras dopadas según la vía butóxido, a partir de una concentración de 0.15%mol es posible obtener microestructuras cuyos granos no superan 1µm, manteniéndose este valor para mayores concentraciones. Este fenómeno apunta a la existencia de una concentración límite para la cual la cantidad de butóxido agregada es la apropiada para formar un recubrimiento de las partículas de BaTiO₃. La incorporación de 0.15%mol de dopante es suficiente para formar dicho recubrimiento de las partículas de BaTiO₃ y ejercer su efecto moderador del crecimiento de grano en todo el material.

Por otra parte, en las muestras dopadas con 0.30% de antimonio según la vía óxido (figura 4.a) se observan zonas de crecimiento anormal, con granos que superan los 20 µm inmersos en una matriz de granos pequeños. Este mismo fenómeno se presentó en las muestras dopadas con 0.60% Sb₂O₃ y sinterizadas a 1300°C, pronunciándose el crecimiento exagerado de grano en comparación con las muestras dopadas con una menor cantidad de antimonio (figura 4.b).

De acuerdo a los diferentes comportamientos observados en las muestras dopadas, se deduce que el procedimiento aplicado para introducir el dopante en el polvo de BaTiO₃ ejerce un papel fundamental en la efectividad del antimonio como regulador del crecimiento de grano. Así, en las muestras dopadas con butóxido se logra una correcta distribución del dopante en torno de las partículas de BaTiO₃ y de este modo, en el transcurso del tratamiento de sinterización, se origina una microestructura que exhibe control de crecimiento de grano y elevada homogeneidad.

Por el contrario, en el caso de las muestras dopadas vía óxido, al no lograrse una buena distribución del dopante, surge el inconveniente del crecimiento exagerado de grano. La mezcla de óxidos en diferentes proporciones y con diferentes tamaños de partícula da como resultado la aparición de zonas enriquecidas en dopante. Lógicamente, la microestructura evoluciona de distinta manera en estas regiones y en consecuencia, el aspecto microestructural general de la muestra es muy heterogéneo.

En la figura 5 se observa la microfotografía de una de las muestras dopadas y sinterizadas a temperaturas superiores a 1300°C. Tanto para el caso de muestras dopadas vía butóxido como vía óxido, el comportamiento durante el sinterizado responde al descrito para baja temperatura, con la particularidad de que a partir de 1350°C se detecta la formación de una

fase secundaria. Esta segunda fase se presenta con el aspecto de agujas de aproximadamente 30µm de longitud y se ha observado en muestras dopadas con las máximas concentraciones de butóxido a 1350°C (figura 5) y de óxido a la misma temperatura, y en aquellas con bajo contenido de antimonio (0.05%) sinterizadas a mayores temperaturas (1400°C). No se ha encontrado en la literatura información acerca del diagrama de fases del sistema BaTiO₃-Sb₂O₃ que permita identificar la naturaleza de esta fase secundaria. La determinación de la naturaleza y características de dicha fase está siendo objeto de un estudio más específico.

4. CONCLUSIONES

La incorporación de Sb³⁺ en forma de butóxido representa una ruta más eficaz para lograr una buena distribución del dopante en torno de las partículas de BaTiO₃. De este modo, se obtiene una mejor densificación que en el caso de las muestras dopadas con Sb₂O₃. Asimismo, las muestras obtenidas mediante la vía butóxido exhiben microestructuras con distribuciones de tamaños de granos más uniformes que las muestras tratadas según la vía óxido. La existencia de una concentración crítica de donador a partir de la cual se obtiene un control del tamaño de grano depende fuertemente de la distribución del dopante en el material. El proceso de dopado en superficie permite reducir la concentración de dopante necesaria para conseguir dicho control microestructural.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a CICYT MAT97-0694-C02-01, CYTED y CONICET.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. A. C. Caballero, J.F. Fernández, C. Moure, P. Durán, Y.M. Chiang. "Grain Growth Control and Dopant Distribution in ZnO-Doped BaTiO₃." *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** [4] 939-44 (1998).
2. A. C. Caballero, J.F. Fernández, C. Moure, P. Durán. "Titanato de bario cerámico". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **33**, 1, 5-21, (1994).
3. H. Schmelz. "Incorporation of Antimony into Barium Titanate Lattice". *Phys. Stat. Sol.* **31**, 121 (1969).
4. N. Kurata, M. Kuwabara. "Semiconducting-Insulating Transition for Highly Donor Doped Barium Titanate Ceramics". *J.Am.Ceram. Soc.* **76** [6] 1605-1608 (1993).
5. L. Hozer. "Semiconductor Ceramic-Grain Boundary Effects". Ed. Ellis Horwood Series. 136-37. (1994).
6. I. Zajc, M. Drofenic. "Grain Growth and Densification in Donor-Doped BaTiO₃". *Br.Ceram.Trans.J.* **88**, 223-225 (1989).
7. J.F.Fernández, A.C. Caballero, P. Durán, C. Moure. "Improving Sintering Behaviour of BaTiO₃ by Small Doping Additions". *J.Mat.Sci.***31**, 975-981 (1996).