

Efeito da atmosfera no comportamento PTCR de cerâmicas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ dopadas com Y^{3+}

Effect of atmosphere on PTCR behavior of Y^{3+} doped $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ ceramics

J. C. A. Santos & R. S. Silva

*Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil
jerrecristiano@gmail.com*

Materiais cerâmicos com coeficiente positivo de resistência com a temperatura (PTCR) à base de BaTiO_3 são largamente aplicados na indústria eletrônica como dispositivos termistores. Neste trabalho nós estudamos a síntese sinterização e caracterização elétrica de cerâmicas de titanato de bário e cálcio ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ - BCT) dopados com 0,3 mol% de Y^{3+} , visando o estudo do comportamento PTCR. A síntese dos pós foi realizada pelo método dos precursores poliméricos e sinterizados em forno elétrico com controle de atmosfera. Para a síntese e caracterização utilizamos as técnicas de difração de raios X e espectroscopia de impedância. Os pós calcinados a 1200 °C apresentaram fase majoritária BCT e após sinterização a 1350 °C por 2h, 4h e 6h, a fase cristalina única foi obtida. Observamos que cerâmicas sinterizadas em atmosfera redutora apresentaram melhor comportamento PTCR quando comparadas com as cerâmicas sinterizadas em atmosfera aberta.

Palavras chaves: Termistor; Cerâmicas; Titanato de bário e cálcio

Ceramics materials presenting positive coefficient of resistance with temperature (PTCR) based on BaTiO_3 are widely applied in electronic industry as thermistor devices. In this work, we have studied the synthesis, sintering and electrical characterization of the barium calcium titanate ceramics ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ - BCT) doped with 0.3 mol% of Y^{3+} in order to study of PTCR behavior. The powder synthesis was performed by the polymeric precursor method and sintered in electric oven at controlled atmosphere. The synthesis and characterization were performed using the X-ray diffraction and impedance spectroscopy techniques. The calcined powders at 1200 °C presented a majority BCT phase and after sintering at 1350 °C for 2h, 4h and 6h, the single crystalline phase was obtained. We have observed that the sintered ceramics in reducing atmosphere showed better PTCR behavior when compared to that sintered in open atmosphere.

Keywords: Thermistor; Ceramics; Barium calcium titanate

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos à base de titanato de bário (BaTiO_3 – BT) possuem larga aplicação industrial principalmente como capacitores cerâmicos multicamadas (MLCC), devido a sua alta constante dielétrica e boa estabilidade com a variação da temperatura [1,2], e como dispositivos termistores, devido à variação de sua resistividade com a temperatura quando dopados com íons tri- ou pentavalentes[3,4].

Os principais problemas relacionados à aplicação industrial do BT como MLCC são: a presença da transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K e a oxidação de eletrodos de baixo custo (por exemplo, os de níquel) [1]. Com o intuito de solucionar estes problemas, tem se estudado a introdução de outros elementos químicos na sua rede cristalina. Em particular, a introdução de cálcio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ – BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente (mantendo a permissividade alta), aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal (não apresentando a transição de fase destrutiva a até 100 K para a composição com $x = 0,23$) [5], e reduz a oxidação de eletrodos metálicos de baixo custo [2,6,9].

Somando-se a isso, alguns trabalhos recentes têm reportado um comportamento semicondutor no titanato de bário e cálcio dopado com diferentes íons e, além disso, também foi observado um coeficiente positivo de resistência com o aumento da temperatura (PTCR –

Positive Temperature Coefficient of Resistivity), caracterizando um sensor do tipo termistor [9,10,11,12]. A adição de Ca na matriz do BT pode gerar novas características, como por exemplo, a redução da oxidação dos eletrodos e a futura confecção de componentes capacitores e termistores, gerando uma redução dos custos e a otimização das propriedades envolvidas.

O interesse em se obter materiais com propriedade PTCR com diferentes características está centrado na gama de aplicações relacionadas com este efeito, que vai desde um simples aquecedor com controle de temperatura constante até circuitos para desmagnetização de tubos de televisores, totalizando uma produção mundial em torno de $4,5 \cdot 10^8$ peças/ano (duas décadas atrás) somente por um fabricante [3].

A interligação entre os efeitos capacitivos e semicondutores se dá com base nos modelos atualmente aceitos para explicação física do efeito PTCR. De acordo com estes modelos [3,4,13,14] a barreira de potencial, que gera o salto na resistividade (ρ) do material, é proporcional ao número de estados aceitadores presentes no contorno de grão e inversamente proporcional à constante dielétrica, ϵ' . Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivos a síntese, sinterização e caracterização do comportamento PTCR em cerâmicas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3:\text{Y}^{3+}$.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de BCT foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos modificados utilizando como precursores o acetato de bário ($\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, Synth 99%), carbonato de cálcio (CaCO_3 , Synth 99%), isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 97%, Sigma-Aldrich), nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99,995%), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Vetec 99,5%) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Synth 99,5%). Os reagentes foram pesados na proporção estequiométrica para obtenção do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,227}\text{Y}_{0,003}\text{TiO}_3$.

Inicialmente os precursores catiônicos foram, separadamente, misturados ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas ($\sim 70^\circ\text{C}$) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etileno glicol (EG). Por fim as soluções foram misturadas e então foi acrescentado o dopante. Após a completa homogeneização, o pH foi ajustado em 9, com a adição de hidróxido de amônia e a temperatura foi elevada até 100°C para eliminação do excesso de água. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Em seguida fizemos a pré-calcinação a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ para promover a quebra da cadeia polimérica, resultando na formação de um “puff”, ainda com matéria orgânica. Em seguida, o “puff” foi desagregado em almofariz e calcinado a taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 2h a 1200°C . As medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC no intervalo 2θ de 20° a 60° , em modo de varredura contínua, ao passo de $2^\circ/\text{min}$.

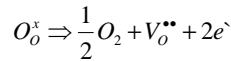
Para compactação, os pós calcinados foram misturados em almofariz a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico) e conformado, por prensagem uniaxial a $120\text{ Kg}/\text{cm}^2$, em corpos cerâmicos cilíndricos. Após a prensagem, as cerâmicas a verde foram aquecidas à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 1h a 400°C , para a retirada do ligante, e em seguida foi iniciado o processo de sinterização em forno elétrico. A sinterização foi realizada a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 1350°C em atmosfera aberta por 2h e em atmosfera redutora (H_2/N_2 -5%/95%) com patamares de 2h, 4h e 6h.

Para realização das medidas elétricas foram confeccionados contatos elétricos pintando tinta prata sobre as faces polidas das cerâmicas sinterizadas, e tratando-as termicamente a $400^\circ\text{C}/30\text{min}$, para eliminação do solvente e cristalização do eletrodo. As medidas elétricas foram realizadas em um analisador de impedância comercial (Solartron 1260) sob aplicação de um potencial constante de 500 mV e variação da frequência de 1Hz a 10MHz. Os dados foram obtidos sob condições isotérmicas durante o ciclo de resfriamento, no intervalo de temperatura de 360° a 40°C .

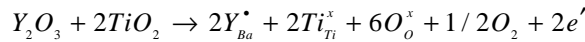
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 apresentamos os difratogramas de raios X do BCT dopado com 0,3 mol% de Y após calcinação a 1200°C por 2h, e da cerâmica sinterizada a 1350°C por 2h, 4h e 6h em atmosfera redutora (H₂/N₂ - 5%/95%). No pó calcinado e na cerâmica sinterizada por 2h foi possível observar a formação de outras fases (CaTiO₃, Ba₆Ti₁₇O₄₀). No entanto, nas cerâmicas sinterizadas com tempo de patamar de 4 e 6 horas obtivemos a fase única do BCT. A presença de fases secundárias (CaTiO₃ e Ba₆Ti₁₇O₄₀) é relatada na literatura e estão relacionados com problemas de difusão na matriz do BCT [15,16].

A caracterização elétrica e conseqüentemente a resposta PTCR foi analisada por meio da espectroscopia de impedância. Na Figura 2 apresentamos os espectros de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT:Y³⁺ sinterizadas a 1350°C por 2h em atmosfera aberta e redutora, e medidas à temperatura ambiente. Nestes espectros, o diâmetro do semicírculo no eixo das abscissas (ρ') nos fornece a resistividade total do material estudado, dessa forma, pode ser visto claramente que após a sinterização em atmosfera redutora (detalhe na figura 2) há uma sensível redução (cerca de 3 ordens de grandeza) na resistividade dos corpos cerâmicos. Esse comportamento semicondutor em relação à cerâmica sinterizada em atmosfera aberta se deve a perda de oxigênio devido à presença da atmosfera redutora, onde a perda de oxigênio leva a um mecanismo de compensação eletrônica que é representado pela relação:



No BaTiO₃ dopado com quantidades moderadas de impurezas doadoras (0,1 a 0,3 mol%) [17], o aumento da condutividade a temperaturas abaixo da temperatura de Curie é atribuído ao excesso de elétrons de condução gerados pela incorporação dos doadores na rede cristalina [18], como representado pela equação abaixo:



entretanto, este comportamento semicondutor na cerâmica de BCT:Y³⁺ e sinterizadas em atmosfera aberta não foi observado.

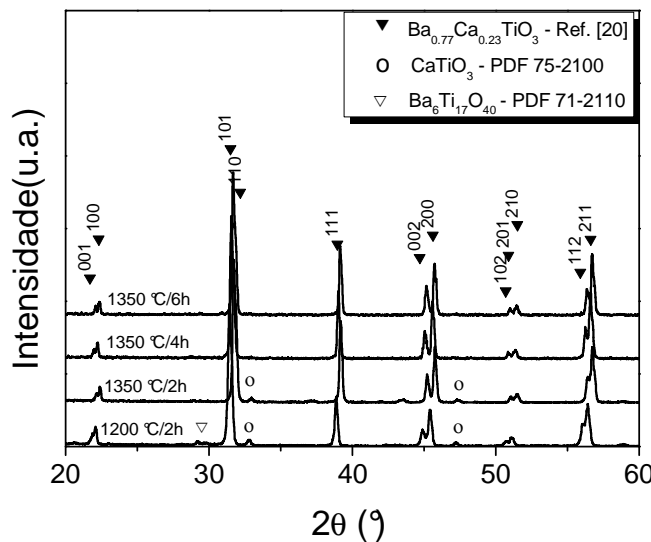


Figura 1: Difratogramas de raios X do pó de BCT dopado com Y³⁺ calcinado a 1200°C/2h e das cerâmicas sinterizadas a 1350°C por 2, 4 e 6h.

Na Figura 3 apresentamos separadamente o comportamento das resistividades das regiões de grão e contorno de grão das cerâmicas sinterizadas em função da temperatura. Analisando as curvas da resistividade do contorno de grão em função da temperatura (Fig. 4a, c e e), podemos observar que o aumento do salto na resistividade (barreira) está diretamente relacionado com o aumento tempo de sinterização em atmosfera redutora. Este resultado sugere um aumento na barreira de potencial [13,14], favorecendo o surgimento do efeito PTCR.

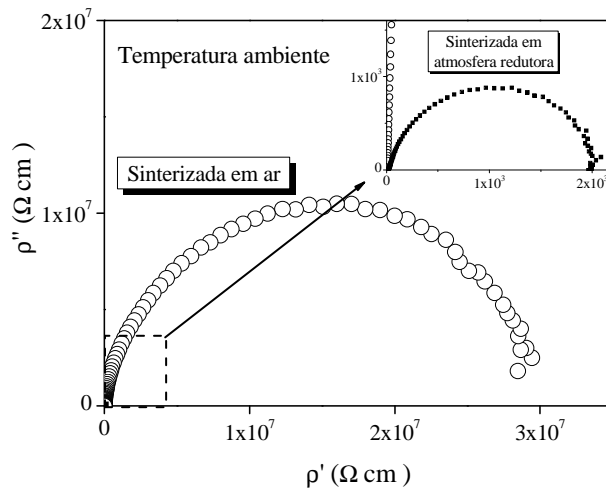


Figura 2: Espectro de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT dopadas com Y^{3+} sinterizadas a $1350^{\circ}C$ por 2h em atmosfera aberta a temperatura ambiente.

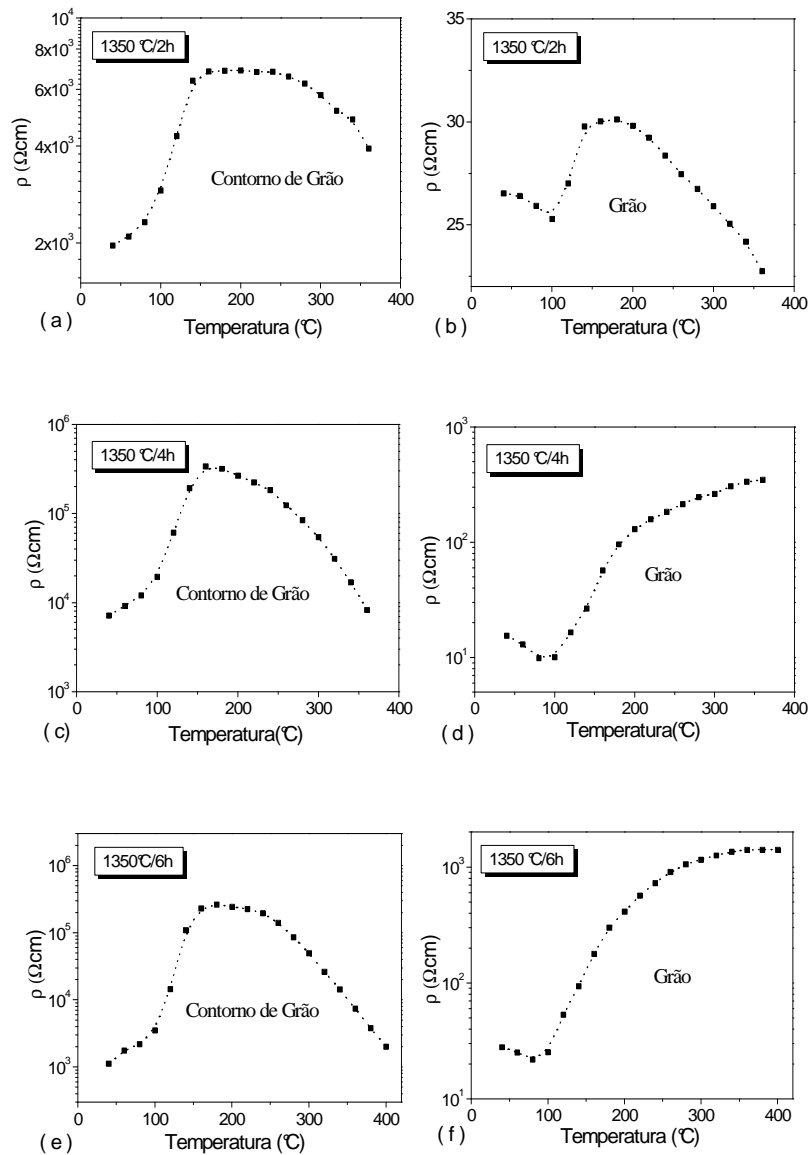


Figura 3: Resistividade versus temperatura para região do contorno de grão (a), (c) e (e). Resistividade versus temperatura para região do grão(b),(d) e (f).

Para as curvas da resistividade do grão em função da temperatura (Fig. 4b, d e f), um comportamento semelhante com o aumento da resistividade com o tempo de patamar também foi observado. Porém o máximo da resistividade parece estar se deslocando para temperaturas mais altas à medida que o tempo de patamar aumenta. Observamos também que o mínimo da curva, relacionado com o pico na constante dielétrica [13,14] e com a transição de fase ferro-paraelétrica, permanece praticamente inalterado. Esse resultado mostra que o efeito PTCR é um efeito de grão e de contorno de grão, sendo que o contorno possui uma maior contribuição no aumento da resistividade.

Um comportamento semelhante para a região de grão foi observado recentemente e foi nomeado de efeito *core-shell* [19], o qual sugere que a região mais externa do grão (shell) contém dopantes aceitadores e possivelmente vacâncias de metal e que estes podem atuar armadilhando elétrons provenientes do interior do grão (core).

É evidente, na Figura 4, que à medida que o tempo de patamar, e conseqüentemente o tempo de tratamento térmico em atmosfera redutora aumenta, ocorre um aumento da contribuição para a resistividade total (contribuições das resistividades de grãos somados a do contorno de grão). Ou seja, à medida que o tempo de sinterização aumenta, também aumenta o salto na resistividade quando comparados os valores de máximo e mínimo das curvas, chegando a quase 3 ordens de grandeza na cerâmica sinterizada por 6 horas. Também é importante observar que a temperatura de máximo da curva permanece inalterada. Este comportamento pode estar relacionado ao tamanho médios dos grãos, porém estudos para verificar essa hipótese serão discutidos em trabalhos posteriores.

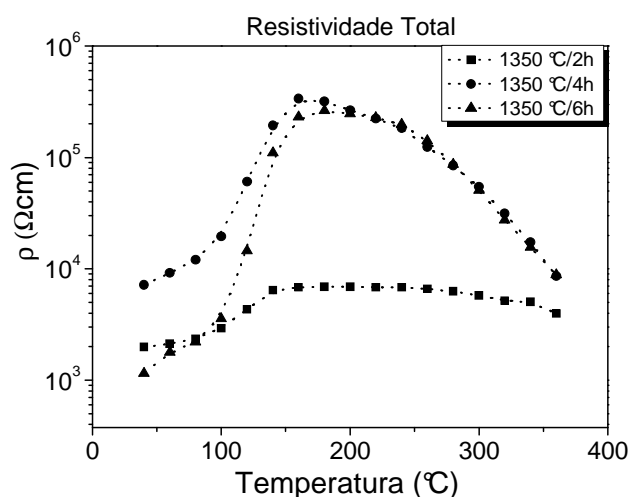


Figura 4: Resistividade total em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopada com Y^{3+} sinterizadas em atmosfera redutora por 2, 4 e 6h.

4. CONCLUSÕES

Pós de titanato de bário e cálcio dopados com 0,3 mol/% de Y^{3+} foram sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Os pós calcinados a 1200 °C/2h e a cerâmica sinterizada a 1350°C/2h apresentaram fases secundárias, porém, após a sinterização a 1350 °C/4h e 6h em forno convencional a fase única BCT foi obtida. Por meio da técnica de espectroscopia de impedância verificamos que as amostras sinterizadas em atmosfera redutora apresentaram uma sensível redução na resistividade de cerca de 3 ordens de grandeza quando comparado com a amostra sinterizada em atmosfera aberta. Também observamos que à medida que o tempo de tratamento térmico em atmosfera redutora aumenta, ocorre um aumento da contribuição para a resistividade total originária da região de contorno de grão. Este comportamento sugere um aumento na barreira de potencial e favorece o surgimento do comportamento PTCR.

5. AGRADECIMENTOS

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

1. YANG, G.Y.; DICKEY, E.C.; RANDALL, C.A. et al.; Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation. *Journal of Applied Physics* 96:7492 (2004).
2. TIKHONOVSKY, A. ; KIM, K.; LEE, S.K. et al. Effect of Ca addition on Grain Size and Crystal Phase of Barium Titanate Nanopowders. *Japanese Journal of Applied Physics* 45:8014-8019 (2006).
3. HUYNBRECHTS, B.; ISHIZAKI, K.; TAKATA, M. Review The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate. *Journal of Materials Science*. 30:2463-2474 (1995).
4. ROSEMAN, R.D.; MUKHERJEE, N. PTCR Effect in BaTiO₃: Structural Aspects and Grain Boundary Potentials. *Journal Electroceramics*, 10:117-135 (2003).
5. MITSUI, T.; WESTPHAL, W.B. Dielectric and X-Ray Studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃. *Physical Review* 124:1354-1359 (1961).
6. HAN, Y.H.; APPLEBY, J.B.; SMYTH, D.M. Calcium as an acceptor impurity in BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society* 70:96 (1987).
7. ZHUANG, Z.Q.; HARMER, M.P.; SMITH, D.M. The Effect of Octahedrally-Coordinated Calcium on the Ferroelectric Transition of BaTiO₃. *Materials Research Bulletin* 22:1329-1335 (1987).
8. MAZON, T.; HERNANDES, A.C. et al. Structural and dielectric properties of Nd³⁺-doped Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics* 97:104113 (2005).
9. JAYANTHI, S.; KUTTY, T.R.N. Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods. *Materials Science and Engineering B* 110:202-212 (2004).
10. VÖLTZKE, D.; ABICHT, H.-P.; PIPPEL E. ; WOLTERS DORF, J. Ca-containing additives in PTC-BaTiO₃ ceramics: effects on the microstructural evolution. *Journal of the European Ceramic Society* 20:1663-1669 (2000).
11. BELOUS, A.G.; VYUNOV, O.I.; KOVALENKO, L.L. Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of (Ba_{1-x-y}M_yY_x)TiO₃ (M=Ca,Sr,Pb) PTCR Ceramics. *Inorganic Materials*, 39:133-138 (2003).
12. NIIMI, H.; MIHARA, K.; SAKABE, Y. Influence of Ba/Ti Ratio on the Positive Temperature Coefficient of Resistivity Characteristics of Ca-Doped Semiconducting BaTiO₃ Fired in Reducing Atmosphere and Reoxidized in Air. *Journal of the American Ceramic Society* 90:1817 (2007).
13. HEYWANG, W. Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers. *Solid State Electron*. 3:51-58 (1961).
14. JONKER, G. H. Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate. *Solid-State Electronics* 7:895-903 (1964).
15. MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd edn, John Wiley & Sons LTD, England (2003).
16. SILVA, R.S.; M'PEKO, J.C.; FONTES, L.C.; HERNANDES, A. C. Cation Size Effects-Modified Phase and PTCR Development in Er³⁺ Ca²⁺ Co-Doped BaTiO₃ Ceramics During Sintering. *Mat. Res.*, 12:287-290 (2009).
17. DESU, S. B.; PAYNE, D. A. Interfacial Segregation in Perovskites: IV, Internal Boundary Layer Devices. *Journal of the American Ceramic Society* 73:3416 (1990).
18. HEYWANG, W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society* 47:484-490 (1964).
19. FIORENZA, P.; NIGRO, R.L.; DELUGAS, P.; RAINERI, V.; MOULD, A. G.; SINCLAIR, D. C. Direct imaging of the core-shell effect in positive temperature coefficient of resistance-BaTiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters* 95:142904 (2009).
20. BARBOSA, L.B.; REYES ARDILA, D.; ANDREETA, J.P. Crystal growth of congruent barium calcium titanate by LHPG. *Journal of Crystal Growth* 231:488-492 (2001).