

A INFLUÊNCIA DE PEQUENOS DESVIOS ESTEQUIOMÉTRICOS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE TITANATO DE BÁRIO SINTERIZADAS A LASER.

Marcelo Souza da Silva, Ronaldo Santos da Silva

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe-Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados.

Cidade Universitaria Professor Aloisio de Campos, São Cristóvão/SE, cep:49100-000. E-mail: ssiilva990@hotmail.com

RESUMO

Recentemente tem sido investigado a influência da sinterização a laser sobre as propriedades elétricas de corpos cerâmicos. Este trabalho é dedicado a estudar como um pequeno desvio estequiométrico de bário e/ou titânio podem interferir nas propriedades dielétricas de cerâmicas a base de titanato de bário (BaTiO_3), quando elas são sinterizadas a laser. Cerâmicas à base de titanato de bário a dopado com lantânio ($\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{Ti}_{1-n}\text{O}_3$) foram produzidas e sinterizadas a laser. A fase cristalina foi verificada por difração de raios X, informações sobre a microestrutura das amostras sinterizadas a laser foram obtidas com a ajuda da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada para caracterização dielétrica do material. Como resultados preliminares foram obtidos corpos cerâmicos com uma densidade relativa de 93%, e com boa homogeneidade na microestrutura. Os valores mais altos da permissividade dielétrica das cerâmicas, foram observados para as amostras com desvio estequiométrico onde a razão $[\text{Ba}]/[\text{Ti}] < 1$.

Palavras-chave: Titanato de Bário, Ferroeletricidade, Eletrocerâmicas.

INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BaTiO_3) é um material ferroelétrico com alta resistividade e importantes aplicações da indústria eletro-eletrônica, principalmente com dielétrico em capacitores cerâmicos e termistores. As propriedades elétricas deste material dependem consideravelmente de suas condições de processamento, como por exemplo, a atmosfera circundante, temperatura de sinterização, concentração de dopantes, tamanho de grãos, e razão Ba/Ti, etc. [1]. Quando dopadas com íons trivalentes no sítio do Ba, as cerâmicas de BaTiO_3 podem apresentar uma característica de coeficiente positivo de resistividade com a temperatura (PTCR), apresentando um caráter

semicondutor e um aumento drástico da resistividade com o aumento da temperatura acima da temperatura de Curie [2]. A propriedade PTCR é explicada com base na criação de uma dupla barreira de potencial do tipo *schottky* formada pela presença de estados aceitadores na região de contorno de grão [1-2].

A absorção de oxigênio pela região de contorno de grão aumenta a densidade de estados aceitadores. No entanto a concentração de oxigênio é substancialmente reduzida quando o titanato de bário é sinterizado BaTiO_3 em atmosfera redutora, isso que promove uma diminuição na resistividade a temperatura ambiente [2].

Portanto, Neste trabalho estudamos o efeito da razão $[\text{Ba}+\text{La}]/[\text{Ti}] = n$, com ($n = 0.999$; 1.000 e 1.002), nas propriedades dielétricas de cerâmicas de titanato de bário (BaTiO_3) sinterizadas a laser.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de BaTiO_3 foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido, usando como precursores o BaCO_3 (Synth 99%), o TiO_2 (Vetec 99,9%) e o La_2O_3 (ALDRICH 99.9 %). Os precursores foram pesados variando a razão $[\text{Ba}+\text{La}]/[\text{Ti}]$ para três concentrações distintas: i) (BT-A) estequiométrico - $0.998\text{Ba} + 0.002\text{La} / 1.000 \text{ Ti} = 1.000$; ii) (BT-B) deficiência de Ti - $0.998\text{Ba} + 0.002\text{La} / 0.998 \text{ Ti} = 1,002$, e iii) (BT-C) excesso de Ti - $0.998\text{Ba} + 0.002\text{La} / 1,001 \text{ Ti} = 0,999$. Após a pesagem os precursores foram homogeneizados em moinho de bolas com esferas de zirconia (ZrO_2) por 24 h, imerso em água destilada, seguindo a razão em volume de 60:30:10, esferas/líquido/precursor, e em seguida foram calcinados a 1200°C por 4 horas (esta etapa foi repetida mais uma vez). Após a segunda calcinação, a formação das fases cristalinas foi verificada por meio da técnica de difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, em modo de varredura contínua, no intervalo 2θ de 20° a 60° , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Para a sinterização, foi adicionado PVA previamente dissolvido em água destilada ($0,1\text{g/ml}$) aos pós e em seguida foram compactados por prensagem uniaxial em corpos cilíndricos com diâmetro de 4 mm e espessura de $\sim 0.8\text{mm}$. Os corpos cerâmicos à verde foram então sinterizados utilizando a técnica de sinterização a laser, na qual um laser de CO_2 (Modelo GEM-100L – Coherent) em modo contínuo é utilizado como a principal fonte de calor, propiciando dessa forma a utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento. A análise microestrutural das cerâmicas sinterizadas foi acompanhada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol - JSM6510-LV). Para a caracterização elétrica, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância utilizando um impedancímetro Solartron 1260. As medidas foram realizadas durante o resfriamento à temperatura de 40°C no intervalo de frequências de 1Hz a 10^7 Hz , com aplicação de um potencial de 500 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a sinterização os pós calcinados a $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$ foram submetidos à prensagem uniaxial, alcançando uma densidade a verde em torno de 55%, e

sinterizados a laser seguindo uma taxa de aquecimento estimada em 2000 °C/min e atingindo uma temperatura máxima em torno de 1350 °C (densidade de potencia de ~6.0 W/mm²) por 30s. Após a densificação de um lado da amostra, o mesmo procedimento foi repetido para o segundo lado. O procedimento total de sinterização durou cerca de 2 min. Na Tabela 1 apresentamos a densidade relativa das cerâmicas obtidas para duas condições de densidade de potência, juntamente com a nomenclatura adotada para as três amostras estudadas.

Tabela 1. Densidade relativa dos corpos cerâmicos sinterizados a laser para diferentes densidades de potencias.

Nomenclatura	[Ba+La]/[Ti]	Densidade relativa	
		5,0 W/cm ²	6,0 W/cm ²
BT-C	1,000	(91.0±2)	(91.3±2)
BT-B	1,002	(91.2±1)	(91.6±1)
BT-A	0.999	(92.5±2)	*

* Houve formação de fase líquida e a amostra não foi medida.

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a laser 5,0 W/cm² por 20s. Como pode ser visto, todas as amostras apresentam fase majoritária BaTiO₃ indexadas de acordo com a ficha de dados PDF 71-2110 do banco de dados cristalográficos JCPDS. Também observamos que a cerâmica sinterizada a laser apresentou uma pequena quantidade da fase Ba₆Ti₁₇O₄₀. A amostra com deficiência de titânio não apresentou segunda fase.

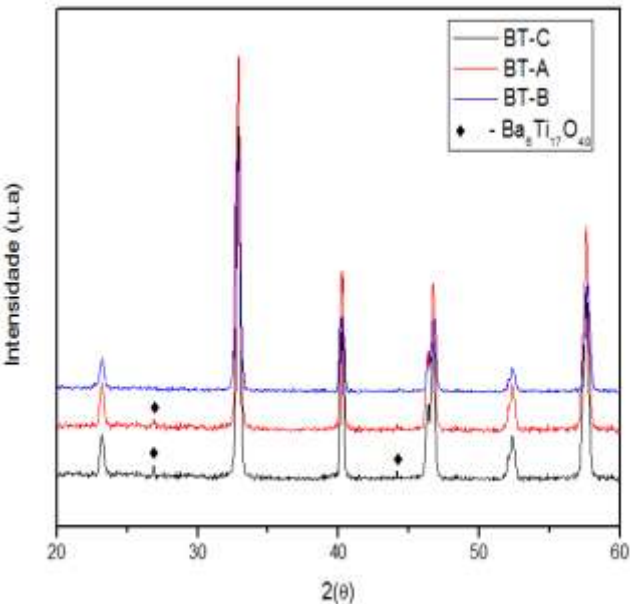


Figura 1- Difratograma dos pós de Titanato de Bário

A Figura 2 apresenta as micrografias das cerâmicas sinterizadas a laser, das amostras BT-A, BT-C e BT-B com a razão $[Ba+La]/[Ti]$ iguais a 0,999; 1,000, 1.002 respectivamente. Sinterizadas com densidades máxima de potencia de 5 W/cm^2 .

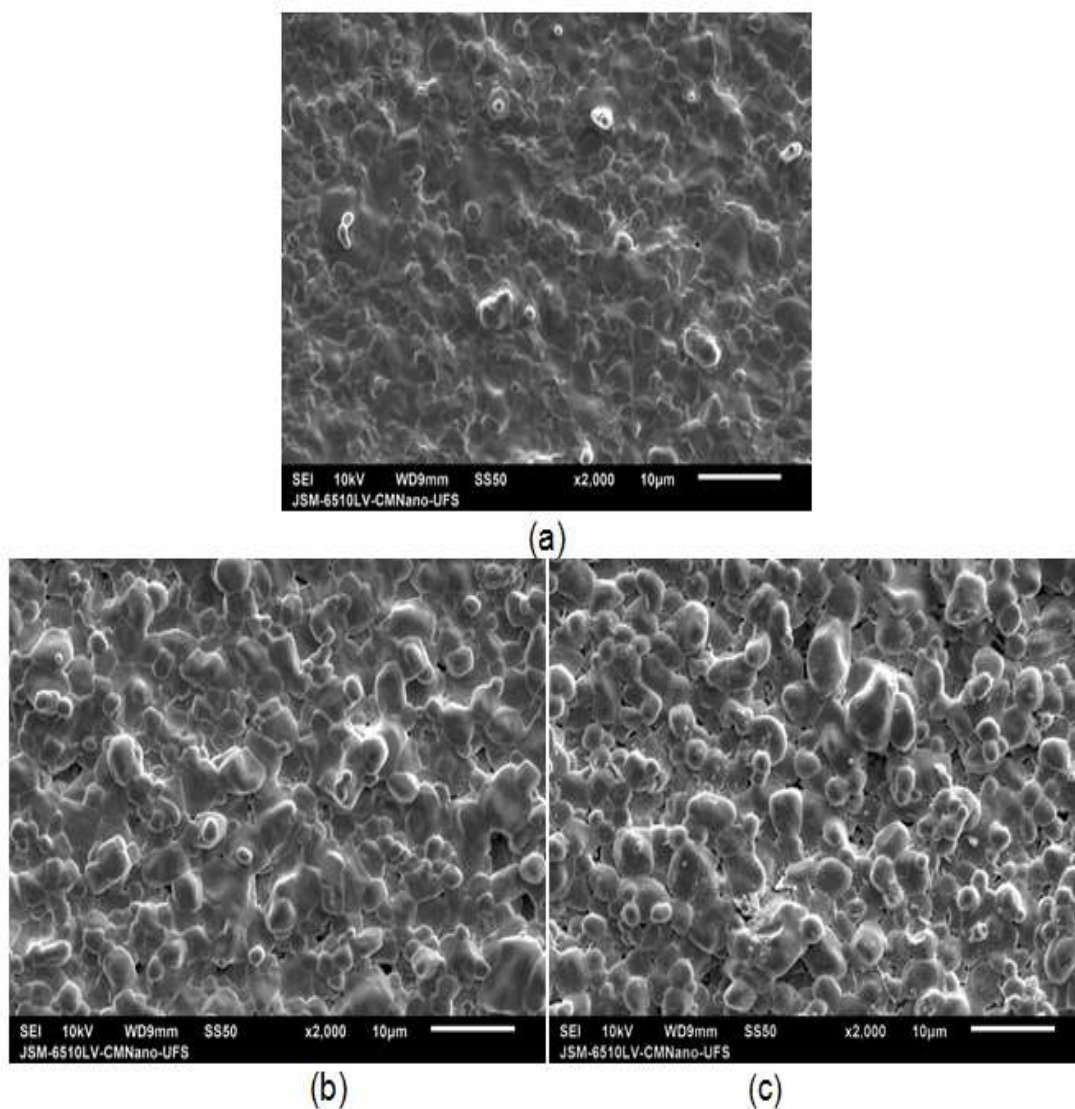


Figura 2- Imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas a laser.

A cerâmica com excesso de titânio, amostra BT-C (figura 2-a) apresentou uma distribuição media de grãos com tamanho entre $(2-5 \mu\text{m})$, A amostra BT-A figura 2-b $(4-6 \mu\text{m})$, a amostra BT-B com déficit de titânio figura 2-c $(4-6 \mu\text{m})$. Na Figura 3 apresentamos o espectro de impedância do BT sinterizado a uma densidade de potencia maxima de 5 W/mm^2 por 30s, a medida foi realizada a temperatura de 40°C sob um potencial de 500mV.

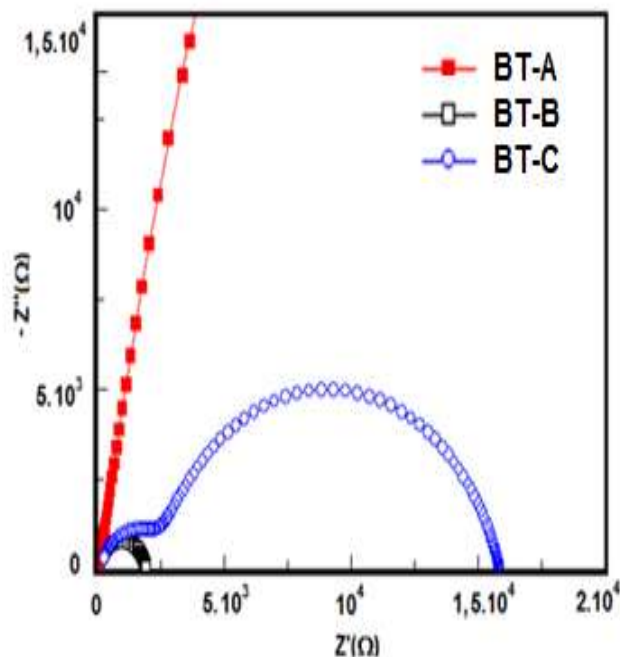


Figura 3 - Espectro de impedância das cerâmicas de BT dopadas com lantânio, e sinterizadas a laser. As resistividades foram calculadas a temperatura ambiente e as cosntantes dielétricas são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Propriedades elétricas do titanato de bário dopado com lantânio BT:La a temperatura ambiente.

[Ba]/[Ti]	ρ (K Ω .cm)	$\epsilon_{\max}$ (F/m)
BT-A	1600	$\sim 10^{-6}$
BT-B	30.5	$\sim 10^{-8}$
BT-C	200	$\sim 10^{-7}$

CONCLUSÕES

Pós de titanato de bário dopados com lantânio foram sintetizados com sucesso pelo método da reação de estado sólido. Em concordância com estudos recentes apresentados na literatura, este trabalho reafirma a eficácia da sinterização a laser na obtenção de corpos cerâmicos densos. Neste trabalho foram obtidas cerâmicas de titanato de bário dopadas com lantânio com densidade relativa de $(93 \pm 2)\%$ e boa homogeneidade microestrutural, com tamanho médio de grãos de $(7 \pm 5) \mu\text{m}$, quando sinterizadas sob a condição de $\rho_{\max} = 5.0 \text{ W/cm}^2$ por 20s seguindo uma taxa de aquecimento estimada em $2000 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Um fator importante para a obtenção de corpos cerâmicos sem trincas foi à densidade à verde encontrada como ideal em $(53 \pm 3)\%$.

As cerâmicas com maior quantidade de titânio apresentaram uma resistividade bem mais baixa que a cerâmica que contem a mesma proporção de íons de bário

e titânio. No processamento a laser de cerâmicas de titanato de bário foram obtidas cerâmicas semicondutoras, com valores de ϵ baixos, entre tanto dentre as estequiometrias estudadas o valor mais alto da permissividade dielétrica foi obtido para as cerâmicas onde a razão $[Ba]/[Ti] = 0,998$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] R.D. Roseman, N. Mukherjee, *Journal Electroceramics*, 10, 117 (2003).
- [2] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 3 531–38 (2001).
- [3] Ceramic Materials for Electronics. Processing, Properties and Applications, 2nd Ed., Ed. Relva C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., New York (1991).
- [4] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. Florida, Saunders College, 1976.
- [5] KANG, L.; JOONG, S. *Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure*. Elsevier Oxford, p 1-89, 2005.

THE INFLUENCE OF SMALL STOICHIOMETRIC DEVIATIONS IN THE PROPERTIES DIELECTRIC OF BARIUM TITANATE CERAMICS LASER SINTERING.

ABSTRACT

It has recently been investigated the influence of the laser sintering on the electrical properties of the ceramic bodies. This work is dedicated to studying how a small deviation stoichiometric barium and / or titanium may interfere with the dielectric properties of ceramics based on barium titanate ($BaTiO_3$) when they are sintered by laser. Ceramics based on doped barium titanate lanthanum ($Ba_{0,998}La_{0,002}Ti_{1-n}O_3$) were produced and laser sintering. The crystalline phase was verified by X-ray diffraction, information on the microstructure of the sintered samples laser were obtained with the aid of the technique of electron microscopy (SEM) and, the impedance spectroscopy technique was used to characterize the dielectric material. The preliminary results obtained show ceramic bodies with a density of 93% and with good homogeneity of the microstructure. The high values of dielectric permittivity of the ceramics were observed for samples with a deviation where the stoichiometric ratio $[Ba]/[Ti] < 1$.

Key-words: Barium Titanate, ferroelectricity, electroceramics.