

Električne karakteristike BaTiO₃ keramike dopirane antimonom

Aleksandra Stojković, *Student Member, IEEE*, Miloš Marjanović, *Student Member, IEEE*, Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Aneta Prijjić, *Member, IEEE*, Zoran Prijjić, *Member, IEEE*

Apstrakt—U ovom radu izvršeno je ispitivanje mikrostrukturnih i električnih karakteristika BaTiO₃ keramike dopirane antimonom (Sb/BaTiO₃). Koncentracije dopanata, Sb, kretale su se u opsegu od 0,1 do 5,0 at%. Za dobijanje uzoraka korišćena je konvencionalna metoda sinterovanja u čvrstoj fazi u trajanju od 2 h na temperaturama od 1290 °C do 1350 °C.

SEM analiza Sb/BaTiO₃ dopirane keramike pokazala je da je za uzorke dopirane manjom koncentracijom aditiva (0,1 i 0,5 at%) karakteristična sitnozrna i uniformna mikrostruktura sa veličinom zrna od 0,5 μm do 2 μm. Kod uzoraka dopiranih većom koncentracijom aditiva (2,0 i 5,0 at%) karakteristična veličina zrna kretala se od 1 μm do 4 μm.

Merenje električnih karakteristika vršeno je na sobnoj temperaturi u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz. Kod uzorka dopiranog sa 0,1 at% Sb i sinterovanog na 1290 °C izmerena je najviša vrednost dielektrične konstante $\epsilon_r=2710$ u odnosu na uzorke dopirane većim koncentracijama primesa. Uzorak dopiran istom koncentracijom (0,1 at% Sb), ali sinterovan na temperaturi 1350 °C, ima višu vrednost dielektrične konstante koja iznosi $\epsilon_r=7910$.

Sem zavisnosti dielektrične konstante od frekvencije, analizirana je i promena specifične električne otpornosti sa frekvencijom. Uzorci sinterovani pri najvišoj temperaturi imaju najmanju vrednost specifične otpornosti, a i sa povećanjem frekvencije dolazi do njenog smanjivanja. Pri istoj temperaturi sinterovanja, a sa povećanjem koncentracije primesa, otpornost raste.

Ključne reči—Sb/BaTiO₃ keramika; dielektrične karakteristike, specifična električna otpornost; mikrostruktura.

I. UVOD

Feroelektrici su materijali koji se tokom poslednjih decenija puno koriste i imaju veliki dijapazon primene. Barijum titanat (BaTiO₃) je jedan od najčešće ispitivanih perovskitnih materijala. Veliki broj elektronskih komponenata izrađen je na bazi BaTiO₃ keramike poput PTC termistora, piezoelektričnih senzora, višeslojnih kondenzatora, memorija itd. [1, 2].

Aleksandra Stojković – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: aleksandra.stojkovic@elfak.ni.ac.rs).

Miloš Marjanović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs).

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

Aneta Prijjić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: aneta.prijjic@elfak.ni.ac.rs).

Zoran Prijjić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: zoran.prijjic@elfak.ni.ac.rs).

Karakteristike feroelektrične keramike jako zavise od koncentracije i tipa primesa. Da li će BaTiO₃ keramika imati dielektrična ili poluprovodna svojstva zavisi od dopanata koji mogu zauzeti mesta Ba²⁺ ili Ti⁴⁺ jona u perovskitnoj strukturi [3, 4]. Mesto ugradnje zavisi od radijusa jona dopanata.

Donorske primese mogu biti trovalentni joni Sb koji zauzimaju mesta Ba²⁺ ili petovalentni joni Sb koji zauzimaju mesta Ti⁴⁺ jona. Rastvorljivost Sb u kristalnoj rešetki BaTiO₃ zavisi od koncentracije dopanata i temperature sinterovanja.

Temperatura sinterovanja utiče na mikrostrukturne karakteristike koje takođe određuju svojstva keramike. Za primenu dopirane BaTiO₃ keramike, kao kondenzatorskog materijala, treba ostvariti dobru gustinu, visoku vrednost dielektrične konstante i nizak faktor gubitaka. Za ostvarivanje ovakvih svojstava potrebna je uniformna mikrostruktura i dobra raspodela primesa i aditiva [5-8]. Jedna od najznačajnijih osobina BaTiO₃ keramike je njena visoka vrednost dielektrične konstante (ϵ_r) na sobnoj temperaturi.

U ovom radu analiziran je uticaj koncentracije primesa i temperature sinterovanja na mikrostrukturna i električna svojstva Sb dopirane BaTiO₃ keramike. Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) vršeno je ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika. Dielektrična konstanta i specifična električna otpornost uzoraka određene su u frekventnom intervalu od 100 Hz do 1 MHz.

II. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

U ovom radu proučavani su uzorci BaTiO₃ keramike dopirane sa 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 i 5,0 at% Sb. Ispitivani uzorci dobijeni su metodom sinterovanja u čvrstoj fazi polazeći od čistih oksidnih prahova BaTiO₃ i Sb₂O₃. Nakon mešanja prahova u izopropil alkoholu, izvršeno je njihovo sušenje i presovanje u pelete pri pritisku od 120 MPa. Uzorci su zatim sinterovani u atmosferi vazduha na temperaturama 1290 °C, 1320 °C i 1350 °C.

Ispitivanje mikrostrukture obavljeno je SEM mikroskopijom, JEOL, SEM-5300. Nanošenje srebrne paste na uzorke izvršeno je pre merenja njihovih električnih karakteristika.

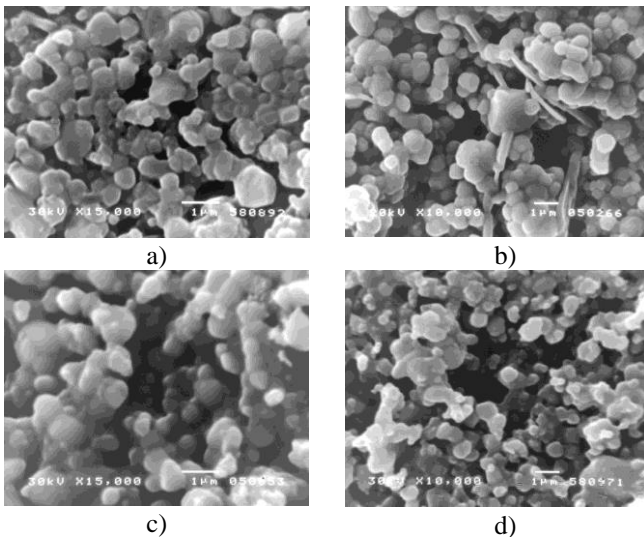
Za analiziranje promene dielektrične konstante (ϵ_r) i specifične električne otpornosti (ρ) sa frekvencijom, korišćene su vrednosti izmerenih kapacitivnosti i otpornosti uzoraka. Merenja ispitivanih uzoraka izvršena su u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz korišćenjem LCR-metra Agilent 4284A [9].

III. REZULTATI I DISKUSIJA

A. Mikrostrukturalna ispitivanja

Relativna gustina uzoraka BaTiO₃ keramike dopirane sa Sb₂O₃ kretala se od 82 do 95% od teorijske gustine (TG). Sa povećanjem temperature sinterovanja raste gustina uzorka, međutim sa povećanjem koncentracije primesa dolazi do njenog smanjivanja.

Uzorke dopirane sa 0,1 i 0,5 at% Sb karakteriše homogena i sitnozrna mikrostruktura sa uniformnom raspodelom dopanata. Veličina zrna kretala se od 0,5 do 2,0 μm. Sa povećanjem temperature raste i veličina zrna i ona se za uzorke sinterovane na 1350 °C kretala od 1,0 do 5,0 μm. Kod uzoraka dopiranih sa 5,0 at% Sb veličina zrna kretala se od 1,0 do 2,0 μm za uzorke sinterovane na 1290 °C, i od 1,0 do 4,0 μm za uzorke sinterovane na 1350 °C. Pri povećanju koncentracije primesa primećuje se smanjenje srednje veličine zrna (Sl. 1).



Sl. 1. SEM mikrostruktura Sb dopirane BaTiO₃ keramike a) 0,1 at% Sb i c) 5,0 at% Sb ($T_{sin}=1290$ °C) i b) 0,1 at% Sb i d) 5,0 at% Sb ($T_{sin}=1350$ °C).

Za razliku od niže dopiranih uzoraka kod uzoraka sa 5,0 at% Sb primećena je mala segregacija Sb koja nije uticala na karakteristike dopirane keramike.

B. Električne karakteristike

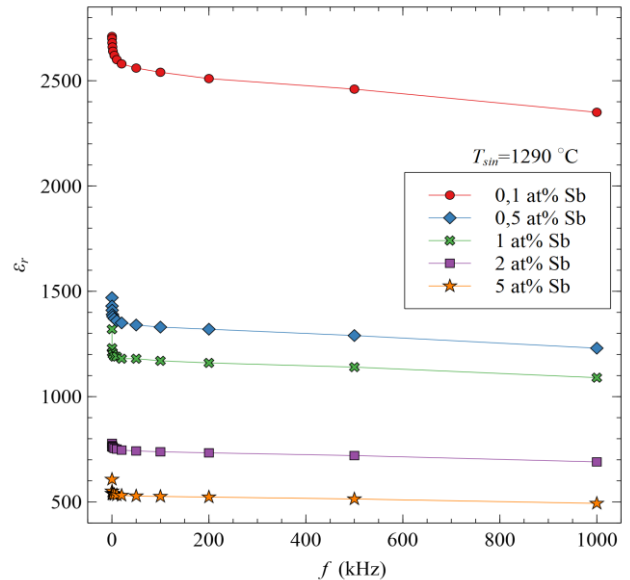
S obzirom da su uzorci presovani u pelete debljine d , a na njih nanosena srebrna pasta poluprečnika r , za izmerene vrednosti kapacitivnosti C ispitivanih uzoraka, dielektrična konstanta ϵ_r je određena korišćenjem formule:

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{d}{\epsilon_0 \cdot S} = C \cdot \frac{d}{\epsilon_0 \cdot r^2 \pi} \quad (1)$$

Uticaj koncentracije primesa i mikrostrukture na vrednost dielektrične konstante analiziran je na osnovu promene

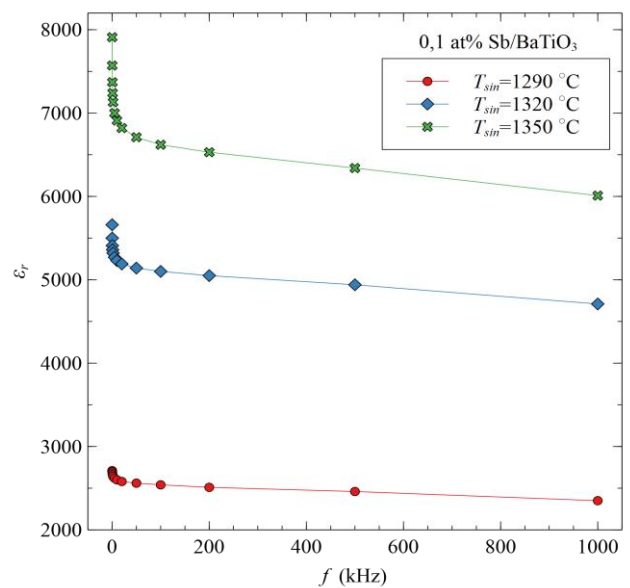
dielektrične konstante sa frekvencijom.

Promena dielektrične konstante sa frekvencijom, uzoraka dopiranih različitim koncentracijama Sb pri temperaturi sinterovanja $T_{sin}=1290$ °C je prikazana na Sl. 2. Jasno se uočava da dielektrična konstanta merenih uzoraka opada ukoliko koncentracija primesa raste. Pri najnižoj koncentraciji primesa od 0,1 at% Sb zabeležena je najviša vrednost dielektrične konstante $\epsilon_r=2710$, dok za najveću koncentraciju dopiranja od 5,0 at% Sb njena vrednost iznosi $\epsilon_r=607$.



Sl. 2. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na temperaturi $T_{sin}=1290$ °C za različite koncentracije dopanata.

Takođe se primećuje da je vrednost dielektrične konstante viša pri nižim frekvencijama, ali sa porastom frekvencije opada i postaje skoro pa konstantna za frekvencije iznad 5 kHz.



Sl. 3. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije, uzoraka dopiranih sa 0,1 at% Sb za različite temperature sinterovanja.

Analiziranjem uzoraka dopiranih istom koncentracijom primesa, ali sinterovanim pri različitim temperaturama, vidno je da pri porastu temperature sinterovanja raste i vrednost dielektrične konstante. Na Sl. 3 je prikazana zavisnost dielektrične konstante od frekvencije, uzoraka dopiranih sa 0,1 at% Sb i sinterovanih na tri različite temperature.

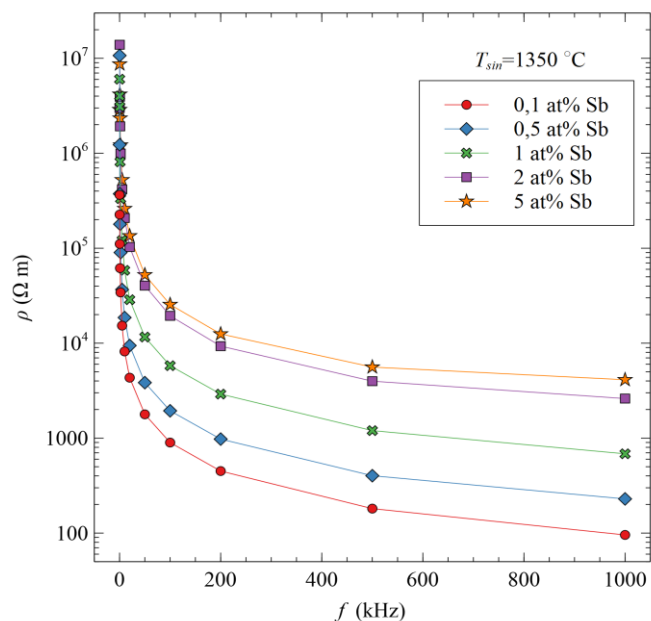
Za uzorak sinterovan na temperaturi $T_{sin}=1290\text{ }^{\circ}\text{C}$, dielektrična konstanta ima najmanju vrednost i iznosi $\epsilon_r=2710$, dok je pri najvišoj temperaturi sinterovanja njena vrednost maksimalna i iznosi $\epsilon_r=7910$. Ove vrednosti dielektrične konstante su logične i očekivane, jer keramici sa najvećom gustinom i homogenom mikrostrukturom odgovara i najviša vrednost dielektrične konstante.

Sem zavisnosti dielektrične konstante od frekvencije, analizirana je i promena specifične električne otpornosti sa frekvencijom.

Već je navedeno da su uzorci presovani u pelete debljine d , a na njih nanosena srebrna pasta poluprečnika r , pa je za izmerene vrednosti otpornosti R ispitivanih uzoraka, specifična električna otpornost ρ određena korišćenjem formule:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} = R \cdot \frac{r^2 \pi}{d} \quad (2)$$

Promena specifične otpornosti sa frekvencijom, kod uzoraka sinterovanih na istoj temperaturi, ali dopiranih različitim koncentracijama primesa, prikazana je na Sl. 4.

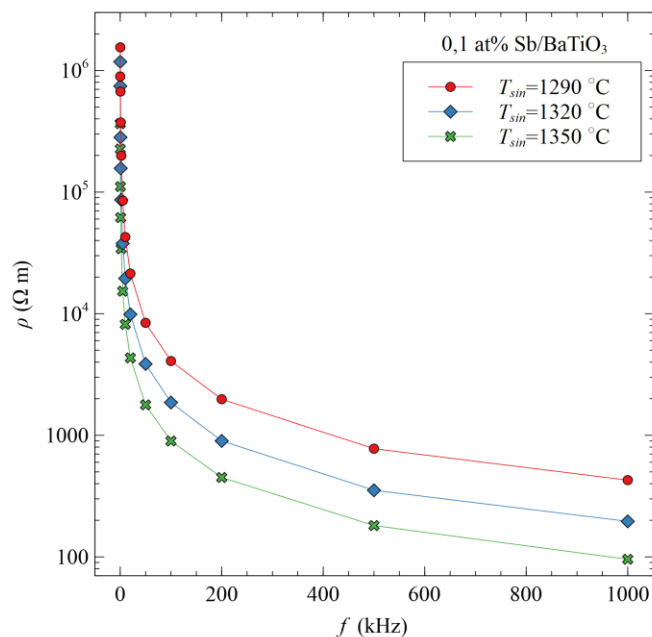


Sl. 4. Zavisnost specifične električne otpornosti od frekvencije Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na temperaturi $T_{sin}=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ za različite koncentracije primesa.

Pri koncentraciji aditiva od 0,1 at% Sb, uzorak ima najnižu vrednost specifične otpornosti i ona iznosi $\rho=3,65 \cdot 10^5\text{ }\Omega\text{m}$, dok je za koncentraciju od 2,0 at% Sb zabeležena najviša

vrednost specifične otpornosti $\rho=1,39 \cdot 10^7\text{ }\Omega\text{m}$. Očigledna je i tendencija opadanja specifične električne otpornosti sa povećanjem frekvencije, pa su samim tim najviše vrednosti ρ zabeležene pri nižim frekvencijama.

Ukoliko se posmatraju uzorci sa istom koncentracijom dopiranja ali sinterovani pri različitim temperaturama, uočava se da će sa porastom temperature sinterovanja specifična otpornost imati niže vrednosti (Sl. 5). Za uzorke dopirane sa 0,1 at% Sb, najviša vrednost specifične otpornosti zabeležena je kod uzorka sinterovanog na temperaturi od $T_{sin}=1290\text{ }^{\circ}\text{C}$ i iznosi $\rho=1,55 \cdot 10^6\text{ }\Omega\text{m}$, dok za $T_{sin}=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ uzorak ima najmanju vrednost specifične otpornosti $\rho=3,65 \cdot 10^5\text{ }\Omega\text{m}$. Primećuje se da specifična otpornost opada sa povećanjem frekvencije, ali na frekvencijama iznad 500 kHz postaje skoro konstantna.



Sl. 5. Zavisnost specifične električne otpornosti od frekvencije 0,1 at% Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama.

Opseg vrednosti specifične električne otpornosti za sve ispitivane uzorke je od 10^5 do $10^7\text{ }\Omega\text{m}$. Ovi uzorci su dobri izolatori. Uzrok tome je sitnozrna mikrostruktura i velika površina granice zrna, što je naročito izraženo kod uzorka sa većom koncentracijom aditiva, kod koje su izolaciona svojstva granice zrna uporediva sa veličinom zrna pa je i specifična otpornost kod njih veća.

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je Sb₂O₃ dopirana BaTiO₃ keramika. Rezultati ispitivanja odnose se na mikrostrukturu i promenu dielektričnih karakteristika uzoraka. Uzorci sa manjom koncentracijom primesa imaju karakterističnu homogenu mikrostrukturu i veličinu zrna koja se kreće u opsegu od 0,5 do 2,0 μm , dok se za više koncentracije aditiva vrednosti veličine zrna kreću od 1,0 do 4,0 μm .

Najviša vrednost dielektrične konstante, na sobnoj temperaturi, zabeležena je za najnižu koncentraciju primesa. Uočava se i da sa porastom frekvencije vrednost dielektrične konstante opada. Sa povećanjem temperature sinterovanja dielektrična konstanta uzoraka takođe raste tako da je najviša vrednost izmerena za uzorke sinterovane na 1350 °C.

Što se tiče specifične električne otpornosti, ona opada sa povećanjem temperature sinterovanja, pa se najviša vrednost beleži pri najnižoj temperaturi od 1290 °C. Najniža vrednost specifične otpornosti, pri istoj temperaturi sinterovanja, odgovara uzorku sa najnižom koncentracijom primesa.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta finansiranog od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Ev. br. 451-03-68/2022-14/200102).

LITERATURA

- [1] D.H. Kuo, C.H. Wang, W.P. Tsai, "Donor and Acceptor Cosubstituted BaTiO₃ for Nonreducible Multilayer Ceramic Capacitors", *Ceram. Int.* 32, 2006, pp. 1–5.
- [2] S.F. Wang, G.O. Dayton: "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Based X7R Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 10, Oct. 1999, pp. 2677 – 2682.
- [3] G.Arlt, D.Hennings and G.de With, "Dielectric properties of Fine-grained Barium Titanate ceramics" *J.Appl.Phys.* 58 [4] 1619-1625 (1985).
- [4] D.Hennings, "Barium Titanate Based Ceramics Materials for Dielectrics Use", *Int. J.High Technology Ceramics* 3 91-111 (1987).
- [5] K.J. Park, C.H. Kim, Y.J. Yoon, S.M. Song, "Doping Behaviors of Dysprosium, Yttrium and Holmium in BaTiO₃ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, pp. 1735-1741.
- [6] M. Đorđević, M. Marjanović, V. Paunović, V. Mitić, Z. Prijčić: "Electrical Resistivity of Er/Yb doped BaTiO₃ ceramics", *IcETAN, Kladovo, Serbia, Proceedings 4th Conference IcETAN*, pp. NM1.2, 5-8, jun, 2017.
- [7] S. Tangjuank, T.Tunkasiri: "Characterization and properties of Sb-doped BaTiO₃ powders", *Applied Physics Letters* 90(7), 2007.
- [8] N. Ayub, R. Omar, M.Deraman, I. Abutalib, Z. Zainuddin, A.Abdul Aziz, "Characteristics of Porous Sb-Doped Barium Titanate Ceramics

Fabricated by Adding Graphite", *Advanced Materials Research* (Volume 1107), pp.9-13, 2015.

[9] 4284A Precision LCR Meter Operation Manual.

ABSTRACT

In this paper, the microstructural and dielectric characteristics of BaTiO₃ ceramics doped with antimony (Sb/BaTiO₃) were investigated. Dopant concentrations, Sb, ranged from 0.1 to 5.0 at%. The conventional solid-phase sintering method for 2 h at temperatures of 1290 °C, 1320 °C and 1350 °C was used to obtain samples.

SEM analysis of Sb/BaTiO₃ doped ceramics showed that for samples doped with a lower concentration of additives (0.1 and 0.5 at%) is characteristic fine-grained and uniform microstructure with grain size from 0.5 μm to 2.0 μm. In samples doped with a higher concentration of additives (1.0 and 5.0 at%), the characteristic grain size ranged from 1.0 μm to 4.0 μm.

Measurement of electrical characteristics was performed at room temperature in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz. In the sample doped with 0.1 at% Sb and sintered at 1290 °C, the highest value of the dielectric constant $\epsilon_r=2710$ was measured in relation to the samples doped with higher impurity concentrations. The sample doped with the same concentration (0.1 at% Sb), but sintered at a temperature of 1350 °C, has a higher value of the dielectric constant of $\epsilon_r=7910$.

In addition to the dependence of the dielectric constant on frequency, the change in specific electrical resistance with frequency was also analyzed. Samples sintered at the highest temperature have the lowest value of specific resistance, and with increasing frequency, it decreases. At the same sintering temperature, and with increasing impurity concentration, the resistance increases.

Electrical characteristics of antimony doped BaTiO₃ ceramics

Aleksandra Stojković, Miloš Marjanović, Vesna Paunović,
Aneta Prijčić, Zoran Prijčić