

Način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃

Modes of Ce Incorporation into the BaTiO₃ Structure

D. Makovec¹, Z. Samardžija, D. Kolar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S kvantitativno mikroanalizo (WDXS) je bil določen način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃. Način vgradnje Ce v BaTiO₃ je odvisen od atmosfere žganja in izhodne sestave vzorcev. Med žganjem na zraku se tvori trdna raztopina BaTi_{1-x}Ce⁴⁺xO₃, če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim BaO, trdna raztopina Ba_{1-x}Ce³⁺xTi_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃, če dodamo CeO₂ skupaj s prebitnim TiO₂ in raztopina Ba_{1-4x/7}Ce³⁺4x/7Ti⁴⁺1-3x/7Ce⁴⁺3x/7(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃, v primeru, ko dodamo k BaTiO₃ čisti CeO₂. Med žganjem v redukcijski atmosferi se tvori široko področje trdne topnosti Ce v BaTiO₃, ki ga omejujeta trdni raztopini Ba_{1-x}Ce_xTi⁴⁺1-xTi³⁺xO₃ in Ba_{1-x}Ce³⁺xTi⁴⁺1-x/4-2δTi³⁺2δ(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}.

Ključne besede: vgradnja Ce v BaTiO₃, kvantitativna mikroanaliza

Incorporation of Ce into the BaTiO₃ lattice was studied by quantitative microanalysis (WDXS). The mode of Ce incorporation depends on the firing atmosphere and starting composition. When fired in air, solid solution BaTi_{1-x}Ce⁴⁺xO₃ was formed if CeO₂ was added to BaTiO₃ together with an excess amount of BaO, solution Ba_{1-x}Ce³⁺xTi_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃ was formed when CeO₂ was added together with an excess of TiO₂ and solution Ba_{1-4x/7}Ce³⁺4x/7Ti⁴⁺1-3x/7Ce⁴⁺3x/7(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃ was formed, if pure CeO₂ was added to BaTiO₃. During firing in a reductive atmosphere a broad solid solubility region between the Ba_{1-x}Ce_xTi⁴⁺1-xTi³⁺xO₃ solution and the Ti-deficient Ba_{1-x}Ce³⁺xTi⁴⁺1-x/4-2δTi³⁺2δ(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ} solution was detected.

Key words: incorporation of Ce into the BaTiO₃, quantitative microanalysis

1 Uvod

Keramika na osnovi BaTiO₃, dopiranega s Ce, je potencialno zanimiv material za izdelavo kondenzatorjev in uporov s pozitivnim temperaturnim koeficientom upornosti¹ (PTCR). Iz primerjave ionskih radijev Ce⁴⁺, Ce³⁺, Ba²⁺ in Ti⁴⁺ (Tabela 1)² lahko sklepamo, da se lahko dopant Ce v perovskitno strukturo BaTiO₃ vgradi substitucijsko, tako v oksidacijskem stanju 4+ na mesta Ti, kot v oksidacijskem stanju 3+ na mesta Ba. Če se Ce vgradi v strukturo BaTiO₃ v oksidacijskem stanju 3+ na mesta Ba²⁺, deluje kot donator, saj ima višji naboj od iona, ki ga izmenja v substitucijski trdni raztopini. Ob vgradnji donorja se morajo v strukturi tvoriti negativno nabiti defekti (elektroni, negativno nabite kationske vrzeli, negativno nabite anionske intersticije), da ostane struktura navzven nevtralna. Način kompenzacije prebitnega naboja v donorsko dopirani keramiki BaTiO₃ je odvisen od atmosfere žganja in koncentracije dopanta. Med žganjem na zraku se donorski naboj kompenzira elektronsko pri nizkih koncentracijah donorja (pod ~ 0.5 mol.%) in s tvorbo nabitih vrzeli na mestih Ti pri visokih koncentracijah donorja. Med žganjem v redukcijski atmosferi se donorski naboj kompenzira elektronsko neodvisno od koncentracije donorja^{1,3,4}. Kemijsko gledano gre pri elektronski kompenzaciji za redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺.

Fazni diagram sistema BaO - CeO₂ - TiO₂ sta objavila Guha in Kolar⁵ že leta 1973. BaTiO₃ je povezan z veznicama s spojinama BaCeO₃ in CeO₂. vzdolž veznice BaTiO₃ - BaCeO₃ leži široko območje trdne topnosti Ce v BaTiO₃. Ce se torej vgrajuje v obliki Ce⁴⁺ na mesta Ti. Na osnovi podatkov o vplivu dopiranja BaTiO₃ s Ce na mikrostrukturo⁶ je možno skleniti, da se lahko Ce vgrajuje v BaTiO₃ tudi kot donorski dopant, torej kot Ce³⁺ na mesta Ba. Hennings in sodelavci¹ so ugotovili, da se Ce lahko vgrajuje na mesta Ba ob istočasni tvorbi vrzeli na mestih Ti, v primeru če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂.

Tabela 1: Efektivni ionski radiji Ba²⁺, Ti⁴⁺, Ce⁴⁺ in Ce³⁺ v različnih koordinacijah²

ion	efektivni ionski radij (nm) koordinacijsko št. 6	efektivni ionski radij (nm) koordinacijsko št. 12
Ba ²⁺	/	0.161
Ti ⁴⁺	0.0605	/
Ce ⁴⁺	0.087	0.114
Ce ³⁺	0.101	0.134

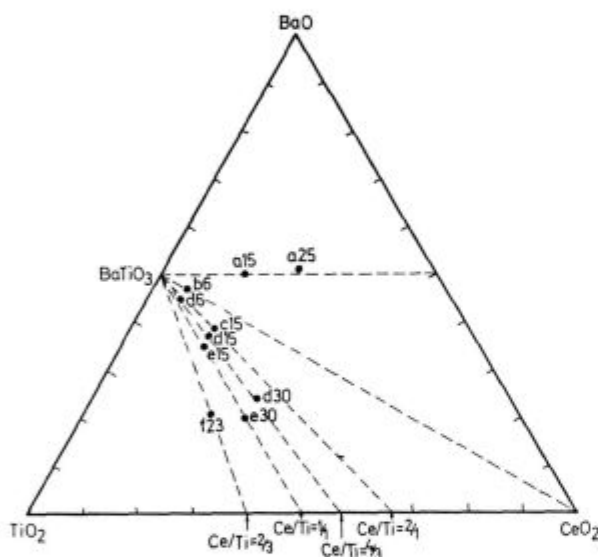
V pričujočem delu smo raziskovali način vgradnje Ce v BaTiO₃ v odvisnosti od izhodne sestave in atmosfere žganja z direktnimi analizami sestave trdne raztopine s kvantitativno mikroanalizo (WDXS).

¹ Dr. Darko MAKOVEC
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

2 Eksperimentalno delo

Vzorci so bili pripravljani po klasični keramični tehnologiji. Osnovne surovine BaTiO₃ (Transelco 219 - 8, LOT 881191), CeO₂ (Koch - Light Lab., 99.9 %), TiO₂ (anatas, Fluka AG, > 99 %) in BaCO₃ (Ventron Alfa, 99.999 %) smo zmešali v zahtevanem razmerju (slika 1), zmes stisnili v tablete in žgali na zraku ali v pretoku mešanice 92 % Ar - 8 % H₂ dolgo časa (~5 dni) pri temperaturi 1400°C z večkratnim vmesnim ohlajevanjem tablet, tretjem, mešanjem, stiskanjem in ponovnim žganjem.

V vsakem vzorcu smo izmerili koncentracije Ce, Ba in Ti na najmanj desetih zrnih dopiranega BaTiO₃ s kvantitativno mikroanalizo WDXS (mikroanalizator JEOL JXA 840A z mikroanalitskim sistemom TRACOR, Series II). Podroben opis metode je bil objavljen drugje⁷.



Slika 1: Diagram BaO-CeO₂-TiO₂, v katerem so označene izhodne sestave vzorcev

Figure 1: BaO-CeO₂-TiO₂ diagram with marked starting compositions of the samples

3 Rezultati in diskusija

Vsi vzorci so bili večfazni, sestavljeni iz matričnih zrn raztopine Ce - BaTiO₃ in sekundarnih faz. Matrično fazo smo analizirali s kvantitativno mikroanalizo. Rezultat mikroanalize so koncentracije Ba, Ce in Ti v zrnih dopiranega BaTiO₃. V tabelah 2 in 4 so podane kot srednje vrednosti s standardnimi deviacijami za 10 meritev na posameznem vzorcu. O načinu vgradnje dopanta v matrično strukturo same koncentracije dopantov ne povedo prav veliko. Za njegovo razumevanje je potrebno koncentracije preračunati na kemijske formule. To je možno le ob uporabi nekaterih utemeljenih predpostavk. V našem primeru je pomembno:

- BaTiO₃ ima zelo ostro določeno sestavo. Do topnosti TiO₂ in BaO v BaTiO₃ ne prihaja^{8,9}. Zaradi goste strukture perovskita intersticijsalno vgrajevanje dopantov ni verjetno⁴.

- Ce se lahko vgradi v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ izključno na mesta Ba in kot Ce⁴⁺ izključno na mesta Ti. To je v skladu z ionskimi radiji odgovarjajočih ionov (tabela 1)².

- Ce³⁺ donorski naboj se kompenzira elektronsko (redukcija Ti⁴⁺ v Ti³⁺) s tvorbo nabitih vrzeli v podmreži Ti ali s kombinacijo obeh mehanizmov. Trditev je v skladu z literaturnimi podatki^{1,3,4}.

- Ce⁴⁺ in Ti³⁺ ne moreta biti prisotna v isti trdni raztopini¹⁰. Ob upoštevanju gornjih predpostavk lahko zapišemo pet teoretično možnih formul trdnih raztopin:

1. vgradnja Ce kot Ce⁴⁺ na mesta Ti: BaTi⁴⁺_{1-x}Ce⁴⁺_xO₃
2. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z (V^{'''}_{Ti}): Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4}(V^{'''}_{Ti})_{x/4}O₃
3. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba in kot Ce⁴⁺ na mesta Ti: Ba_{1-4x/7}Ce³⁺_{4x/7}Ti⁴⁺_{1-3x/7}Ce⁴⁺_{3x/7}(V^{'''}_{Ti})_{x/7}O₃
4. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺: Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃
5. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z (V^{'''}_{Ti}) in redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺: Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x+3xy/4}Ti³⁺_{x-xy/4}(V^{'''}_{Ti})_{xy/4}O₃

Pri preračunavanju rezultatov na teoretično možne formule trdnih raztopin, v katerih je isti element prisoten v dveh oksidacijskih stanjih, smo razmerje med posameznimi zvrstmi izračunali z naslednjimi enačbami:

$$[\text{Ba}] + [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ti}^{4+}] + [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ti}^{3+}] + \left\{ \frac{[\text{Ce}^{3+}] - [\text{Ti}^{3+}]}{4} \right\} \quad (1)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}] \quad (2)$$

$$[\text{Ti}^{4+}] + [\text{Ti}^{3+}] = [\text{Ti}] \quad (3)$$

[X_y] ... celokupna koncentracija elementa

[X_y^{Z+}] ... koncentracija iona v posameznem oksidacijskem stanju

Rezultate mikroanalize smo preračunali na formule trdnih raztopin z normalizacijo na tri O v formuli, ob upoštevanju naboja posamezne kationske zvrsti. Možno je, da so trdne raztopine v vzorcih, ki so bili žgani v reducijskih pogojih, deficitarne na O. V tem primeru naredimo pri normalizaciji na kisik določeno sistematsko napako.

Pri preračunavanju rezultatov upoštevamo razmerja med koncentracijami posameznih ionov in ne absolutne koncentracije. S tem se izognemo sistematičnim napakam, ki vplivajo na koncentracije vseh ionov relativno enako. Značilen primer take sistematske napake je napaka zaradi prisotnosti por v analizirani fazi.

Rezultat preračunavanja meritev na posameznem vzorcu so kemijske formule trdnih raztopin, podane s srednjimi vrednostmi koeficientov posamezne zvrsti v formuli in njihovimi standardnimi deviacijami (na primer Ba_{x±s}Ti_{y±s}Ce_{z±s}O₃). Srednjo vrednost in standardne deviacije koeficientov v kemijski formuli (x±s, y±s, z±s) smo izračunali tako, da smo preračunali na formulo meritve v vsaki posamezni točki in nato koeficiente iz posameznih formul statistično obdelali.

Rezultate mikroanalize vsakega vzorca smo preračunali na vse predpostavljene, teoretično možne formule. Ob upoštevanju sipanja koeficientov v dobljenih formulah ustrezajo izmerjene koncentracije le eni od predpostavljenih formul (če koncentracija dopanta ni premajhna). Formule, ki ustrezajo izmerjenim koncentracijam v posameznem vzorcu, so prikazane v tabelah 3 in 5.

3.1 Žganje na zraku

Tabela 2: Rezultati mikroanalize trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih, žganih pri 1400°C na zraku

Vz.	Ba (at.%)	Ce (at.%)	Ti (at.%)
a25	19.51±0.41	6.79±0.43	12.31±0.30
b6	19.44±0.40	0.54±0.11	19.57±0.54
d6	17.55±0.40	1.60±0.07	18.66±0.50

* razlika do 100 at.% je 0

Tabela 3: Formule trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih različnih sestav, žganih pri 1400°C na zraku

Vz.	preračunana formula
a25	Ba _{0.015±0.017} Ti _{0.640±0.013} Ce ⁴⁺ _{0.353±0.019} O ₃
b6	Ba _{0.981±0.007} Ce ³⁺ _{0.019±0.006} Ti _{0.986±0.005} Ce ⁴⁺ _{0.008±0.005} (V ^{'''} Ti) _{0.005±0.001} O ₃ Ba _{0.981±0.008} Ce ³⁺ _{0.027±0.005} Ti _{0.987±0.009} (V ^{'''} Ti) _{0.007±0.001} O ₃
d6	Ba _{0.920±0.009} Ce ³⁺ _{0.084±0.004} Ti _{0.978±0.007} (V ^{'''} Ti) _{0.021±0.001} O ₃

Način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃ med žganjem na zraku je odvisen od izhodne sestave vzorcev.

Mikroanaliza vzorca a25, pri katerem smo dodali CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim BaO, je pokazala, da se Ce med sintanjem pri 1400°C na zraku vgrajuje v strukturo BaTiO₃ kot Ce⁴⁺ na mesta Ti do sestave BaTi_{0.65}Ce⁴⁺_{0.35}O₃. Sestava trdne raztopine Ce - BaTiO₃ v vzorcih, pri katerih smo dodali CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂ (vzorec d6), odgovarja formuli Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃. Ce se vgrajuje v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ na mesta Ba ob istočasni tvorbi nabitih vrzeli v kationski podmreži. Pri 1400°C se vgradi 8 mol.% Ce³⁺ Ba_{0.92}Ce³⁺_{0.08}Ti_{0.98}(V^{'''}Ti)_{0.02}O₃. Pri vzorcu b6, katerega sestava leži na veznici BaTiO₃ - CeO₂, je vsebnost Ce v trdni raztopini nizka. Zaradi nizke koncentracije Ce je sipanje rezultatov relativno veliko. S klasifikacijo rezultatov mikroanalize na predpostavljene formule trdnih raztopin ni bilo možno dokončno določiti načina vgradnje Ce v BaTiO₃, saj izmerjene vrednosti v mejah sipanja ustrezajo dvema predpostavljenima formulama. Vzorec je bil dvofazen (poleg matrične faze je bil prisoten še CeO₂), kar pomeni, da se je moral Ce vgraditi tako v oksidacijskem stanju 3+, kot 4+. Trdno raztopino lahko torej opišemo s formulo Ba_{1-4x/7}Ce³⁺_{4x/7}Ti⁴⁺_{1-3x/7}Ce⁴⁺_{3x/7}(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃, ki predpostavlja vgradnjo Ce na mesta Ba in mesta Ti v razmerju 4 : 3.

3.2 Žganje v redukcijski atmosferi (92 % Ar - 8 % H₂)Tabela 4: Rezultati mikroanalize trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih različnih sestav, žganih v pretoku redukcijske atmosfere pri 1400°C*

Vz.	Ba (at.%)	Ce (at.%)	Ti (at.%)
a15	15.18±0.43	5.98±0.21	19.40±0.30
c15	15.15±0.41	5.54±0.12	19.43±0.31
d15	14.41±0.25	5.96±0.18	18.40±0.47
d30	11.44±0.33	8.40±0.16	19.08±0.39
e30	8.88±0.72	10.91±0.98	19.35±0.34
f23	10.07±0.53	10.39±0.27	20.43±0.26

* razlika do 100 at.% je 0

Tabela 5: Formule trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ vzorcih različnih sestav

Vz.	preračunana formula
a15	Ba _{0.723±0.014} Ce ³⁺ _{0.285±0.013} Ti ⁴⁺ _{0.925±0.011} (V ^{'''} Ti) _{0.071±0.003} O ₃
c15	Ba _{0.731±0.012} Ce ³⁺ _{0.267±0.008} Ti ⁴⁺ _{0.937±0.009} (V ^{'''} Ti) _{0.067±0.002} O ₃
d15	Ba _{0.719±0.012} Ce ³⁺ _{0.296±0.006} Ti ⁴⁺ _{0.918±0.006} (V ^{'''} Ti) _{0.074±0.002} O ₃
d30	Ba _{0.576±0.008} Ce ³⁺ _{0.424±0.009} Ti ⁴⁺ _{0.715±0.006} Ti ³⁺ _{0.268±0.045} (V ^{'''} Ti) _{0.039±0.014} O ₃
e30	Ba _{0.448±0.041} Ce ³⁺ _{0.550±0.038} Ti ⁴⁺ _{0.507±0.036} Ti ³⁺ _{0.450±0.077} O ₃
f23	Ba _{0.487±0.016} Ce ³⁺ _{0.516±0.011} Ti ⁴⁺ _{0.465±0.026} Ti ³⁺ _{0.533±0.033} O ₃

Med žganjem v redukcijski atmosferi se CeO₂ reducira in Ce vgradi v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ na mesta Ba. Formula trdne raztopine je odvisna od izhodne sestave. V primeru, ko leži sestava vzorcev v faznem diagramu desno od črte, ki veže BaTiO₃ s sestavo CeO₂ / TiO₂ = 4 / 3 (slika 1), dobimo trdno raztopino, deficitarno na Ti. Ker je verjetno, da pride v redukcijskih pogojih do elektronske kompenzacije donorskega naboja, je trdna raztopina verjetno deficitarna tudi na O (Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4-2x/28}Ti³⁺_{2x/28}(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}(V_O)_δ) (vzorca a15 in c15). Meja trdne topnosti je pri x ~ 0.29. Če dodajamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂ v razmerju 4 : 3, se tvori trdna raztopina Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4-2x/28}(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}(V_O)_δ v vzorcih, pri katerih trdna topnost ni bila presežena (vzorec d15). Pri nadaljnjem dodatku CeO₂ in TiO₂ v razmerju 4 : 3 pa se vgrajuje Ti hitreje kot Ce in primanjkljaj Ti se zmanjša (vzorec d30). Če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s TiO₂ v razmerju enakem ali večjem od 1:1 (vzorca e30 in f23), dobimo trdno raztopino s polno zasedeno podmrežo Ti (Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃). Meja trdne topnosti raztopine Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃ je pri x ~ 0.51.

4 Sklep

Na osnovi kvantitativne mikroanalize smo določili način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃. Način vgradnje je odvisen od izhodne sestave in atmosfere žganja.

5 Literatura

- D. F. K. Hennings, B. Schreinemacher in H. Schreinemacher, High-Permittivity Dielectric Ceramics with High Endurance, *J. European Ceram. Soc.*, 13, 1994, 81-85
- R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Halcogenides, *Acta. Cryst.*, A32, 1976
- N. H. Chan in D. M. Smith, Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 4, 285-88
- C. V. Lewis in C. R. Catlow, Computer Modelling of Barium Titanate, *Radiat. Eff.*, 73, 1983, 1/4, 307-14
- J. P. Guha in D. Kolar; Subsolidus Equilibria in the System BaO-CeO₂-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 1973, 1, 5-6
- L. A. Xue, Y. Chen in R. J. Brook, The Effect of Lanthanide Concentration on Grain Growth in Lanthanide-Doped BaTiO₃, *J. Mater. Sci.*, 7, 1988, 1163-65
- Z. Samardžija, D. Makovec in D. Kolar, Determination of the Solubility of Ce and La in BaTiO₃, *Kovine zlitine tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 200-202
- Y. H. Hu, M. P. Harmer and D. M. Smith, Solubility of BaO in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 1985, 7, 372
- R. K. Sharma, N. H. Chan and D. M. Smith, Solubility of TiO₂ in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 1981, 8, 448
- A. J. Leonov, M. I. Pirytok and E. K. Keller, Bull. Akad. Nauk USSR, *Div. Chem. Sci.*, 5, 1966, 756