

Uticaj jona retkih zemalja (Er, Yb, Ho) na karakteristike BaTiO₃ keramike

Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Vojislav Mitić, Zoran Prijic, *Member, IEEE*

Apstrakt – U ovom radu, oksidi retkih zemalja, Er₂O₃, Yb₂O₃ i Ho₂O₃, su korišćeni kao materijali za dopiranje barijum-titanatne keramike. BaTiO₃ keramika dopirana je sa 0.01, 0.5 i 1.0 wt% Er, Yb ili Ho i pripremljena uobičajenim postupkom sinterovanja u čvrstom stanju. Uzorci su sinterovani na 1320 °C četiri sata. SEM analiza je pokazala da se u uzorcima BaTiO₃ dopiranim jonima retkih zemalja niskih koncentracija (0.01 wt%), veličina zrna kretala između 10 i 30 μm. Sa povećanjem koncentracije dopanata od 1.0 wt %, abnormalni rast zrna je zaustavljen, a veličina zrna se kretala između 2-10 μm. Merenja dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka u zavisnosti od frekvencije i temperature vršena su u cilju uspostavljanja korelacije između mikrostrukture i dielektričnih svojstava dopirane BaTiO₃ keramike. Amfoterno ponašanje jona retkih zemalja dovodi do povećanja dielektrične konstante i smanjenja dielektričnih gubitaka u odnosu na nedopiranu BaTiO₃ keramiku. Ispitivana je i temperaturna zavisnost dielektrične konstante u zavisnosti od vrste i količine dopanata.

Ključne reči – retke zemlje, BaTiO₃, dielektrična konstanta, Kirijeva temperatura, Kirijeva konstanta.

I. UVOD

Zbog visoke dielektrične konstante, temperaturne stabilnosti i malih gubitaka, elektrokeramika na bazi barijum titanata se široko koristi kao dielektrični materijal za višeslojne keramičke kondenzatore (MLCC), piezoelektrične senzore, aktuatora i DRAM memorije u integrisanim kolima [1-5]. S obzirom da su aditivi donorskog i akceptorskog tipa osnovne komponente dielektričnih materijala na bazi BaTiO₃, sprovedene su opsežne studije o njihovom uticaju na strukturu i svojstva BaTiO₃ [6-9]. Za dopiranje BaTiO₃ se mogu koristiti dve vrste dopanata: joni sa većim jonskim radijusima i valencom 3+ i većom koji mogu zameniti jone Ba²⁺ i joni sa manjim jonskim radijusima i valencom 5+ i većom koji mogu da zamene Ti⁴⁺ jone u perovskitnoj podrešetki [10-12]. U osnovi, uticaj jona dopanata na svojstva čvrstog rastvora zavisi od mesta koje dopantni jon zauzima u perovskitnoj strukturi, mehanizma kompenzacije i rastvorljivosti [13]. Pokazalo se da trovalentni joni supstituisani na Ba²⁺ lokacijama deluju kao donori, dok trovalentni joni supstituisani na Ti⁴⁺ lokacijama deluju kao akceptori. Kod ugradnje jona retkih zemalja u rešetku BaTiO₃, promena u strukturi i svojstvima BaTiO₃, uglavnom zavisi od mesta u rešetki gde je jon zamenjen [14].

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs).

Vojislav Mitić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: vmitic.d2480@gmail.com).

Zoran Prijic – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs).

Joni iz sredine reda retkih zemalja, kao što su Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, čiji su jonski radijusi po veličini između jonskih radijusa Ba²⁺ i Ti⁴⁺ jona, pokazuju amfoterno ponašanje i mogu zauzeti oba mesta katjonske rešetke u strukturi BaTiO₃ [13]. Iako neki teorijski proračuni sugerišu da će se, u širokom srednjem opsegu jonskih radijusa, trovalentni dopanti podeliti podjednako na dva mesta da bi se stvorila kompenzacija donor-akceptor [15], eksperimentalni rezultati pokazuju da se takva vrsta inkorporacije javlja u vrlo malo slučajeva [16]. Utvrđeno je da odnos Ba/Ti takođe utiče na ugradnju jona retkih zemalja u rešetku barijum titanata [17]. Ispitivanja uticaja retkih zemalja na strukturu BaTiO₃ pokazali su da se za odnos Ba/Ti > 1, joni Er³⁺, Yb³⁺ ili Ho³⁺ ugrađuju na mesto Ti, a za odnos Ba/Ti < 1 na mesto Ba. Štaviše, supstitucija jona retkih zemalja na mesta Ba ili Ti dovodi do neusklađenosti naelektrisanja sa rešetkom koje mora biti kompenzovano formiranjem negativno naelektrisanih defekata da bi se postigla ukupna elektroneutralnost [18]. Delimična zamena Ba²⁺ jona jonima retkih zemalja omogućava uniformnost mikrostrukture i sprečava abnormalni rast zrna.

Uzimajući u obzir da je kontrola mikrostrukture važna za optimizaciju električnih svojstava ovih materijala, u ovom radu ispitan je uticaj Er₂O₃ i Yb₂O₃ i Ho₂O₃ na mikrostrukturu BaTiO₃ keramike i odgovarajuća električna svojstva.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci su pripremljeni od komercijalnog praha BaTiO₃ (MURATA) i reagensa Er₂O₃, Yb₂O₃ i Ho₂O₃ u prahu (Fluka chemika). Koncentracija dopanata bila je 0.01, 0.5 i 1.0 wt% Er, Yb ili Ho. Uzorci su označeni kao 0.01Er-BaTiO₃ (BaTiO₃ dopiran sa 0.01 wt% Er) i tako dalje. Početni prah je mleven u mlinu sa kuglama u etil alkoholu tokom 24 sata koristeći boce od polipropilena i kugle od cirkonijuma. Posle nekoliko sati sušenja na 200°C, praškovi su presovani u diskove prečnika 7 mm i debljine 3 mm pod pritiskom od 120MPa. Kompakti su sinterovani na 1320°C u vazduhu tokom četiri sata. Za ispitivanje mikrostrukture uzorci su nagrizani u 10% HCl sa 5% HF. Mikrostrukture sinterovanih ili hemijski nagrizanih uzoraka posmatrane su skenirajućim elektronskim mikroskopom (JEOL-JSM 5300) opremljenim spektrometrom (EDS-QX 2000S). Raspodela veličine zrna i poroznosti uzoraka dobijena je pomoću LEICA K500MC sistema za obradu i analizu slika. Metoda linearnog merenja preseka korišćena je za procenu vrednosti veličine zrna, kao i odnosa zapremine pora. Pre električnih merenja, srebrna pasta je

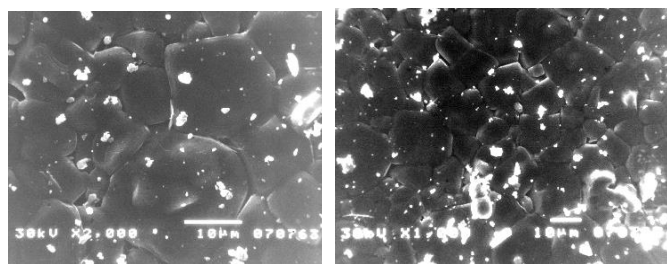
nanošena na ravne površine uzoraka. Vrednosti kapaciteta i dielektričnih gubitka izmerene su pomoću Agilent 4284 LCR metra u frekvencijskom opsegu od 100Hz-20kHz. Dielektrična konstanta izračunata je iz kapacitivnosti, debljine uzorka i površine elektroda. Varijacija dielektrične konstante sa temperaturom merena je u temperaturnom intervalu od 20°C do 180°C. Dielektrični parametri izračunati su prema Kiri Vajsovom i modifikovanom Kiri Vajsovom zakonu.

III. REZULTATI I DISKUSIJA

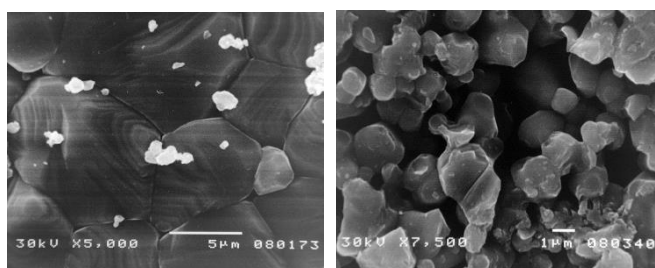
A. Mikrostruktura svojstva

Ispitivanja gustine BaTiO₃ dopirane keramike su pokazala da za temperaturu sinterovanja od 1320°C gustina keramike varira od 82% teorijske gustine (TD), za uzorke dopirane većom koncentracijom aditiva, do 93% TD za uzorke dopirane nižom koncentracijom, pri čemu je najveća gustina izmerena za keramiku dopiranu Ho.

SEM analiza uzoraka dopiranih Er₂O₃ ili Yb₂O₃ pokazala je da ovi uzorci imaju sličnu mikrostrukturu. Uzorci dopirani Er₂O₃ poseduju zrna nepravilnog poligonalnog oblika (slika 1), dok su u Yb dopiranom BaTiO₃ karakteristična zrna sfernog oblika (slika 2). Spiralni koncentrični rast zrna primećen je u uzorcima dopiranim sa 0.01 wt% Er₂O₃ i Yb₂O₃. Ovaj oblik zrna se nije pojavljivao kod uzoraka sa većom koncentracijom aditiva. Za ove uzorke formiranje „staklaste faze“ ukazalo je da je sinterovanje izvršeno u tečnoj fazi. Za najnižu koncentraciju aditiva, veličina zrna se kretala do 30 μm. Sa povećanjem koncentracije dopanata veličina zrna se smanjivala.



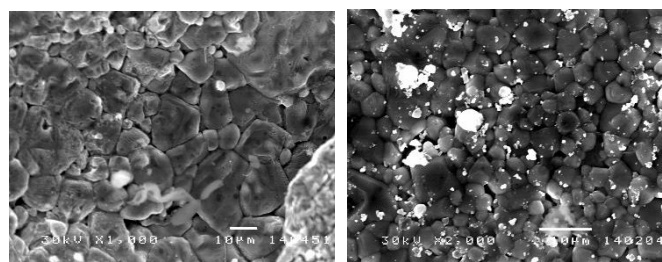
Sl. 1 SEM mikrostruktura a) 0.01Er-BaTiO₃ i b) 1.0 Er-BaTiO₃.



Sl. 2. SEM mikrostruktura a) 0.01Yb-BaTiO₃ i b) 1.0 Yb-BaTiO₃.

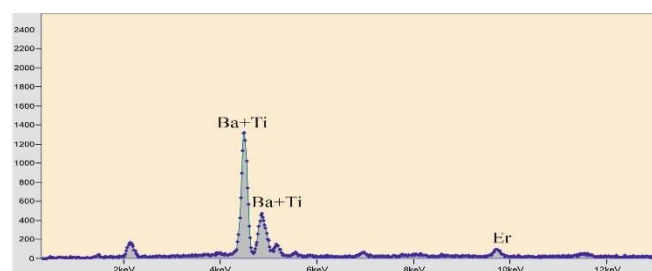
Kao rezultat toga, za uzorke sa 0.5 wt% dopanta prosečna

veličina zrna bila je od 10 do 15 μm, a za uzorke dopirane sa 1.0wt% aditiva veličina zrna bila je od 2-10μm.

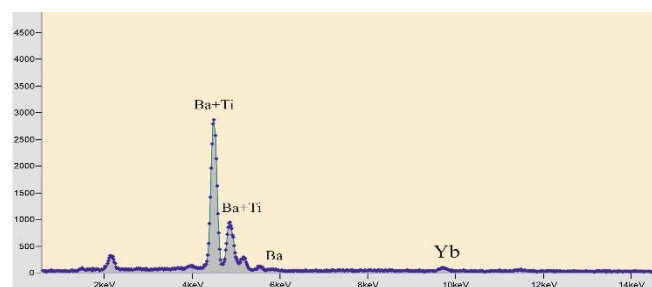


Sl. 3. SEM mikrostruktura a) 0.01Ho-BaTiO₃ i b) 1.0 Ho-BaTiO₃.

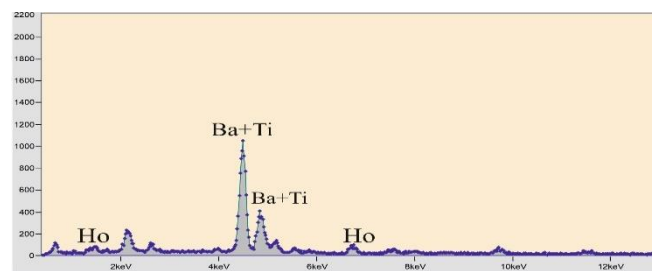
Uzorke keramike BaTiO₃ dopirane Ho₂O₃ karakterišu sferna i nepravilna poligonalna zrna (sl.3). Prosečna veličina zrna za uzorke dopirane niskim sadržajem Ho₂O₃ (0.01 wt% Ho) kretala se u rasponu od 10 do 20 μm (slika 3a). Povećavanjem koncentracije dopanata veličina zrna se smanjuje i za uzorke dopirane sa 0.5 wt% Ho veličina zrna se kretala od 2 μm do 10 μm, a za uzorke dopirane sa većom koncentracijom dopanata (1.0 wt% Ho) prosečna veličina zrna je bila od 2 μm do 3 μm (slika 3b).



a)



b)



c)

Sl. 4. EDS spekter a) Er-BaTiO₃, b) Yb-BaTiO₃ i c) Ho-BaTiO₃.

EDS analiza uzoraka dopiranih sa 0.01 wt.% dopanata nije pokazala postojanje oblasti bogatih Er, Yb ili Ho što je

ukazivalo na uniformnu ugradnju dopanata u uzorke. Povećanje koncentracije dopanata dovelo je do pojave regiona bogatih Er između zrna kao i regiona bogatih Ho i Yb za koje je karakteristična sitnozrnasta mikrostruktura (slika 4).

Rentgenska analiza (XRD) uzoraka pokazala je samo BaTiO₃ perovskitnu fazu i ravnomernu raspodelu aditiva.

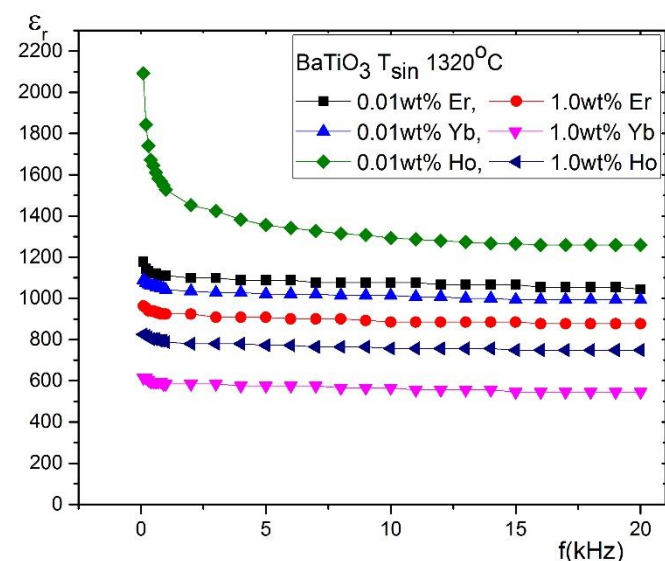
B. Električna svojstva

Uticao koncentracije aditiva i dobijene mikrostrukture na dielektrične osobine uzoraka dopiranih jonima retkim zemalja se može ispitati zavisnošću dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od temperature i frekvencije (slike 5, 6 i 7). Frekventni opseg za sve ispitivane uzorke kretao se od 100Hz do 20kHz dok je temperaturni opseg bio od 20°C do 180°C.

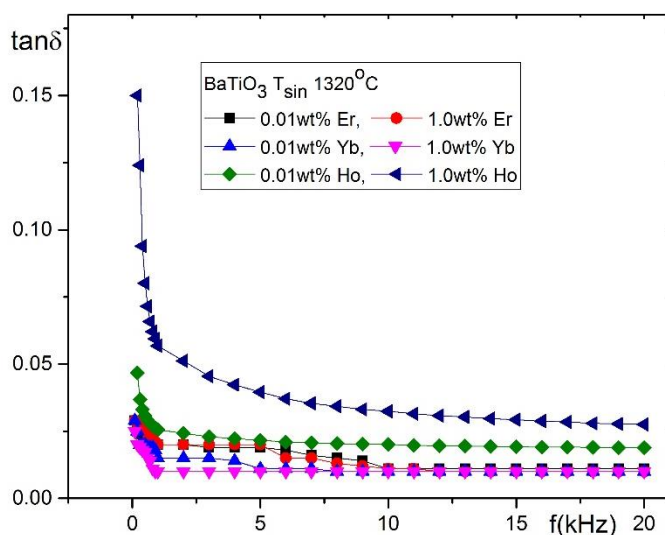
Tok promene dielektrične konstante sa frekvencijom je isti u svim uzorcima. Dielektrična konstanta nakon neznatno većih vrednosti na niskim frekvencijama opada i postaje gotovo konstantna za frekvencije veće od 3KHz.

Dielektrična konstanta ispitivanih uzoraka kretala se od 614 do 2100 na sobnoj temperaturi (Tabela I). Za 0.01-Er dopirani BaTiO₃ dielektrična konstanta iznosi 1200, a za 0.01-Yb-BaTiO₃, i 0.01-Ho-BaTiO₃ dielektrična konstanta iznosi 1150 i 2100 respektivno. Generalno, uzorci BaTiO₃ dopirani Ho pokazuju najveću dielektričnu konstantu u poređenju sa Er-BaTiO₃ i Yb -BaTiO₃ uzorcima.

Vrednosti dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) bile su u opsegu od 0.01-0.15. Glavna karakteristika svih uzoraka je da se nakon početno većih vrednosti dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$ smanjuje i gotovo je nezavisan od frekvencije pri frekvencijama većim od 5 kHz, što je prikazano na slici 6. Smanjenje $\tan \delta$ u frekventnom opsegu od 100Hz-20 kHz može se povezati sa smanjenjem električne otpornosti uzoraka sa 10⁶ Ωcm na 100 Hz na 10² Ωcm na 20 kHz.

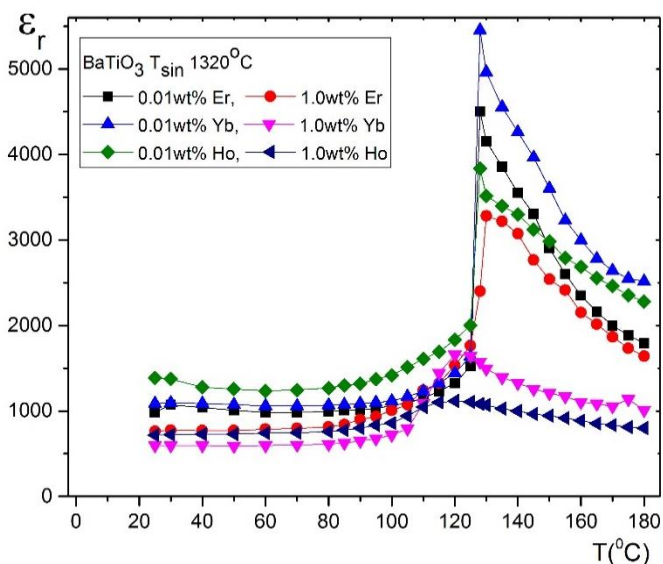


Sl. 5. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije.



Sl. 6. Zavisnost dielektričnih gubitaka od frekvencije.

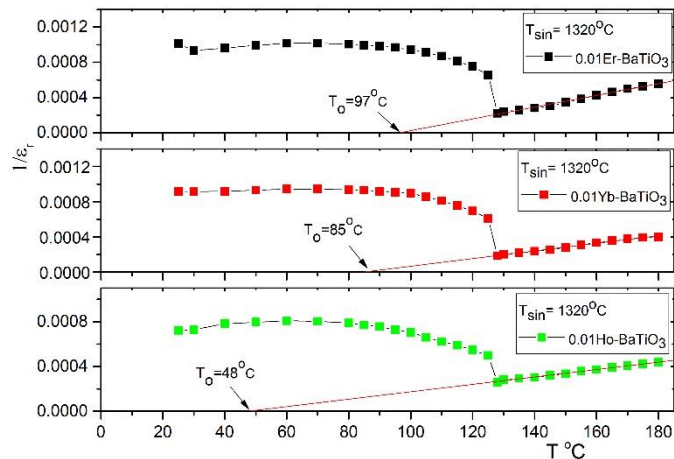
Uticao tipa aditiva i karakteristika mikrostrukture na dielektrično ponašanje Er, Yb i Ho dopiranog BaTiO₃ može se proceniti pomoću krivih zavisnost permitivnosti od temperature (slika 7). Najveća promena dielektrične konstante u odnosu na temperaturu za uzorke sa niskom koncentracijom aditiva (0.01 wt%) primećena je u Yb dopiranom BaTiO₃ za koji je dielektrična konstanta na Kirijevoj temperaturi 5453. Relativno stabilan odziv dielektrične konstante u funkciji temperature do 100°C primećen je u svim dopiranim uzorcima. Sa većom koncentracijom aditiva (1.0 wt%), primećena je mala promena dielektrične konstante sa temperaturom u celom temperaturnom intervalu kod svih uzoraka. Smanjenje dielektrične konstante u dopiranim uzorcima sa porastom koncentracije dopanata, može se pripisati s jedne strane segregaciji dopanata, a sa druge strane smanjenju gustine uzoraka sa 93 na 82% TG. Kirijeva temperatura (T_C) na kojoj je vrednost ϵ_r maksimalna, niža je od vrednosti T_C za čisti BaTiO₃ i kretala se u opsegu od 122°C do 129°C.



Sl. 7. Zavisnost dielektrične konstante od temperature.

Dielektrična konstanta u feroelektriku raste sa temperaturom, dostiže maksimalnu vrednost na Kirijevoj temperaturi i opada sa daljim porastom temperature. Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature u paraelektričnom regionu, tj. u području iznad Kirijeve temperature, može se opisati Kiri-Vajsovom zakonom.

Fitovanjem zavisnosti recipročne vrednosti dielektrične konstante od temperature, kao što je prikazano na slici 8, dobijaju se vrednosti Kiri-Vajsove temperature T_0 . Ova temperatura ima nižu vrednost od Kirijeve temperature T_C za sve izmerene uzorke. Najviša vrednost za T_0 dobijena je za uzorke dopirane sa 0.01 wt% Er ($T_0 = 97^\circ\text{C}$), a najniža vrednost T_0 za uzorke dopirana sa 1.0 wt% Ho ($T_0 = 10^\circ\text{C}$). U tabeli I date su vrednosti Kiri-Vajsove temperature za sve ispitivane uzorke.



Sl. 8. Recipročna vrednost dielektrične konstante u funkciji temperature.

Na osnovu Kiri-Vajsovog zakona izračunavaju se vrednosti Kirijeve konstante C za sve izmerene uzorke. Vrednost Kirijeve konstante opada sa porastom koncentracije aditiva tako da se najveća vrednost izračunava za uzorke sa koncentracijom aditiva 0.01 wt% ($3.04 \cdot 10^5$ K za Ho-BaTiO₃, $2.34 \cdot 10^5$ K za Yb-BaTiO₃ i $1.53 \cdot 10^5$ K za Er-BaTiO₃), a najmanja za uzorke sa koncentracijom aditiva 1.0 wt%. Uzorke sa najvećom vrednošću C karakterišu krupnozrna mikrostruktura i veća gustina. Vrednosti za Kirijevu konstantu u skladu su sa promenom gustine ispitivanih uzoraka, kao i sa mikrostrukturnim karakteristikama.

Za sve izmerene uzorke karakterističan je oštar prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu oblast, kao i nagli porast dielektrične permitivnosti na Kirijevoj temperaturi. Ova činjenica se može potvrditi odnosom dielektrične konstante na Kirijevoj temperaturi (ϵ_{rmax}) i na sobnoj temperaturi (ϵ_{rmin}), tj. ($\epsilon_{rmax} / \epsilon_{rmin}$). Najviši odnos dielektrične konstante izračunat je za uzorke dopirane sa 0.01 wt% (od 4.74 za 0.01-Yb-BaTiO do 1.61 za 0.01-Ho-BaTiO₃), a najmanji odnos uzoraka dopirane sa 1.0wt%.

Pored Kiri-Vajsovog zakona za ispitivanje ponašanja feroelektrika u paraelektričnoj fazi koriste se i modifikovani Kiri-Vajsov zakon koji opisuju odstupanja od linearnosti $\epsilon_r = f(T)$ usled difuzne fazne transformacije:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{rmax}} + \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C'} \quad (1)$$

gde je C' konstanta slična Kirijevoj konstanti, γ - kritični eksponent nelinearnosti koji pokazuje odstupanje od linearne zavisnosti ϵ_r od temperature u paraelektričnoj oblasti. Na osnovu fitovanja krivih $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rmax})$ u funkciji $\ln(T - T_{max})$, γ je dobijen kao nagib krive.

Vrednost kritičnog eksponenta nelinearnosti γ za izmerene uzorke kreće se od 1.02 za uzorke dopirane 0.01wt% Ho do 1.19 za uzorke dopirane 1.0wt% aditiva (Tabela I). Vrednost γ raste sa povećanjem koncentracije aditiva. Ove vrednosti su u skladu sa eksperimentalnim podacima, jer je za ove uzorke karakterističan oštar prelaz iz feroelektričnog u paraelektrični region što ukazuje na strukturnu faznu transformaciju.

TABELA I
DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA ISPITIVANE UZORKE

Uzorci BaTiO ₃	ϵ_r na $T=300\text{K}$	ϵ_r na T_C	T_C [°C]	T_0 [°C]	$C \cdot 10^5$ [K]	γ
0.01wt %Er	1200	4505	128	97	1.53	1.12
0.5wt%Er	1199	4100	128	87	1.24	1.18
1.0wt%Er	1010	3281	129	85	1.65	1.19
0.01wt%Yb	1150	5453	128	85	2.34	1.11
0.5wt%Yb	614	1660	125	28	1.55	1.15
1.0wt%Yb	610	1657	125	27	1.48	1.19
0.01wt%Ho	2100	3834	128	48	3.04	1.02
0.5wt%Ho	800	1290	125	25	1.62	1.14
1.0wt%Ho	700	1117	122	10	1.54	1.17

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu su predstavljena ispitivanja uticaja jona retkih zemalja, kao što su Yb₂O₃, Er₂O₃ i Ho₂O₃ na mikrostrukturu BaTiO₃ keramike i odgovarajuća električna svojstva. Naša ispitivanja su pokazala da za temperaturu sinterovanja od 1320°C gustina keramike varirala od 82% teorijske gustine (TD), za uzorke dopirane većom koncentracijom dopanata do 93% TD za uzorke sa niskom koncentracijom dopanata. Primećeno je da povećanje sadržaja katjona retkih zemljanih sprečava abnormalni rast zrna. Prosečna veličina zrna u uzorcima dopiranim sa malim sadržajem aditiva kretala se između 10-30 μm, a kod 1.0 wt% od 2-10 μm. Dielektrična merenja su pokazala da, generalno, uzorci Ho-BaTiO₃ pokazuju najveću vrednost dielektrične konstante na sobnoj temperaturi a da su najveće promene dielektrične konstante sa temperaturom zabeležene kod Yb-BaTiO₃ uzoraka. Dielektrična konstanta ispitivanih uzoraka kretala se od 610 do 2100 na sobnoj temperaturi. Smanjenje dielektrične konstante sa povećanjem koncentracije dopanata

povezano je sa neujednačenom raspodelom dopanata u strukturi perovskita. Svi uzorci imaju oštar fazni prelaz i slede Kiri-Vajsov zakon. Kirijeve konstanta (C) opada sa povećanjem količine aditiva za sve vrste uzoraka. Kritični eksponent γ je u rasponu od 1.02 do 1.19 i povećava se sa porastom koncentracije aditiva. Dobijeni rezultati omogućavaju dalju optimizaciju električnih svojstava materijala na bazi barijum-titanata, posebno sa stanovišta sinteze-struktura-svojstva.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ev. br. 451-03-9/2021-14/200102).

LITERATURA

- [1] S.Wang, G.O.Dayton "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Based X7R Materials" *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10], pp 2677–2682, 1999.
- [2] C.Pithan, D.Hennings, R. Waser "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC" *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 [1], pp.1–14, 2005.
- [3] Y. Lu, H. Haoa, S. Zhang, H. Liu, C. Su, Z. Yao, M. Cao, J. "Microstructure and dielectric characteristics of Nb₂O₅ doped BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics for capacitor applications", *E. Ceram. Soc.*, 37, pp. 123-128, 2017.
- [4] J.Nowotny, M.Rekas "Positive temperature coefficient of resistance for BaTiO₃-based materials" *Ceram. Int.*, 17 [4], pp. 227-41, 1991.
- [5] C.Metzmacher, K.Albertsen, "Microstructural Investigations of Barium Titanate-Based Material for Base Metal Electrode Ceramic Multilayer Capacitor" *J.Am.Ceram.Soc.* 84 [4], pp. 821-26, 2004.
- [6] D.H. Kuo, C.H.Wang, W.P.Tsai, "Donor and acceptor cosubstituted BaTiO₃ for nonreducible multilayer ceramic capacitors", *Ceram. Int.* vol. 32, pp. 1-5, 2006.
- [7] V. Paunovic, V. V. Mitic, Lj. Kocic, "Dielectric characteristics of donor-acceptor modified BaTiO₃ ceramics", *Ceram. Int.* vol. 42, no. 10, pp. 11692-11699, 2016.
- [8] N.H.Chan, D.M.Smyth, "Defect chemistry of donor-doped BaTiO₃" *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [4] pp. 285-8 1984.
- [9] D.Itzke, H.Abicht, "The influence of different additives and the mode of their addition on the sintering behavior and the properties of semiconducting barium titanate ceramics" *Solid State Sciences* 2, pp.149–159, 2000.
- [10] V. Paunovic, V. V. Mitic, M. Miljkovic, V. Pavlovic, Lj. Živkovic, "Ho₂O₃ Additive Effects on BaTiO₃ Ceramics Microstructure and Dielectric Properties" *Science of Sintering*, vol. 44, no. 2, pp. 223-233, 2012.
- [11] H.M.Chan, M.P.Hamer, D.M.Smyth, "Compensating defects in highly donor-doped BaTiO₃" *J.Am. Ceram. Soc.*, 69 [6] 507-10, 1986.
- [12] P.W.Rehrig, S.Park, S.Trolier-McKinstry, G.L.Messing, B.Jones, T.ShROUT "Piezoelectric properties of zirconium-doped barium titanate

single crystals grown by templated grain growth" *J. Appl. Phys.* 86 [3], 1657-1661, 1999.

- [13] D.Makovec, Z.Samardzija M.Drofenik "Solid Solubility of Holmium, Yttrium and Dysprosium in BaTiO₃" *J.Am.Ceram.Soc.*, 87 [7], pp. 1324-1329 (2004).
- [14] D.Lu, X.Sun, M.Toda, "Electron Spin Resonance Investigations and Compensation Mechanism of Europium-Doped Barium Titanate Ceramics" *Japanese Journal of Applied Physics* 45 [11] pp.8782-8788 (2006).
- [15] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Ghigna, M. Viviani, G. Spinolo, A. Testino and P. Nanni, "Amphoteric behaviour of Er³⁺ dopants in BaTiO₃: an Er-L_{III} edge EXAFS assessment" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, pp. 3710, 2004.
- [16] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, " Defect studies of doped and undoped barium titanate using computer simulation techniques" *J. Phys. Chem. Solids* 47 pp. 89-97, 1986.
- [17] L.Xue, Y.Chen, R.Brook, "The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO₃" *Materials Sci. and Eng. B Vol. 1* 2, pp. 193-201, 1988.
- [18] John D. Bak, John C. Wright "Site-Selective Spectroscopy of the Solid-State Defect Chemistry in Erbium-Doped Barium Titanate" *J. Phys. Chem. B*, 109, 18391-18399, 2005.

ABSTRACT

In this paper, rare earth oxides, Er₂O₃, Yb₂O₃, and Ho₂O₃, were used as doping materials for barium titanate ceramics. BaTiO₃ ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction method. The concentration of additives was 0.01, 0.5, and 1.0 wt%. The samples were sintered at 1320°C for four hours. In BaTiO₃ samples doped with rare-earth ions of low concentrations (0.01 wt%), the grain size ranged between 10 and 30 μm. With an increase in dopant concentration of 1.0 wt%, abnormal grain growth was inhibited, and grain size ranged between 2-10 μm. Measurements of dielectric constant and dielectric losses as a function of frequency and temperature were performed to establish a correlation between the microstructure and dielectric properties of doped BaTiO₃ ceramics. The amphoteric behavior of rare-earth ions leads to an increase in the dielectric constant and a decrease in dielectric losses in relation to undoped BaTiO₃ ceramics. The temperature dependence of the dielectric constant in function on the type and concentration of dopants was also investigated.

Influence of rare earth ions (Er, Yb, Ho) on the BaTiO₃ ceramics characteristics

Vesna Paunović, Vojislav Mitić, Zoran Prijčić