Dielektrične karakteristike Er_2O_3 dopirane BaTiO_3 keramike

MILOŠ D. ĐORĐEVIĆ, Univerzitet u Nišu,

Elektronski fakultet, Niš

MILOŠ B. MARJANOVIĆ, Univerzitet u Nišu,

Elektronski fakultet, Niš

VESNA V. PAUNOVIĆ, Univerzitet u Nišu,

Elektronski fakultet, Niš

Originalni naučni rad

UDC: 666.3.017

DOI: 10.5937/tehnika1504577D

U radu su ispitivane mikrostrukturne i dielektrične karakteristike Er dopirane BaTiO_3 keramike. Koncentracija korišćenog dopanata, Er_2O_3 , u ispitivanim uzorcima kretala se od 0.01 do 1.0 at%. Korišćena je konvencionalna metoda za dobijanje modifikovane BaTiO_3 keramike, sinterovanjem u čvrstoj fazi na temperaturama od 1320°, 1350° i 1380 °C u trajanju od 4h. SEM analiza Er/ BaTiO_3 dopirane keramike pokazala je da je za uzorke dopirane manjom koncentracijom aditiva (0.01 i 0.1at%) karakteristična homogena mikrostruktura sa veličinom zrna od 10 do 25 μm . Za uzorke dopirane većom koncentracijom aditiva (0.5 i 1.0 at%) karakteristična veličina zrna kretala se od 7 do 15 μm . Dielektrične karakteristike merene su u frekventnom intervalu od 20Hz do 1MHz na sobnoj temperaturi. Za uzorke dopirane sa 0.01at% Er i sinterovane na 1380 °C dielektrična konstanta na sobnoj temperature je iznosila $\epsilon_r=947$. Za uzorke dopirane istom koncentracijom Er sinterovane na temperaturi 1320 °C utvrđena je niža vrednost dielektrične konstante ($\epsilon_r=551$). Takođe sa povećanjem temperature sinterovanja dielektrična konstanta uzoraka se povećavala tako da je najviša vrednost izmerena za uzorke sinterovane na 1380 °C. Za sve ispitivane uzorke dopirane Er merena je i specifična električna otpornost i najveća vrednost specifične otpornosti dobijena je za uzorke sinterovane na temperaturi od 1320 °C.

Ključne reči: BaTiO_3 , sinterovanje, mikrostruktura dielektrične karakteristike

1. UVOD

Modifikovana BaTiO_3 keramika dopirana različitim aditivima/dopantima je jedna od najznačajnijih grupa funkcionalnih elektronskih keramičkih materijala koja se zbog svojih izuzetnih električnih, feroelektričnih i piezoelektričnih karakteristika koristi za dobijanje elektronskih komponenata kao što su višeslojni kondenzatori, PTC termistori, piezoelektrični senzori, komponente za konverziju energije, elektrooptičke komponente, ultrazvučni pretvarači, radio i komunikacioni filtri [1, 2].

Da bi se pripremila BaTiO_3 keramika koja ima veliku vrednost relativne dielektrične konstante potrebno je ostvariti optimalnu gustinu, homogenu mikrostrukturu i uniformnu raspodelu dopanata i aditiva [3, 4].

S obzirom na perovskitnu ABO_3 strukturu BaTiO_3

materijala, a u zavisnosti od radijusa jona, joni dopanata se mogu ugraditi na mesta A (Ba^{2+}) ili B (Ti^{4+}) jona, uslovljavajući tako dielektrična ili poluprovodna svojstva keramike. Kako su radijusi jona trovalentnih katjona retkih zemalja (Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) po veličini između jonskih radijusa Ba^{2+} ili Ti^{4+} jona, oni mogu da zauzmu (Ba^{2+}) ili (Ti^{4+}) položaje u perovskitoj strukturi BaTiO_3 [5-7].

Pri niskim koncentracijama Er dolazi do supstitucije Ba^{2+} jona i do formiranja čvrstih rastvora. Pri većim koncentracijama aditiva iznad 1.0 at% može doći do supstitucije Ba^{2+} ili Ti^{4+} jona pri čemu je specifična električna otpornost uzorka veoma visoka, reda veličine $10^8 \Omega\text{m}$. Supstitucija Er^{3+} na mesto Ba^{2+} jona zahteva formiranje negativno naelektrisanih defekata radi očuvanja elektroneutralnosti [8].

U ovom radu ispitivan je uticaj koncentracije aditiva i temperature sinterovanja na mikrostrukturna i dielektrična svojstva Er dopirane BaTiO_3 keramike. Mikrostrukturne karakteristike ispitivane su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), a dielektrična konstanta i specifična otpornost uzoraka određivane su u frekventnom intervalu od 20 Hz do 1 MHz.

Adresa autora: Miloš Đorđević, Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Niš, Aleksandra Medvedeva 14

Rad primljen: 11.03.2015.

Rad prihvaćen: 01.07.2015.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu proučavana je BaTiO_3 keramika dopirana sa 0.01, 0.1, 0.5 i 1.0 at% Er_2O_3 . Uzorci su pripremljeni konvencionalnom metodom sinterovanja u čvrstoj fazi polazeći od čistih oksidnih prahova BaTiO_3 (Rhone Poulenc $\text{Ba}/\text{Ti}=0.996\pm0.004$) i Er_2O_3 (Fluka chemika). Prahovi su mešani u izopropil alkoholu, sušeni i presovani u diskove prečnika 10 mm i 2 mm debljine, pri pritisku od 120 MPa. Presovani uzorci su sinterovani u atmosferi vazduha na temperaturi 1320°, 1350° i 1380 °C u trajanju od četiri sata. Mikrostruktura ispitivanja i kompozicioni sastav keramike analizirani su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa SEM JEOL-5300 koji je opremljen i energijsko disperzivnim spektrometrom (EDS). Pre merenja dielektričnih karakteristika na uzorke je naneta srebrna pasta. Dielektrične karakteristike uzoraka su izračunate na osnovu merenja kapacitivnosti u frekventnom opsegu od 20 Hz do 1 MHz pomoću LCR-metra Agilent 4284A.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Mikrostruktura ispitivanja

Relativna gustina Erbium dopirane keramike kretala se od 83 do 88 % od teorijske gustine (TG). Gustina uzoraka se povećavala sa povećanjem temperature sinterovanja i opadala sa povećanjem koncentracije aditiva tako da je najveća gustina izmerena za uzorke dopirane sa 0.01 at% aditiva i sinterovane na 1380°C. Uzorke BaTiO_3 keramike dopirane Er_2O_3 karakterišu poligonalna zrna. Za manje koncentracije Er (0.01 at% Er) karakterističan je abnormalni rast zrna i veličina zrna koja se kretala od 10 do 25 μm (Slika 1a i 1c). Sa povećanjem koncentracije dopanata dolazi do smanjenja srednje veličine zrna (slika 1b i 1d) i ona se za uzorke dopirane sa 1.0 at% aditiva i sinterovane na 1380 °C kretala od 7 do 15 μm .

Slika 1 - SEM mikrostruktura Er dopirane BaTiO_3 keramike a) 0.01 i b) 1.0at% Er, $T_{\text{sin}}=1320^\circ\text{C}$ i c) 0.01 i d) 1.0at% Er, $T_{\text{sin}}=1380^\circ\text{C}$

Slika 2 - EDS spektar 1.0 at % Er dopirane BaTiO_3 keramike

EDS analiza uzoraka dopiranih manjom koncentracijom aditiva (0.01 i 0.1 at% Er) uzeta sa različitih oblasti jednog uzorka, pokazala je uniformnu raspodelu Er. Kod uzoraka dopiranih većom koncentracijom aditiva (1.0 at% Er) došlo je do nagomilavanja Er u oblasti između zrna i EDS analiza pokazala je postojanje oblasti bogatih Er (slika 2). Potrebno je napomenuti da EDS analiza ne može detektovati koncentracije elemenata manje od 1.0 at% izuzev kada dolazi do nehomogene distribucije ili segregacije aditiva.

3.2. Električne karakteristike

Uticaj aditiva i mikrostrukture na dielektričnu konstantu dopirane BaTiO_3 keramike proučavan je prateći promene dielektrične konstante sa frekvencijom (slika 3).

Slika 3 - Dielektrična konstanta dopirane BaTiO_3 keramike u funkciji frekvencije za $T_{\text{sin}}=1320^\circ\text{C}$

Karakteristično za dielektričnu konstantu ispitivanih uzoraka je da opada sa povećanjem koncentracije dopanata. Najviše vrednosti ϵ_r izmerene su za najnižu koncentraciju aditiva od 0.01 at%. Takođe, dielektrična konstanta opada sa povećanjem frekvencije i nakon viših početnih vrednosti na nižim frekvencijama, opada i postiže skoro konstantnu vrednost za frekvencije iznad 20 kHz.

Na slici 3. prikazana je dielektrična konstanta za uzorke sinterovane na temperaturi od 1320 °C. Najviše

vrednost ($\epsilon_r=547$) izmerena je za uzorke dopirane sa 0.01 at%, a najnižu vrednost ($\epsilon_r=374$) za uzorke dopirane sa 1.0 at% Er.

Slika 4 - Dielektrična konstanta 0.01 at% Er dopirane BaTiO_3 keramike u funkciji frekvencije za različite temperature sinterovanja

Takođe, dielektrična konstanta ispitivanih uzoraka raste sa povećanjem temperature sinterovanja (slika 4). Kod uzoraka dopiranih sa 0.01 at% Er dielektrična konstanta je najviša za uzorke sinterovane na 1380 °C ($\epsilon_r=956$), a najmanja ($\epsilon_r=551$) za uzorke sinterovane na temperaturi od 1320 °C. Ovakve vrednosti dielektrične konstante su u saglasnosti sa gustinom ispitivane keramike jer je za keramiku sa najvećom gustinom izmerena i najviša vrednost dielektrične konstante.

Proučavana je i promena specifične električne otpornosti kao i promena dielektrične konstante sa promenom frekvencije. Uočeno je da nakon viših početnih vrednosti na niskoj frekvenciji, specifična električna otpornost opada sa povećanjem frekvencije i postaje skoro konstantna na frekvencijama višim od 500 kHz. Sa povećanjem temperature sinterovanja specifična električna otpornost opada tako da su najviše vrednosti izmerene kod keramike sinterovane na 1320 °C (slika 5).

Slika 5 - Specifična otpornost 0.01 at % Er dopirane BaTiO_3 keramike u funkciji frekvencije za različite temperature sinterovanja

Vrednosti specifične električne otpornosti kreću se od $10^4 \Omega\text{m}$ do $10^6 \Omega\text{m}$. Smatra se da je jonski kompenzacioni mehanizam dominantan kod Er/BaTiO_3 dopiranih uzoraka i zbog nemogućnosti pokretljivosti katjonskih vakancija na sobnoj temperaturi i niskim frekvencijama dopirani uzorci su izolatori. Takođe, kod uzoraka sa sitnozrnim mikrostrukturom (uzorci sa većom koncentracijom aditiva) izolaciona svojstva granice zrna su uporediva sa veličinom zrna pa je i otpornost kod njih veća.

Slika 6 - Specifična otpornost dopirane BaTiO_3 keramike u funkciji frekvencije za različite koncentracije Er ($T_{\text{sin}}=1380^\circ\text{C}$)

Promena specifične otpornosti kod merenih uzoraka različitih koncentracija (od 0.01 at% do 1.0 at% Er) sinterovanih na istoj temperaturi ($T_{\text{sin}}=1380^\circ\text{C}$), prikazana je na slici 6.

Utvrđeno je da najveću vrednost specifične otpornosti ima uzorak sa koncentracijom aditiva od 0.1 at%, ($\rho=10^6 \Omega\text{m}$) dok najnižu vrednost ima uzorak sa koncentracijom aditiva od 0.01 at%.

Takođe merene su vrednosti otpornosti (realnog dela impedanse) i reaktanse (imaginarnog dela impedanse). Na osnovu merenih rezultata konstruisana je zavisnost imaginarnog dela impedanse u odnosu na realni delo (slika 7). Merena AC karakteristika impedanse u kompleksnoj ravni za sve ispitivane uzorke omogućava određivanje parametara ekvivalentnog kola [9] što će biti cilj daljeg istraživanja i rada.

Slika 7 - Zavisnost reaktanse u odnosu na otpornost

4. ZAKLJUČAK

U radu su prikazana rezultati ispitivanja mikrostrukturnih i dielektričnih karakteristika Er_2O_3 dopirane BaTiO_3 keramike. Pri manjim koncentracijama aditiva ovu keramiku karakteriše abnormalni rast zrna i veličina zrna koja se kretala od 10 do 25 μm za manje koncentracije aditiva (0.01 at% Er). Za više koncentracije aditiva (0.5 at% Er) veličina zrna kretala se od 7 do 15 μm . Najveću dielektričnu konstantu na sobnoj temperaturi i najveću promenu dielektrične konstante sa frekvencijom pokazuju uzorci sa najmanjom koncentracijom aditiva. Dielektrična konstanta 0.01 at% Er dopirane BaTiO_3 keramike sinterovane na 1380 °C iznosi $\epsilon_r=956$.

Specifična električna otpornost opada sa povećanjem temperature sinterovanja tako da je najveća specifična otpornost izmerena za uzorke sinterovane na 1320°C. Najveću promenu specifične električne otpornosti sa sa frekvencijom pokazuju mereni uzorci sa najmanjom koncentracijom aditiva (0.01 at% Er). Kod uzoraka sinterovanih na 1380 °C najveću vrednost specifične otpornosti ima uzorak sa koncentracijom aditiva od 0.1 at% Er.

5. ZAHVALNOST

Istraživanja su deo projekata TR-33035 i OI172057. Autori se zahvaljuju finansijskoj podršci Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Pithan C, Hennings D, Waser R, International Journal of Applied Ceramic Technology 2 1, p.1–14, 2005.
- [2] Kuo D. H, Wang C. H, Tsai W. P, Ceramics International 32 , p.1-5, 2006.
- [3] Makovec D, Samardžija Z, Drofenik M, J. Am. Ceram. Soc. 87 [7], p.1324-1329, 2004.
- [4] Paunovic V, Zivkovic Lj, Mitic V, Science of sintering 42 p.69-79, 2010.
- [5] Kishi H, Kohzu N, Sugino J, Ohsato H, Iguchi Y, Okuda T, J. E. Ceram. Soc. 19, p.1043-1046, 1999.
- [6] Park K. J, Kim C. H., Yoon Y. J, Song S. M, Kim Y. T, Hur K. H, J. E. Ceram. Soc. 29, 1735-1741, 2009.
- [7] Mitic V, Nikolic Z, Pavlovic V, Paunovic V, Miljkovic M, Jordovic B, Zivkovic Lj, J. Am. Ceram. Soc. 93 [1], p.132-137, 2010.
- [8] Kishi V, Kohzu V, Iguchi V, Sugino V, Kato V, Ohasato H, Okuda T, J. E. Ceram. Soc. 21 p.1643-1647, 2001.
- [9] Mančić D, Paunović V, Primena impedansne spektroskopije za električnu karakterizaciju La dopirane BaTiO_3 keramike, Elektronski fakultet, Niš, 2012, p. 47.

SUMMARY

DIELECTRIC PROPERTIES OF Er_2O_3 DOPED BaTiO_3 CERAMICS

In this paper, the microstructure and dielectric properties of Er-doped BaTiO_3 ceramics were investigated. The concentrations of dopant, Er_2O_3 , in the tested samples were ranged from 0.01 to 1.0at% Er. Conventional solid state reaction was used to obtain modified BaTiO_3 ceramics. The samples were sintered at temperatures of 1320°, 1350° and 1380 °C for 4 hours. SEM analysis of Er/ BaTiO_3 doped ceramic showed, that samples doped with a smaller concentration of additive (0.01 and 0.1 at%) characterized a homogeneous microstructure with a grain size from 10 to 25 μm . For samples doped with a larger concentration of additives (0.5 and 1.0 at%) characteristic grain size ranged from 7 to 15 μm . Dielectric properties were measured in the frequency range of 20 Hz to 1 MHz at room temperature. Sample doped with Er 0.01 at%, and sintered at 1380 °C is characterized with a relatively high value of dielectric constant ($\epsilon_r=947$) at room temperature. For samples doped with the same concentration of Er and sintered at 1320 °C temperature characteristic is a lower value of the dielectric constant ($\epsilon_r=551$). With the increase of sintering temperature, the dielectric constant of the samples increased, and the highest value were measured for samples sintered at 1380 °C. Also, for all investigated samples were measured resistivity and the highest values of electrical resistivity was obtained for samples sintered at temperatures of 1320 °C.

Key words: *BaTiO₃, sintering, microstructure, dielectric characteristics*