

# Sinterização a laser e caracterização do comportamento PTCR de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>:La

Laser sintering and PTCR effect characterization of BaTiO<sub>3</sub>:La ceramics

M. S. Silva; C. H. Santos; R. S. Silva

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil*

*ssilva990@hotmail.com*

O titanato do bário (BaTiO<sub>3</sub> - BTO) é um material ferroelétrico largamente aplicado na indústria de eletrônica na forma de monocristal e cerâmica. Devido a sua alta permissividade ( $\epsilon = 1500-4000$ ), ele é bastante utilizado como dielétrico em capacitores cerâmicos. Quando parcialmente dopado com cátions trivalentes no sítio do bário, cerâmicas a base de BaTiO<sub>3</sub> exibem um caráter semicondutor do tipo PTCR (*Positive temperature coefficient of resistivity* - (Coeficiente positivo da resistividade com a temperatura) próximo à temperatura de curie. Devido a esta característica, estes materiais possuem vasta aplicação em dispositivos eletrônicos como por exemplo, sensores de temperatura e nível de líquidos, controladores de corrente e tensão, etc. Neste trabalho tivemos como objetivos a síntese por reação do estado sólido, a sinterização a laser e a caracterização elétrica de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> dopadas com La<sup>3+</sup> (BT:La), a fim de verificar a influência do processamento a laser em suas propriedades semicondutoras. No processo de sinterização a laser, um laser do CO<sub>2</sub> é usado como principal fonte de calor e os corpos cerâmicos são submetidos a elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (aproximadamente em 2000°C/min). Para a caracterização das amostras utilizamos as técnicas de microscopia de eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia da impedância.

Palavras-Chave: Titanato de bário; sinterização a laser; cerâmicas ferroelétricas

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub> – BTO) is a ferroelectric material widely applied in the electronics industry both in single crystal and ceramic forms. Due to its very high permittivity ( $\epsilon = 1500-4000$ ), it has been used extensively as dielectric in ceramic capacitors with outstanding properties. When partially doped with trivalent cations at the barium sublattice, BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics exhibit a PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) semiconductive character close to Curie temperature. Due to this characteristics, these materials possess vast application on electronics devices like: temperature and liquid level sensors and current and voltage controller. The main of this work was the synthesis by solid state reaction, the laser sintering and the electrical characterization of La<sup>3+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics (BT:La) in order to verify the laser processing influence on its semiconductivity properties. In the laser sintering process, a CO<sub>2</sub> laser is used as the main heating source and the ceramics bodies are submitted at very high heating and cooling rate (at about 2000°C/min). X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Impedance Spectroscopy techniques were employed to characterization process.

Keywords: Barium titanate; laser sintering; ferroelectric ceramics.

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub> – BT) tem sido largamente estudados nos últimos anos, este tipo de material possui uma vasta aplicação industrial principalmente como capacitores cerâmicos multicamadas (MLCC), devido a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura, e como dispositivos termistores, devido à variação de sua resistividade com a temperatura [1 e 2].

Quando dopado com diferentes íons (trivalentes ou pentavalentes), o titanato de bário pode apresentar um comportamento semicondutor do tipo NTC ou PTC (coeficiente negativo ou positivo de resistência com o aumento da temperatura) [3]. Estes dispositivos são conhecidos na indústria eletro-eletrônica como termistores e possuem uma larga produção industrial com aplicação em praticamente todos os dispositivos eletrônicos, atuando na proteção dos circuitos ou até mesmo no controle e monitoramento da temperatura em veículos, UTIs neo-natal, etc. Porém, a compreensão dos fenômenos físicos envolvidos ainda é controversa e os modelos atualmente aceitos não explicam o processo em sua totalidade [3 e 4].

Além disso, já é bastante conhecido que existe uma forte relação entre as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos e suas condições de processamento, taxas de aquecimento/resfriamento, atmosfera circundante, condições de sinterização, concentração de dopantes ou impurezas, tamanho de grãos, entre outras [1, 2, 3, 4]. Em particular, durante a sinterização a laser, os corpos cerâmicos são submetidos a taxas de aquecimento e resfriamento extremamente elevadas ( $\sim 2000$  °C/min.), por meio do aquecimento localizado com um laser de  $\text{CO}_2$ , provocando assim alterações em suas propriedades físicas, tanto elétricas quanto ópticas [2, 3, 4, 5]. Mesmo sendo, o titanato de bário, um material cerâmico muito pesquisado, ainda existem poucos relatos sobre este material quando sinterizado a laser. Portanto, neste trabalho tivemos como objetivo a síntese por meio do método da reação de estado sólido, a sinterização a laser e a caracterização PTCR de cerâmicos titanato de bário dopadas com lantânio ( $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  com  $x = 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,4$  mol%).

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de  $\text{BaTiO}_3$  foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido, usando como precursores o  $\text{BaCO}_3$  (Synth 99%), o  $\text{TiO}_2$  (Vetec 99,9%) e o  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Vetec 99 %). Após a pesagem na estequiometria 1:1,  $\text{BaCO}_3:\text{TiO}_2$ , os precursores foram homogeneizados em um moinho de bolas por 24 horas, seguindo a proporção em volume de 60/30/10, esferas de zircônia / água destilada / precursores. Em seguida foi feita a secagem e posterior calcinação dos pós a  $1250$  °C/5h. Para a sinterização, os pós calcinados a  $1250$  °C/5h foram misturados, em almofariz, a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico  $0,1$  g/mL) e conformados, por prensagem uniaxial a  $90$  (Kgf/cm<sup>2</sup>), em corpos cerâmicos cilíndricos de 4mm de diâmetro por  $\sim 1,5$ mm de espessura. Após a prensagem, foi feito o processo de sinterização por radiação laser e convencional em forno elétrico para efeito de comparação. O Fluxograma da Figura 1 ilustra o processo de síntese dos pós de  $\text{BaTiO}_3:\text{La}^{3+}$ .

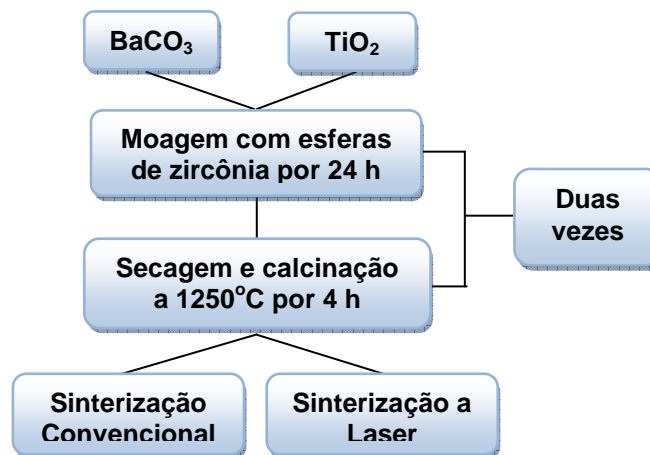


Figura 1: Fluxograma do processo de síntese do  $\text{BaTiO}_3:\text{La}^{3+}$  pelo método da reação de estado sólido.

No processo de sinterização a laser foi utilizado um laser de  $\text{CO}_2$  (Modelo GEM-100L – Coherent), em modo contínuo como principal fonte de aquecimento. O procedimento experimental consistiu em manter o feixe fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. As medidas de difratometria de raios X foram realizadas em modo de varredura contínua num intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2$  °/min em um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC. Para as medidas de resistividade em função da temperatura, as amostras foram pintadas com solução coloidal de platina em suas faces paralelas e tratadas termicamente a  $700$  °C/60min para a cristalização dos eletrodos. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um impedancímetro Solartron 1260 durante o ciclo de resfriamento de  $400$  °C a  $40$  °C, em um intervalo de frequências de  $10\text{Hz}$  a  $10^7$  Hz, com aplicação de um potencial de  $500$  mV.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentamos o comportamento da densidade relativa e absoluta como função do tempo de patamar e da potência máxima. Variando a densidade de potência máxima ( $P_{max}$ ) observamos que a densidade relativa aumenta até  $5,6 \text{ W/cm}^2$  e permanece constante, dentro das incertezas experimentais, para valores superiores. Variando agora o tempo de patamar a  $P_{max}$ , observamos que a partir de 20s de patamar a densidade relativa permanece praticamente constante. Portanto, de acordo com nosso estudo, valores de  $P_{max} = 5,6 \text{ W/cm}^2$ , tempo de patamar de 20s e densidade à verde em torno de 53% são condições necessárias para se obter corpos cerâmicos de BT:La densos e livre de trincas.

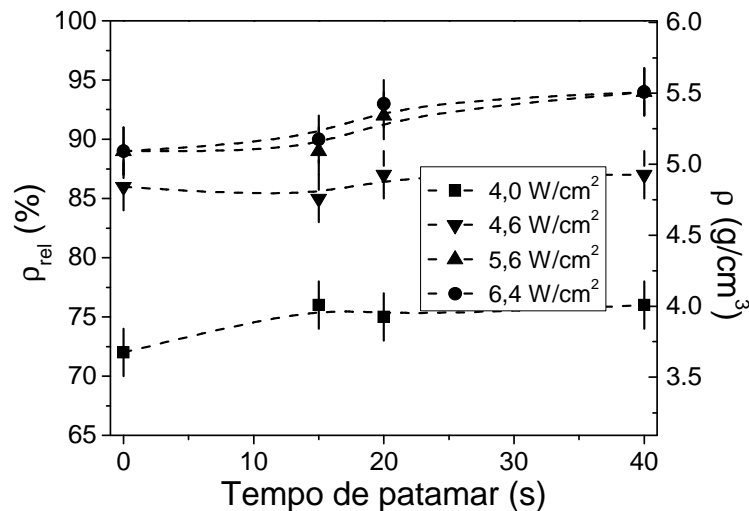
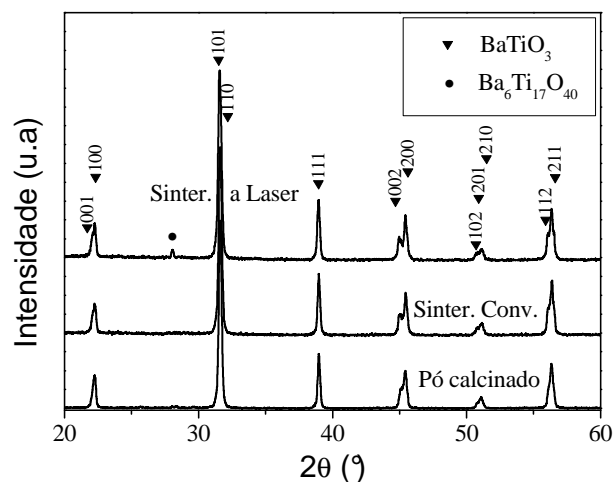


Figura 2: Dependência da densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) densidade com a potência máxima e o tempo de patamar na potência máxima.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas de raios X do pó calcinado a  $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ , da cerâmica sinterizada a  $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$  e da cerâmica sinterizada a laser a  $5,6 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$ . Como pode ser visto, todas as amostras apresentam fase majoritária  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  [7]. A presença desta segunda fase está associada ao processo de sinterização a laser, uma vez que tanto no pó calcinado quanto na cerâmica sinterizada convencionalmente, só observamos a fase  $\text{BaTiO}_3$ .



*Figura 3: Difratoograma de raios X dos pós de BT calcinados a 1250 °C/5h e das cerâmicas sinterizadas a 1350°C/4h e a laser a 5.6W/cm<sup>2</sup> por 20s. Os picos foram indexados de acordo com a referência [7].*

A microestrutura e o tamanho médio dos grãos foram investigados utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como o perfil do feixe laser incidente sobre a amostra é gaussiano, existe um cuidado a ser tomado de modo a reduzir as diferenças microestruturais entre o centro e a borda do corpo cerâmico sinterizado.

Na Figura 4 apresentamos as imagens de MEV da superfície das cerâmicas sinterizadas a laser em diferentes condições. Para as condições de sinterização com densidade de potência máxima  $P_{max} = 4,0 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$  e  $5,6 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$  observamos uma grande heterogeneidade no tamanho dos grãos do centro da amostra (Fig. 4a e 4c) quando comparados à região da borda na mesma amostra (Fig. 4b e 4d). Entretanto podemos observar nas Figuras 4e e 4f que o aumento da densidade de potência para  $6,4 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$  promoveu uma maior homogeneidade microestrutural no corpo cerâmico. Na tabela 1 são apresentados os valores médios de tamanho de grãos no centro e na borda para algumas condições de sinterização estudadas.

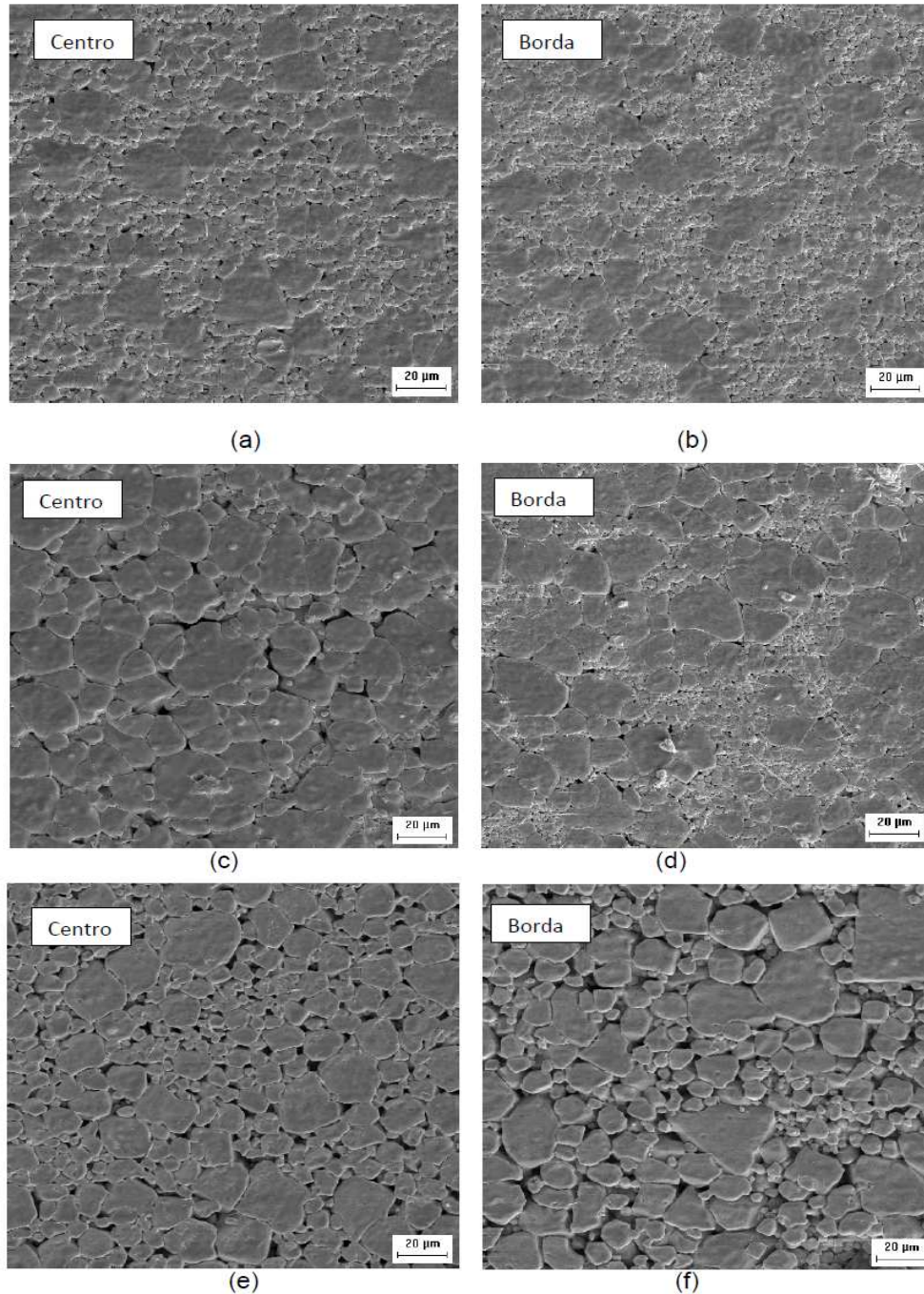


Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica de BT:La sinterizada a laser com patamar de 20s. (a)  $4 \text{ W/cm}^2$  – centro, (b)  $4 \text{ W/cm}^2$  – borda, (c)  $5,6 \text{ W/cm}^2$  – centro, (d)  $5,6 \text{ W/cm}^2$  – borda, (e)  $6,4 \text{ W/cm}^2$  – centro, (f)  $6,4 \text{ W/cm}^2$  – borda.

Tabela 1: Tamanho médio de grão e distribuição de tamanhos para diferentes densidades de potência.

$4 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$		$5,6 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$		$6,4 \text{ W/cm}^2/20\text{s}$	
Centro	Borda	Centro	Borda	Centro	Borda
(2-10) $\mu\text{m}$	(0,2-9) $\mu\text{m}$	(5-15) $\mu\text{m}$	(0,5-15) $\mu\text{m}$	(3-16) $\mu\text{m}$	(3-17) $\mu\text{m}$

Na Figura 5 é ilustrado, para comparação, os espectros de impedância da cerâmica sinterizada a laser a  $P_{max} = 6,4 \text{ W/cm}^2$  por 20s e em forno elétrico a  $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$  e medidos à temperatura ambiente. Note que na cerâmica laser o semicírculo intercepta o eixo  $Z'$  (em aproximadamente  $700 \Omega$ ) indicando uma baixa resistividade dessa amostra, quando comparada com a cerâmica sinterizada no forno, em que não é observada essa intercessão, indicando uma alta resistividade elétrica.

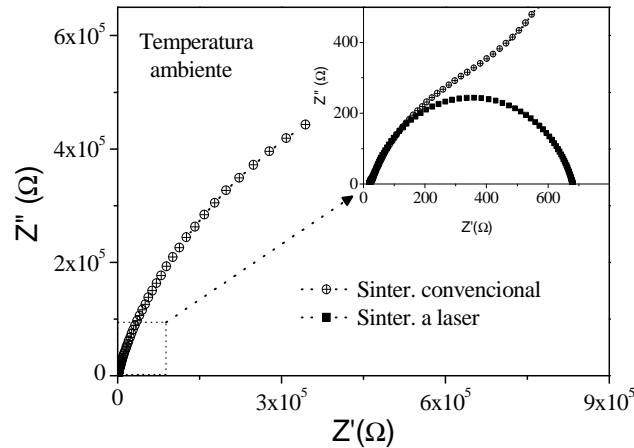


Figura 5: Comparação entre as cerâmicas sinterizada a laser a  $P_{max} = 6,4 \text{ W/mm}^2$  por 20s e em forno elétrico  $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$  e medidos à temperatura ambiente

Baseando-se nos dados de espectroscopia de impedância foram construídas as curvas de resistividade em função da temperatura (curva PTCR) das amostras sinterizadas no forno e a laser nas condições descritas acima (Figura 6). Como pode ser visto, a cerâmica sinterizada a laser apresenta uma resistividade à temperatura ambiente cerca de 3 ordens de grandeza menor do que as cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Além disso, na amostra convencional o salto na resistividade não ultrapassou uma ordem de grandeza, já na amostra sinterizada a laser esse salto foi de 2 ordens de grandezas. Este resultado pode ser atribuído as elevadas taxas de resfriamento (efeito de quenching), que produz uma maior concentração de vacâncias de oxigênio no material, consequentemente maior concentração de  $\text{Ti}^{3+}$ , e dessa forma, resultando em uma cerâmica com maior condutividade.

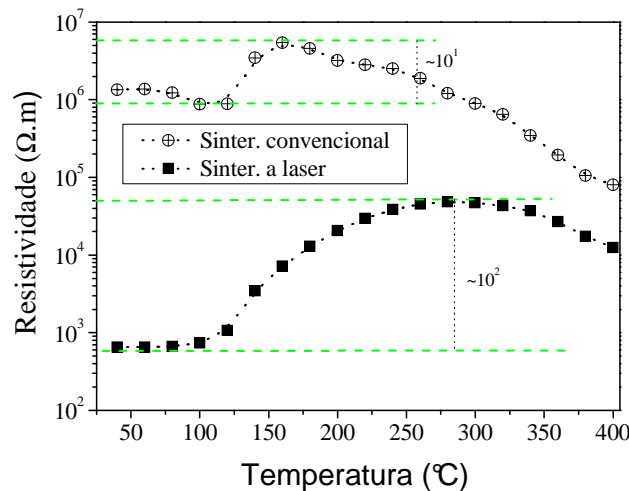


Figura 6: Resistividade em função da temperatura (curva PTCR) das cerâmicas de BT:La sinterizadas: i) Convencionalmente em forno elétrico com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamar de 4 h a  $1350^\circ\text{C}$ ; ii) A laser, sob  $P_{Max} = 6,4 \text{ W/cm}^2$  por 20s e taxa de aquecimento estimada em  $2000^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 4. 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  $\rho_{max} = 6,4 \text{ W/cm}^2$  por 20s seguindo

uma taxa de aquecimento estimada em 2000 °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 sinterizadas a laser apresentaram um comportamento PTCR com um salto na resistividade de quase três ordens de grandezas. Este resultado é inédito uma vez que os relatos presentes na literatura apontam condições de aquecimento e resfriamento lentos para a obtenção do efeito PTCR, fato esse que não ocorre no processamento a laser. As cerâmicas sinterizadas a laser também apresentaram uma resistividade 3 ordens de grandeza menor que as cerâmicas sinterizadas convencionalmente.

## 5. AGRADECIMENTOS

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

- 
1. H. NAGAMOTO, H. KAGOTANI, T. OKUBO, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2053 (1993).
  2. W. HEYWANG, *J. Mater. Sci.* 6, 1214 (1971)
  3. W. HEYWANG, *Solid State Electron.* 3, 51 (1961)
  4. J. NOWOTNY, M. REKAS, Positive temperature coefficient of resistivity for BaTiO<sub>3</sub> based materials, *Ceram. Int.* 17 (1991) 227- 241.
  5. B.M. KULWICKI, PTC materials technology, 1955±1980, in: L.M. Levinson (Ed.), *Advances in Ceramics*, Vol. 1, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1981, pp. 138-154.
  6. N. K. Tolochko, M. K. Arshinov, K. I. Arshinov, and A. V. Ragulya, LASER SINTERING OF SiO<sub>2</sub> POWDER COMPACTS, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 43, Nos. 1-2, 2004
  7. D. Völtzke, H.-P. Abicht, E. Pippel and J. Woltersdorf, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1663 (2000).