

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA SEMICONDUTORA DE ESTRUTURA PEROVSKITA

Moraes, C.A.²; Thomsen, A.E.³; Gralik, G.¹; Raupp-Pereira, F.^{1,2}; Hotza, D.^{1,3}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

²Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

³Departamento de Engenharia Química (EQA)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

rauppereira@yahoo.com.br

RESUMO

Uma cerâmica semicondutora de estrutura perovskita foi produzida pela rota de reação no estado sólido em alta temperatura. Titanato de cálcio (CaTiO_3) foi preparado misturando-se carbonato de cálcio (CaCO_3) e dióxido de titânio (TiO_2) em moinho de bolas. As misturas obtidas foram calcinadas a 1150°C realizando ciclos térmicos sucessivos. A distribuição de tamanho de partículas (DTP) e análise mineralógica (DRX) dos pós foi realizada. Resultados da caracterização mineralógica revelam alterações de intensidade na formação de CaTiO_3 com variações no ciclo de tratamento térmico. A resistividade elétrica foi determinada para caracterizar o fluxo de corrente elétrica específica do sistema cerâmico.

Palavras chave: cerâmica semicondutora, perovskita, termistor.

INTRODUÇÃO

Eletrocerâmicas, devido a suas estruturas modificáveis e propriedades físicas, apresentam numerosas aplicações⁽¹⁻⁷⁾. São aplicadas industrialmente como materiais de interconexão e substratos tais como Al_2O_3 , BeO, AlN, LTCC (*low temperature co-fired ceramics*) para o micro-empacotamento de circuitos eletrônicos⁽⁸⁻¹¹⁾ ou como componentes de circuito individuais com funções específicas como capacitores, sensores⁽⁴⁻⁵⁾. Um substrato dielétrico pode ser isolador com minimização das perdas dielétricas (piezo, piro, ou ferroelétrico)⁽¹²⁻¹⁴⁾ ou condutor que responda a um estímulo tal como temperatura, umidade, pressão^(4, 5).

Há quatro tipos de sensores de temperatura que são usados nas aplicações domésticas, industriais e médicas ⁽¹⁵⁾: termopares, detectores de temperatura de resistência (RTD), sensores de circuito integrado (CI) e termistores. Esses últimos são um tipo de resistor, que muda sua resistência em função da temperatura. A variação da resistência, que pode ser um aumento ou uma diminuição com a variação de temperatura, é dependente da geração de portador e da mobilidade^(4, 5).

Os termistores que exibem valores altos de resistência quando a temperatura aumenta são chamados de PTC (do inglês: *positive temperature coefficient*, coeficiente de temperatura positivo). Os resistores de PTC comerciais podem ser divididos em dois grupos ⁽¹⁶⁾: termistores de silício termicamente sensíveis, usados para a compensação de temperatura de dispositivos semicondutores e termistores de comutação que são ativados para evitar sobre carregamento dos circuitos.

Os termistores que exibem uma diminuição na resistência com temperatura crescente são chamados de NTC (do inglês: *negative temperature coefficient*, coeficiente negativo da temperatura). Comparado aos termistores PTC, os NTC possuem uma ampla área de aplicação, podendo ser classificados de acordo com uma das três características elétricas fundamentais; corrente-tempo, voltagem-corrente e resistência-temperatura ⁽¹⁷⁾.

A estrutura de perovskita, que se refere a compostos representados pela fórmula ABO_3 , consiste nos planos AO_3 com um quarto dos interstícios octaédricos ocupados pelos cátions em B ^(13,15). O tetraedro nesta estrutura está vazio, diminuindo seu grau de complexidade comparado à estrutura de espinélio, com uma ocupação local em A facilmente prevista por íons grandes como Ba, Sr e Ca e íons menores em B⁽¹⁵⁾.

Uma reação química de estado sólido no sentido clássico ocorre quando o transporte local de matéria é observado na formação de novas fases cristalinas, caracterizando, normalmente, reações heterogêneas. A formação de espinélio pode ser utilizada como exemplo de reação do estado sólido, com a formação de um terceiro óxido. Defeitos cristalográficos são essenciais na reatividade dos sólidos. Além disso, as interfaces desempenham um papel importante nas reações do estado sólido, com reações químicas ocorrendo entre espécies e defeitos, que podem ser associadas a transformações estruturais e mudanças de volume ⁽¹³⁻¹⁷⁾.

Neste trabalho, são apresentados e discutidos resultados do desenvolvimento experimental de cerâmicas semicondutoras de composições cerâmicas criteriosamente preparadas no arranjo atômico do $CaTiO_3$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com base nas definições de estrutura cristalina e de reações no estado sólido, sob condições controladas, foram preparadas composições a partir de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de dióxido de titânio (TiO_2). A localização das composições M1 e M2, pode ser observadas de forma simplificada no diagrama binário CaO-TiO_2 (C-T). Este sistema (apresentado na Figura 1), apesar de o equilíbrio termodinâmico em condições normais de funcionamento industrial geralmente não ser alcançado, foi utilizado para prever tendências de reações com adequação das composições e parâmetros de processamento.

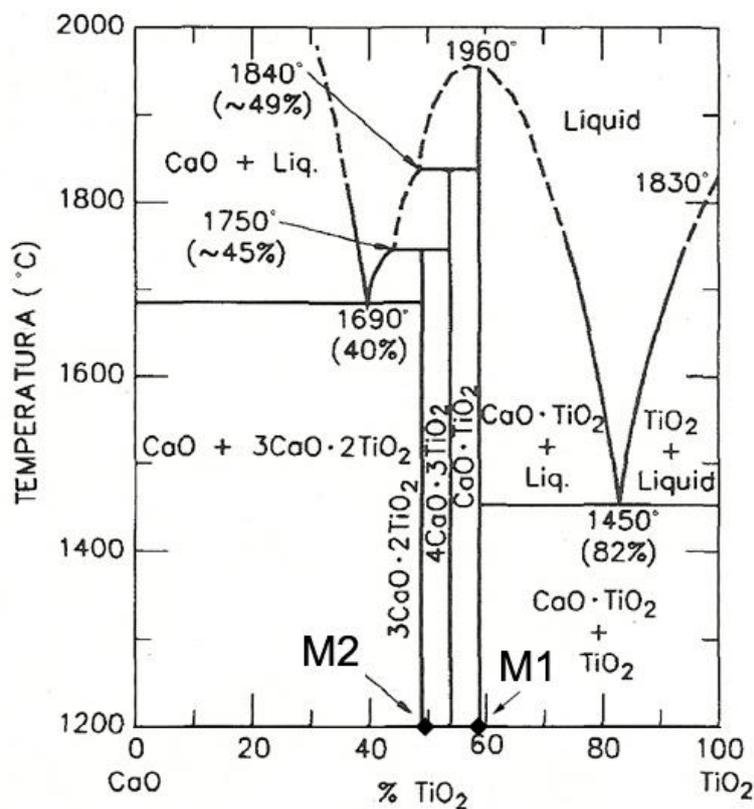


Figura 1 - Localização das composições investigadas M1 e M2 no diagrama binário do sistema CaO-TiO_2 (C-T).

As composições foram preparadas com o processo de mistura dos compostos CaCO_3 (Vetec) e TiO_2 (Aldrich) a seco em moinho de bolas do tipo gira jarro por um período de 24 h. Utilizando-se M1 como a composição de referência para a determinação dos parâmetros de processamento, foi determinada a distribuição de

tamanho de partículas (DTP, Master Sizer 2000, Malvern). A técnica experimental de dilatométrica óptica (3ODLT, Misura), além do diagrama CaO-TiO₂, foi utilizada para a determinação das condições de tratamento térmico (calcinação). Esse processo foi realizado com três ciclos sucessivos (representados na Figura 2) com taxa de aquecimento de 10°C/min e 2 h de patamar (forno Jung J200). Entre as sucessivas calcinações, os pós-resultantes foram cominuídos manualmente em almofariz de ágata. A determinação dos fenômenos associados às reações físico-químicas dos compósitos formulados foi realizada por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG, STA EP 409, Netzsch) a 10°C/min em atmosfera oxidante.

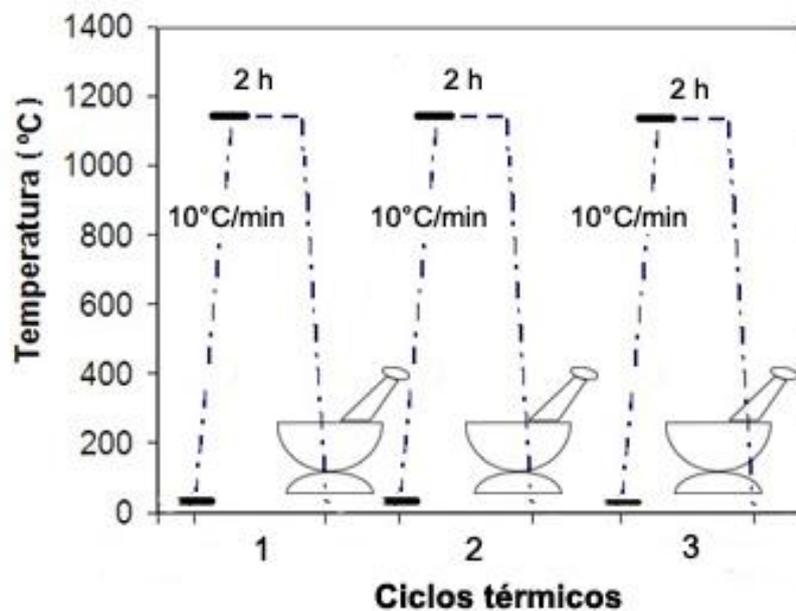


Figura 2 - Ciclo térmico experimental de calcinação (linha tracejada) detalhado em etapas sucessivas de aquecimento (10°C/min, indicada pela linha forte), seguido por resfriamento natural e desaglomeração em almofariz de ágata.

Para investigar as fases cristalinas formadas, após cada etapa de calcinação, os pós foram submetidos à caracterização mineralógica por difratometria de raios-X (DRX, Philips, PW 3710). Medidas de condutividade elétrica foram realizadas com amostras cilíndricas com diâmetros (d) de 22 mm e espessura (L) entre 1 e 3 mm. A condutividade elétrica (σ) foi medida por meio do método padrão de duas pontas, utilizando como fonte de tensão DC um Keithley, modelo 6220. A diferença de potencial foi medida com um eletrômetro (6517A, Keithley). O cálculo da resistividade foi realizado seguindo a equação $\rho = [(\pi/4) \cdot (V/I) \cdot (1/L)]$, sendo: ρ a resistividade ($\Omega \cdot m$), d

o diâmetro da amostra (20 mm), V a diferença de potencial (volt), I a tensão (ampere) e L a espessura da amostra (mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3(a) é apresentada a distribuição granulométrica da composição M1, que representa o tamanho de partícula médio ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$) obtido pela forma de processamento aplicado às misturas dos pós. A Figura 3(b) revela a temperatura de tratamento térmico (calcinação) estabelecida pela curva de retração térmica linear para M1 com início do amolecimento marcado a $\sim 1150^\circ\text{C}$ com uma retração aproximada de 33%.

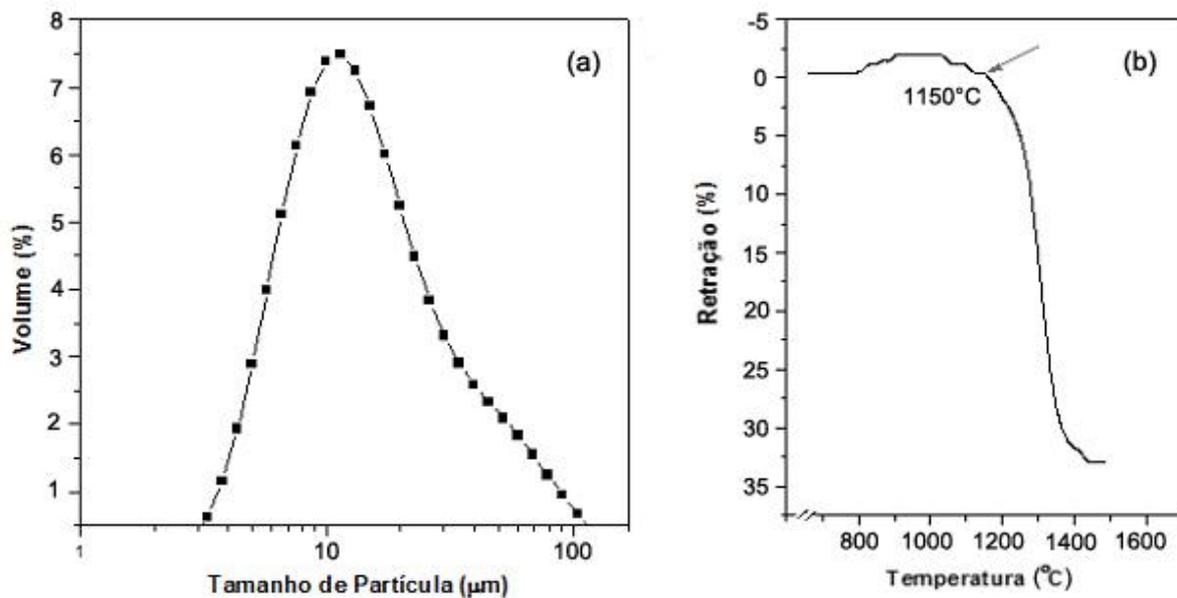


Figura 3 - (a) Distribuição do tamanho de partícula e (b) retração térmica linear por microscopia de aquecimento da composição M1.

A decomposição térmica obtida pela calcinação dos compostos químicos pode ser detalhada pela observação da análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG, Figura 4). Com auxílio da termogravimetria, observa-se que a formação do titanato dá-se acima de 500°C e a perda de massa do composto desenvolve-se até $\sim 800^\circ\text{C}$. O pico exotérmico apresentado pela ATD entre 650 e 800°C refere-se à principal faixa de decomposição do carbonato e à formação do titanato. Acima de 800°C , ocorre uma pequena perda de massa em consequência da continuidade da reação do carbonato residual na formação do titanato de cálcio.

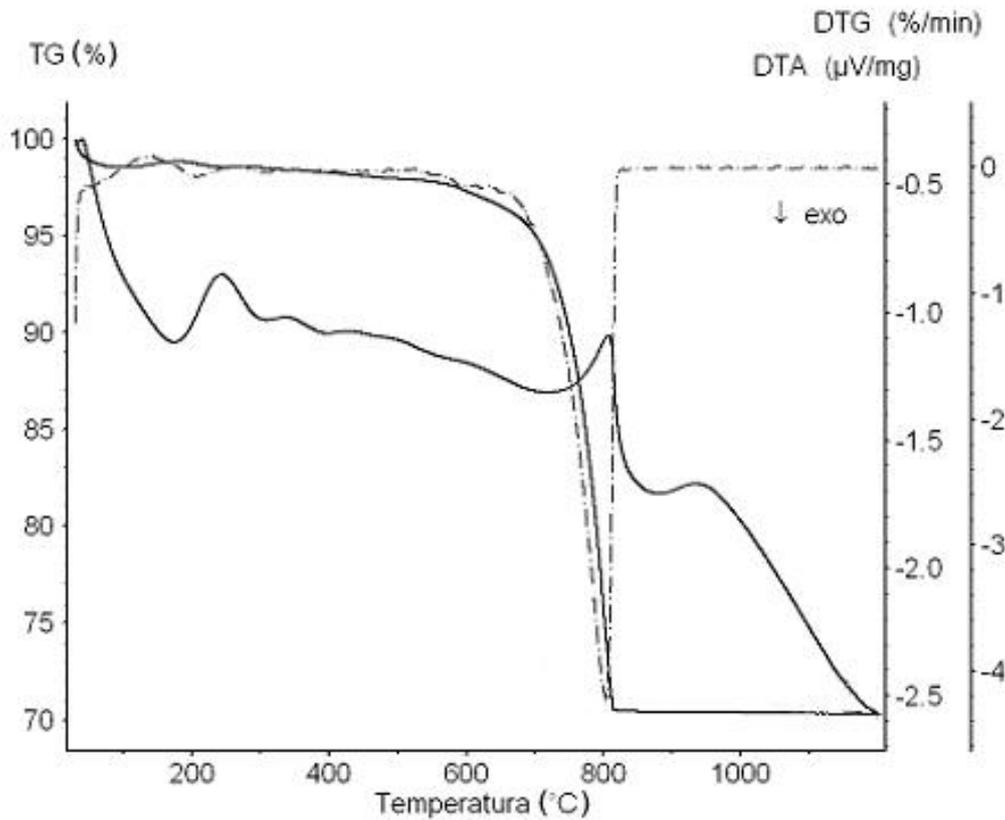


Figura 4 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da composição M1.

Na Figura 5 são apresentados os DRX representados de forma sobreposta para os diferentes ciclos térmicos. A evolução da cristalização do titanato de cálcio (CaTiO_3) é demonstrada com um perfeito alinhamento dos picos característicos da fase.

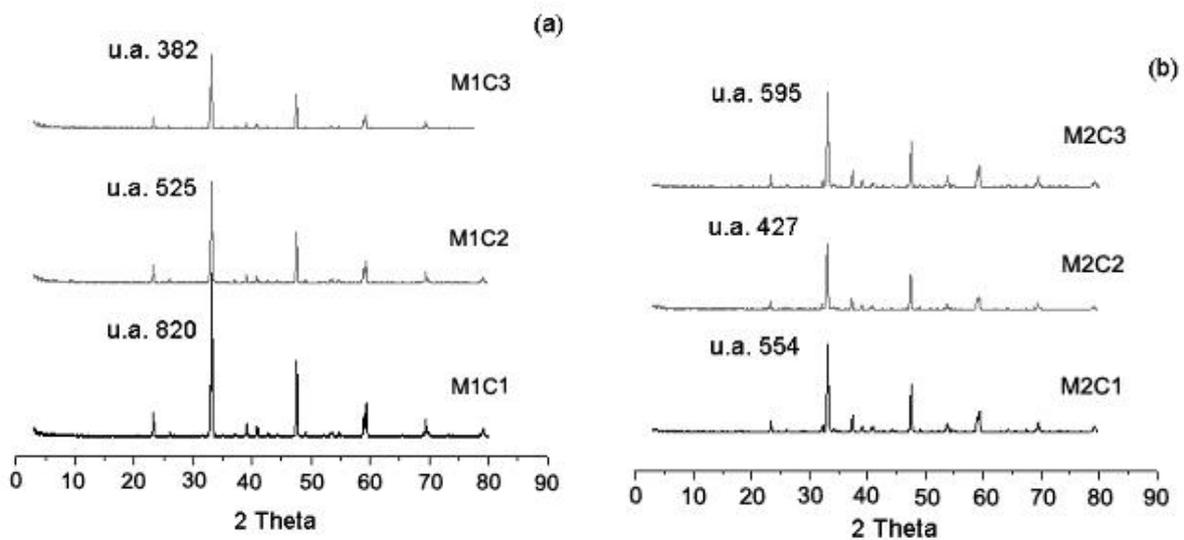


Figura 5 – DRX com marcação arbitrária da intensidade do principal pico da fase cristalina CaTiO_3 : ciclos térmicos(a) Mistura 1 e (b) Mistura 2.

A estrutura cristalina do CaTiO_3 se desenvolve de forma bem definida em todos os ciclos térmicos executados, apesar da variação da intensidade dos picos registrada pela leitura da sua principal raia de difração por volta de 33° (marcados por unidade arbitrária).

Na Tabela 1 podem-se observar a resistividade e a condutividade das composições calcinadas nos três ciclos térmicos (C1, C2 e C3). Verifica-se que a composição M1 apresenta uma menor resistividade em relação à amostra M2 e que as sucessivas calcinações proporcionaram um decréscimo da resistividade e um aumento da condutividade das amostras para M1. Já nas amostras da M2, as calcinações sucessivas não apresentaram uma relação linear com a resistividade e condutividade, tendo uma queda de resistividade após a primeira calcinação, mas voltando a aumentar com a terceira calcinação.

Tabela 1: Resultados de resistividade e condutividade elétrica para M1 e M2.

Composição	Ciclo térmico	Resistividade ($\Omega.m$)	Condutividade (S/cm)
M1	C1	$1,551 \times 10^9 \pm 0,444 \times 10^9$	$7,872 \times 10^{-10} \pm 1,746 \times 10^{-10}$
	C2	$8,328 \times 10^8 \pm 2,311 \times 10^8$	$1,450 \times 10^{-9} \pm 0,312 \times 10^{-9}$
	C3	$6,087 \times 10^8 \pm 1,604 \times 10^8$	$1,948 \times 10^{-9} \pm 0,409 \times 10^{-9}$
M2	C1	$5,732 \times 10^{10} \pm 1,390 \times 10^{10}$	$2,022 \times 10^{-11} \pm 0,394 \times 10^{-11}$
	C2	$2,840 \times 10^{10} \pm 0,777 \times 10^{10}$	$4,227 \times 10^{-11} \pm 0,899 \times 10^{-11}$
	C3	$7,185 \times 10^{10} \pm 1,734 \times 10^{10}$	$1,604 \times 10^{-11} \pm 0,303 \times 10^{-11}$

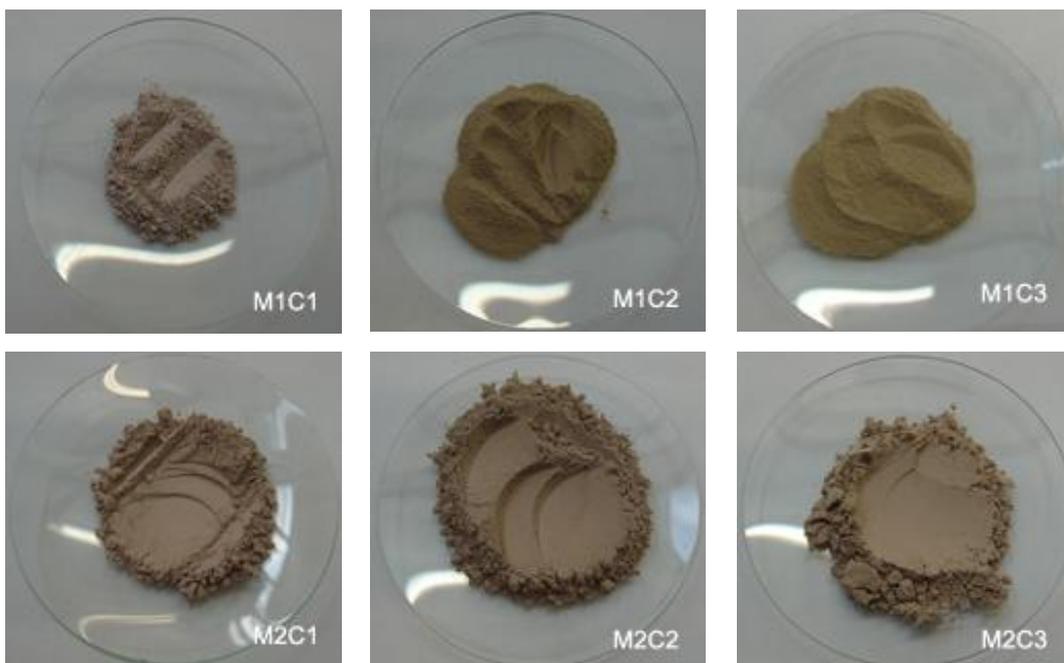


Figura 6 - Fotografias dos pós-calcinados (M1 e M2) nos ciclos térmicos (C1, C2 e C3).

Ambas as misturas podem ser enquadradas numa faixa de condutividade característica de materiais semicondutores, sendo que M2 aproxima-se da zona de materiais isolantes com uma faixa de grandeza normalmente variando de 10^{-10} a 10^{-22} S/cm. A Figura 6 revela uma significativa alteração colorimétrica em M1 após os diferentes ciclos térmicos de calcinação aplicados.

CONCLUSÕES

O diagrama de fases do sistema CaO-TiO₂ prevê a existência de três compostos estáveis, Ca₃Ti₂O₇, Ca₄Ti₃O₁₀ e CaTiO₃, tendo os dois primeiros uma decomposição peritética (formação de líquido e fases sólidas) por volta de 1750°C e 1840°C, respectivamente. O terceiro composto, CaTiO₃, forma-se de forma congruente a 1960°C, com um eutético a 1450°C entre CaTiO₃ e TiO₂. Apesar de o equilíbrio termodinâmico na investigação realizada pela rota de reação no estado sólido em alta temperatura não ter sido alcançado, as composições M1 e M2 revelaram tendências de reações perfeitamente adequadas à obtenção de cerâmicas semicondutoras de estrutura perovskita. As alterações provocadas pelos diferentes ciclos de calcinação revelam a importância do controle do processo térmico sobre as características resultantes dos compostos sintetizados. Os resultados da avaliação arbitrária quantitativa do titanato de cálcio e das medidas elétricas realizadas nos diferentes ciclos de calcinação, demonstraram ser fundamental a investigação da evolução microestrutural com manipulações controladas de componentes e de processamento. A fabricação de termistores desse sistema pode permitir um significativo aumento das temperaturas de operação (~800°C), porém com uma grande resistividade à temperatura ambiente. A versatilidade do titanato de cálcio (M1 e M2), preparado por reações no estado sólido em altas temperaturas a partir de CaO e de TiO₂, fica registrado com a grande variação das medidas elétricas realizadas, de $1,449 \times 10^{-9}$ a $4,227 \times 10^{-11}$ S/Cm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio ao CNPq, à CAPES.

REFERÊNCIAS

1. R.E. Newnham, "Electroceramics", *Rep. Prog. Phys.* 52 (1989) 123-156.
2. R.E. Newnham, G.R. Ruschau, "Smartelectroceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 131, (1991), 463-80.
3. R.W. Whatmore, "Electronic ceramics", *Phys. Technol.*, 19, (1988), 58-66.
4. R.C. Buchanan (Ed.), "Ceramic materials for electronics", 2004, CRC.
5. C.B. Carter, M.G. Norton, "Ceramic materials: Science and engineering", 2007, Springer.
6. A.J. Moulson, A.J. Herbert, "Electroceramics: Materials, properties, applications", Edition 2, 2003, John Wiley.
7. LL. Hench, J.K. West, "Principles of electronic ceramics", 1993, Wiley.
8. R.R. Tummala, "Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 5, (1991), 895-908.
9. U. Chowdry, A.W. Sleight, "Ceramic substrates for microelectric packaging", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 17, (1987), 323-340.
10. G Kelly, J Alderman, C Lyden, J Barrett, "Microsystem packaging: Lessons from Conventional low cost IC packaging", *J. Micromech. Microeng.*, 7, (1997), 99-103.
11. S. Annas, "Advances in LTCC for ever increasing microelectronic applications" *IEE Elect. Tech. Conf.*, (2003), 1691-1693.
12. Y. Xu, "Ferroelectric materials", 1991, North Holland.
13. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", 1971, Academic Press.
14. R.W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials," *Rep. Prog. Phys.*, 49, (1986), 1335–1386.
15. R.M. German, "Sintering theory and practice", 1991, Wiley.
16. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", 1995, Wiley &, 255-276.
17. F.F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1, (1989), 3-15.

CHARACTERIZATION AND PROCESSING OF CERAMICS SEMICONDUCTOR PEROVSKITE STRUCTURE

ABSTRACT

Semiconducting ceramics of perovskite structure was produced by the route of solid state reaction at high temperature. Calcium titanate (CaTiO_3) was prepared by mixing calcium carbonate (CaCO_3) and titanium dioxide (TiO_2) in a ball mill. The mixtures obtained were calcined at 1150°C performing successive thermal cycles. The measurement of particle size distribution and the mineralogical analysis of the powders were performed. Mineralogical characterization results indicated changes in intensity in the formation of CaTiO_3 with variation in the heat treatment cycle. The electrical resistivity was measured to characterize the flow of specific electric current of the ceramic system.

Keywords: semiconductor ceramics, perovskite, thermistor.