

ELABORACION Y CARACTERIZACION DIELECTRICA DE $Ti_{1-x}Sb_xO_2$

O. Alvarez-Fregoso, J.A. Chávez Carvayar* and M. Díaz Hernández.

*Inst. de Inv. en Materiales, *Fac. de Ciencias, UNAM.
Cd. Universitaria, Apdo. Postal 70-360, México 20, D.F.
Coyoacán, C.P. 04510, México.*

El comportamiento dieléctrico de cerámicas de $Ti_{1-x}Sb_xO_2$ se ha estudiado por medio de la técnica de impedancia compleja. La caracterización se llevó a cabo en función de la frecuencia (5 Hz–13 MHz), temperatura (~ 200 – 800°C) y concentración de antimonio ($0 < x \leq 0.20$). Los resultados indican una impedancia controlada por las fronteras de grano con una energía de activación en el intervalo $0.73 - 1.56 \text{ eV}$ y valores de la constante dieléctrica en el intervalo $1.2 \times 10^2 - 3.4 \times 10^3$, que dependen de la concentración de Sb.

INTRODUCCION

Durante los últimos años, los materiales cerámicos han adquirido gran importancia como elementos indispensables para dispositivos electrónicos. Sus aplicaciones se basan en las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y semiconductoras, tales como: resonadores y filtros para telecomunicaciones, generadores de alto voltaje para focos de centelleo, capacitores cerámicos en miniatura para diversos dispositivos electrónicos; detectores de infrarrojo y cerámicas ferroeléctricas transparentes para procesamiento de imágenes, etc. [1–4]. Su fabricación por procesos cerámicos es barata, el producto final es resistente a la temperatura, la humedad y sus propiedades eléctricas son estables. Las cerámicas pueden prepararse por reacción de polvos en composición amplia y, en solución sólida, se puede obtener un intervalo de composición casi continuo de propiedades de las cuales se puede escoger la combinación composición-propiedades óptima para una aplicación particular [5].

En este trabajo se reporta el proceso de elaboración de cerámicas de $Ti_{1-x}Sb_xO_2$ en solución sólida y su caracterización dieléctrica por medio de la espectroscopía de impedancia compleja.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las cerámicas se elaboraron por la técnica de polvos al mezclar TiO_2 (Baker 99.2%) con Sb_2O_3 (Baker 99.7%)

y hornear en aire en un crisol de platino a las temperaturas: 600°C por 3 h, 750°C por 8 h, 900°C por 24 h y 1200°C por 72 h. Después de cada horneado, las muestras fueron molidas en mortero al grado de polvo fino y prensadas en forma de pastillas para minimizar las fluctuaciones de composición debidas a la reacción de los compuestos a altas temperaturas.

Las cerámicas se prepararon en forma de pastillas con un diámetro $\sim 6.5 \text{ mm}$ y un grosor de 1.5 mm . Fueron sinterizadas en aire a una temperatura de 1000°C por 8 h. Los electrodos se elaboraron por medio de pintura de platino y lámina de oro sobre las superficies de las pastillas.

La estructura cristalina se analizó por medio de los patrones de difracción de rayos-X (radiación de $\text{CuK}\alpha$) y la composición de antimonio por medio de análisis de microsonda usando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las mediciones de impedancia se efectuaron isotérmicamente en el intervalo de ~ 200 – 800°C en aire, usando un analizador de impedancias HP 4192A controlado por una microcomputadora HP 85, en el intervalo de frecuencias de 5 a $13 \times 10^6 \text{ Hz}$, con un voltaje aplicado de $1 V_{pp}$; un horno tubular con control automático de temperatura y una celda de caracterización con electrodos de platino y termopares de Pt:Pt 10% Rh. Para cada temperatura de medición se tuvo una desviación no mayor a 3°C .

RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura cristalina de cada muestra se analizó por rayos-X, usando polvo de KCl como patrón interno. La Fig. 1 muestra los patrones de difracción para las diferentes muestras y en la Tabla I se indican los valores de los parámetros de red correspondientes, determinados por medio de las difracciones (2,2,0) y (0,0,2) del material con respecto a la difracción (4,0,0) del patrón interno. Por este método el error en los parámetros de red es del orden de $\pm 0.0001 \text{ \AA}$. Las cerámicas son soluciones sólidas tipo rutilo para $0 < x < 0.20$ y la muestra con $x = 0.20$ es un material compuesto (composite) tipo rutilo, indicando que el límite de solubilidad ha sido alcanzado.

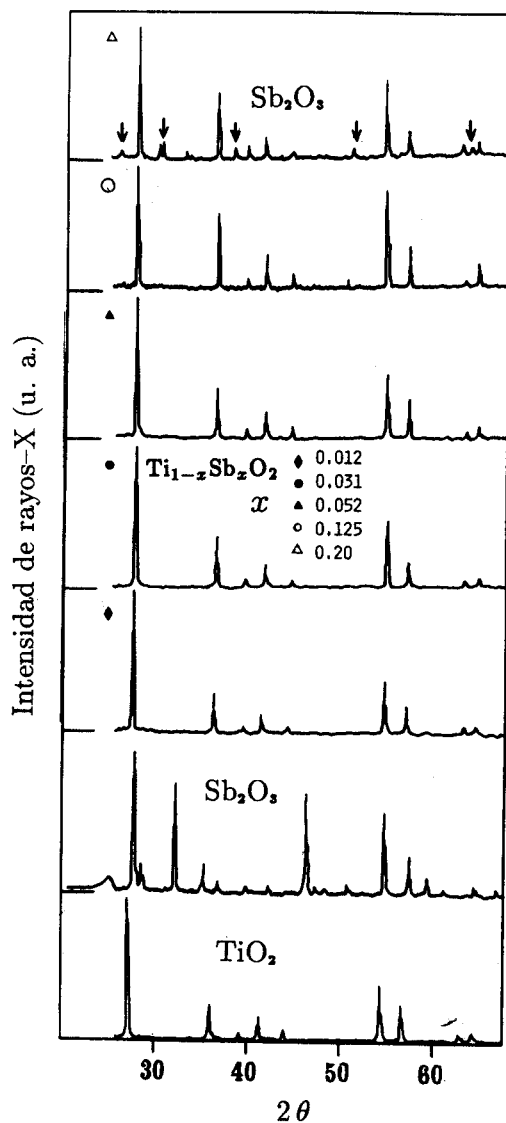


Fig. 1 Patrones de difracción de rayos-X.

Tabla I

Composición, parámetros de red y constante dieléctrica

x (Sb %)	a (Å)	c (Å)	ϵ_r
0	4.5933	2.9592	~ 80
1.2	4.5945	2.9616	3375
3.1	4.5956	2.9618	1120
5.2	4.5962	2.9622	213
12.5	4.5965	2.9634	148
≥ 20	4.5939	2.9610	115

En la Fig. 2 se muestra un espectro típico de composición (13 %) determinado en un sistema SEM usando una microsonda EG&G modelo 5 000-30 KeV acoplada. Los resultados indican que las muestras con $0 < x < 0.20$ de antimonio son homogéneas (se analizaron 10 zonas diferentes en cada muestra). Los valores de Sb reportados son los promedios de las 10 mediciones. Esta técnica no nos permite determinar si en las fronteras de grano hay una cierta acumulación o segregación del antimonio. La cerámica con $\text{Sb} \geq 0.20$ es inhomogénea debido a que el valor de Sb depende de la zona analizada, lo cual corrobora los resultados de rayos-X, indicando que es un material compuesto y no una solución sólida.

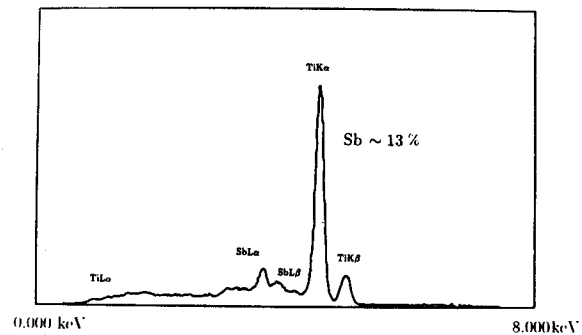


Fig. 2 Composición por microsonda SEM.

El comportamiento dieléctrico de las cerámicas se analizó por medio de un modelo de mallas RC en paralelo, conectadas en serie [6]. En estas condiciones la impedancia compleja está dada por:

$$Z = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} - i \frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2}, \quad (1)$$

para la malla en paralelo $(RC)_g$, que representa el comportamiento de los granos en las cerámicas policristalinas. Esta impedancia describe un semicírculo en el plano complejo cuyo máximo satisface la relación:

$$\omega R_g C_g = 2\pi f R_g C_g = 1, \quad (2)$$

donde el valor de R_g se obtiene de la intersección del semicírculo con el eje Z' . El cálculo de C_g se determina a partir del máximo de la curva y del valor de la frecuencia. La impedancia debida a las fronteras de grano es similar a la ecuación (1) pero con los subíndices correspondientes $(RC)_b$.

En la Fig. 3 se muestra una curva típica de impedancia compleja que desglosa claramente la impedancia de las barreras intercrystalinas y de los granos. Las intersecciones con Z_r proporcionan los valores de las resistencias del grano (R_g) y la de las barreras (R_b) de las cuales se determinan sus conductividades. En la Fig. 4 se ilustra el comportamiento de la conductividad de los granos como función de la temperatura [6]. Las curvas de Arrhenius muestran un mecanismo de conductividad activado, cuya energía de activación varía con la composición de antimonio, entre 0.73 y 1.56 eV como se indica en la Fig. 5. De los valores del factor A (véase Fig. 5), se puede inferir que el antimonio no entra en la estructura cristalina únicamente como envenenante, sino que es un material cerámico diferente, ya que si fuera el mismo material con diferentes dosis de envenenante de Sb, todos los valores de A deberían ser iguales, lo que claramente no ocurre.

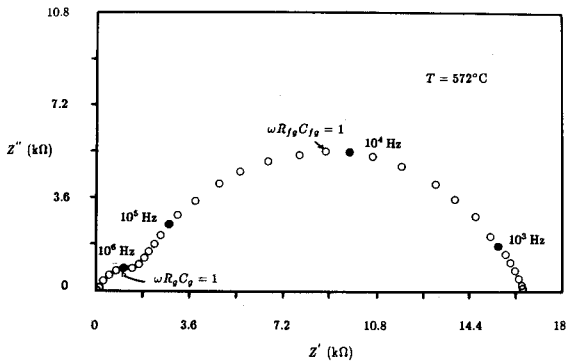


Fig. 3 Curva típica de impedancia compleja.

A partir del máximo del semicírculo correspondiente a los granos, se obtuvo el valor de la constante dieléctrica, ya que $\epsilon' = C_g/C_0$, donde $C_0 = \epsilon_0 A/d$, A es el área de la muestra, d es la distancia entre los electrodos (grosor = d) y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. En la Tabla I se indican los valores de ϵ' para las diferentes composiciones. Es evidente que al incrementar el contenido de Sb en la muestra, el valor de ϵ' tiende al valor nominal del rutilo (~ 80) indicando que las soluciones sólidas (tipo titanato de antimonio) únicamente existen para concentraciones del orden de 1 al 4 por ciento de antimonio. Por otro lado, no se observó

ninguna transición ferroeléctrica.

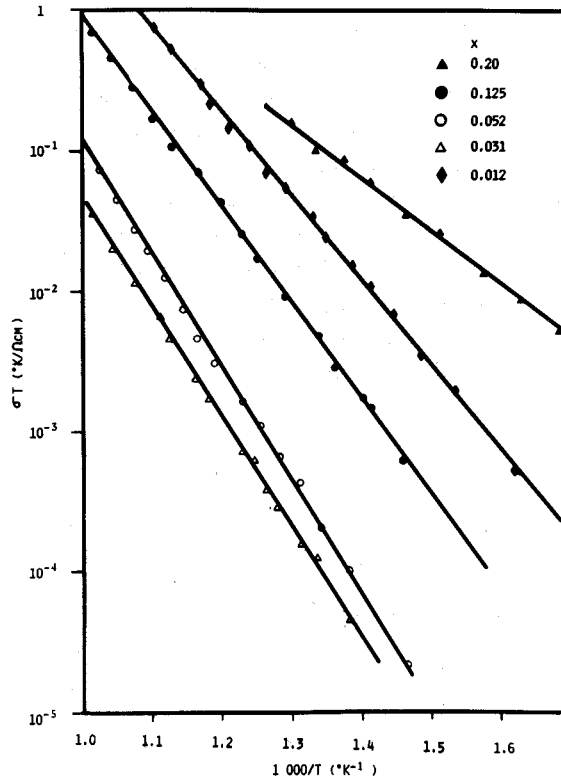


Fig. 4 Conductividad como función de la temperatura.

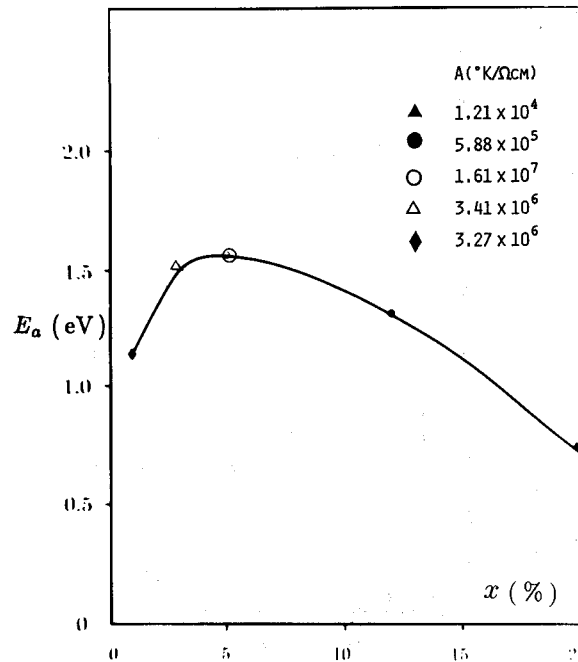


Fig. 5 Energía de activación de la conductividad en función de la composición.

CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de polvos se han elaborado cerámicas en solución sólida tipo rutilo con valores de ϵ' mucho mayores que la del rutilo. Sus propiedades dieléctricas y eléctricas dependen de la concentración de Sb en la muestra analizada y la impedancia es controlada por las fronteras de grano. Los resultados sugieren una aplicación como filtro pasa altos-pasa bajos (bypass) para $\epsilon' \geq 10^3$ y como capacitor tradicional para $\epsilon' < 10^3$. Las cerámicas no son ferroeléctricas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la ayuda técnica de la Dra. Leticia Baños en los análisis y medidas de los patrones de difracción de rayos-X.

REFERENCIAS

- [1] E. Andrich, *Philips Tech. Rev.* **30**, 170 (1969).
- [2] K.H. Hardtl, *Ferroelectrics* **12**, 9 (1976).
- [3] Lionel M. Levinson, *Adv. in Ceramics Vol. 1, Am. Ceram. Soc.*, 138 (1981).
- [4] M. Loudjani, A.M. Huntz and G. Petot-ervas, *J. Phys. Colloque C1, Suppl. 2* **47**, C1-323 (1986).
- [5] E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, *Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio*, (1964).
- [6] A. Huanosta, O. Alvarez Fregoso, M.E. Mendoza Alvarez, C. Tabares M. y J.G. Mendoza Alvarez, Propiedades eléctricas de capas cristalinas del ferroeléctrico $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Memorias VIII Con. Nal. Ciencia de Superficies y Vacío A.C.*, 154 (1988).