

Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica

Renato Alves Pereira

M.Sc., REDEMAT/UFOP

E-mail: renafis@yahoo.com.br

Antônio Alves Mendes Filho

M.Sc., SDO/CETEC

E-mail: antonio.mendes@cetec.br

Fernando Gabriel da Silva Araújo

M.Sc., Dr., DEFIS/REDEMAT/UFOP

E-mail: fgabrielaraujo@uol.com.br

Resumo

Pós de titanato de bário foram produzidos por síntese hidrotérmica, a 220°C, por 20h, na forma estequiométrica pura e dopada com concentrações de lantânio entre 0,2 e 1,0mol%. Os pós foram caracterizados por difração de raios X e, em seguida, prensados a 3000kgf, na forma de pastilhas. As pastilhas foram sinterizadas ao ar a 1250°C por 5h e caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e impedanciometria complexa.

Palavras-chave: síntese hidrotérmica, dopagem, sinterização.

Abstract

Barium titanate powders were produced by hydrothermal synthesis, at 220°C, for 20 hours, in stoichiometric composition and doped with lanthanum varying from 0.2 to 1.0mol%. The powders were characterized by x-ray diffraction and then pressed at 3,000 kgf to form discs. The discs were sinterized on air at 1250°C for 5 hours and characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy and complex impedanciometry.

Keywords: Hydrothermal synthesis, doping, sinterizing.

1. Introdução

Uma das formas de modificar a microestrutura e as propriedades elétricas das cerâmicas de BaTiO_3 é através da dopagem. Por ser ferroelétrico e possuir alta constante dielétrica (>1000), o titanato de bário é um dos materiais cerâmicos mais utilizados na indústria eletroeletrônica. Além de ser empregado como material base para capacitores, também é muito utilizado em sensores de temperatura, por possuir o denominado efeito PTC (coeficiente positivo de temperatura) [1].

A influência da dopagem, nas propriedades do BaTiO_3 , está relacionada com o tipo de íon dopante, raio iônico, concentração do dopante, razão (Ba+dopante)/Ti ou Ba/(Ti+dopante), temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento, no processo de sinterização, atmosfera de sinterização, entre outros [1].

A inserção de íons dopantes em uma rede cristalina poderá provocar dois tipos de defeitos pontuais, segundo o raio iônico do dopante: intersticial ou substitucional. Defeitos intersticiais, na estrutura perovskita, têm sido descartados por diversos autores [2].

Reagentes químicos, como La_2O_3 e outros, têm sido utilizados para dopagem de La em BaTiO_3 . La^{+3} possui número de coordenação 12 e raio iônico 0,123nm e é reconhecido como um típico doador, substituindo o Ba^{+2} , e inibidor do crescimento de grãos [2,3]. Uma das influências do lantânio no BaTiO_3 é a mudança na temperatura de transição de fase [4]. Costa e Mantas [5] constataram a mudança de temperatura Curie de 125°C (BaTiO_3 não dopado) para 115°C (BaTiO_3 dopado com 0,3 mol% de La).

A solubilidade do lantânio no BaTiO_3 também tem sido discutida por diversos pesquisadores. Morrison et al. [4] conseguiram dopagens de até 20mol% de La, em amostras de titanato de bário, sinterizadas a 1350°C, com pressão de 1atm de oxigênio. Para Buscaglia et al. [6], elementos doadores no titanato de bário podem exceder a 10mol%. A cor

do corpo cerâmico, após a sinterização, é, também, um parâmetro que deve ser levado em conta como um indicativo da dopagem. Ainda para Buscaglia et al. [6], pós dopados com 1,0mol% de La apresentaram cor amarelada. Costa e Mantas [5] obtiveram amostras de cor amarelo-claro, quando sinterizadas a 1250°C, e azul, quando sinterizadas a 1350°C, para dopagem de 0,3 mol% de La. O mesmo autor, ainda, afirma que isto é um indicativo que o material é um semicondutor tipo n.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do lantânio nas propriedades do titanato de bário produzido por síntese hidrotérmica. A relevância do uso da síntese hidrotérmica está no fato de a mesma consistir de um método relativamente simples e se destacar frente a outras técnicas, por dispensar as etapas de calcinação e moagem dos pós, além de produzir pós monofásicos, cristalinos e com fator tetragonalidade maior que 1.

2. Materiais e métodos

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98% de pureza), TiO_2 (Ridel-de Haen, 99,8% de pureza) e La_2O_3 (VETEC, 99,99% de pureza) foram utilizados como precursores para síntese do titanato de bário dopado com lantânio na composição $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008$ e $0,010$) e razão (Ba + La)/Ti = 1. Todos os pós foram obtidos por síntese hidrotérmica, a 220°C, por 20h.

A difratometria de raios X foi utilizada para verificar as possíveis fases presentes, cristalinidade, detecção de possíveis impurezas originadas do processo e fator tetragonalidade dos pós e pastilhas sinterizadas.

Após serem desaglomerados, os pós foram prensados uniaxialmente a 3000kgf em forma de pastilhas com aproximadamente 3mm de altura por 10mm de diâmetro. As pastilhas foram sinterizadas a 1250°C, por 5h, em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 1°C/min e taxa de resfriamento de 1°C/min até 600°C. A partir dessa temperatura, o resfriamento foi ao ar.

O tamanho médio de grãos foi obtido através do método dos interceptos, a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As pastilhas sinterizadas foram quebradas e tratadas, termicamente, para revelar os contornos de grão, sendo, em seguida, metalizadas com ouro.

A caracterização elétrica foi feita por impedanciometria complexa. Todas as análises foram feitas com variação de temperatura na faixa de 80° a 195°C e frequência fixa de 1kHz.

3. Resultados e discussão

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos pós analisados revelaram pós cristalinos e monofásicos de titanato de bário, conforme mostrado na Figura 1. Devido ao limite de detecção do equipamento, não foi possível identificar a presença de fases contendo lantânio. Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas também revelaram a formação de titanato de bário monofásico, com estrutura cristalina da perovskita.

Através da difração de raios X, também foi possível observar que os pós de titanato de bário, puros ou dopados, já se encontravam com estrutura tetragonal.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 2, 3 e 4 mostram micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de amostras de titanato de bário hidrotérmico dopado com 0,2mol% de lantânio. A Figura 2 revela a presença de regiões de grãos submicro-métricos, intercalando grãos maiores, da ordem de micrômetros. A Figura 3 mostra região com a estrutura mais grosseira, que apresenta tamanho médio de grãos de 11,05 μm . A Figura 3 apresenta região com microestrutura de grãos não coalescidos, com tamanho médio de grãos de 0,86 μm .

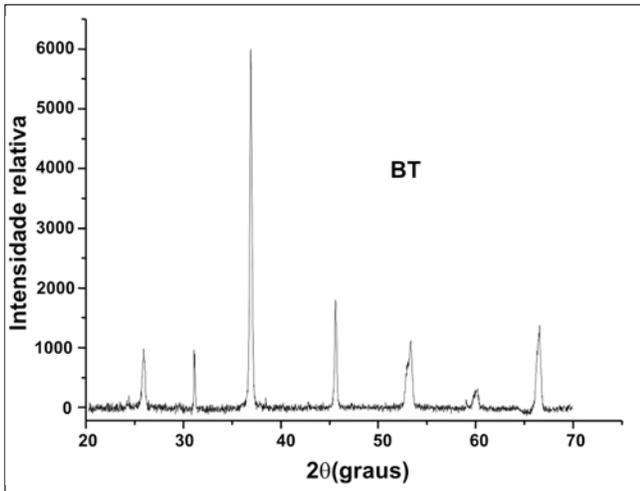


Figura 1 - Difratograma de amostra de titanato de bário hidrotérmico puro, sintetizado a 220°C, por 20h.

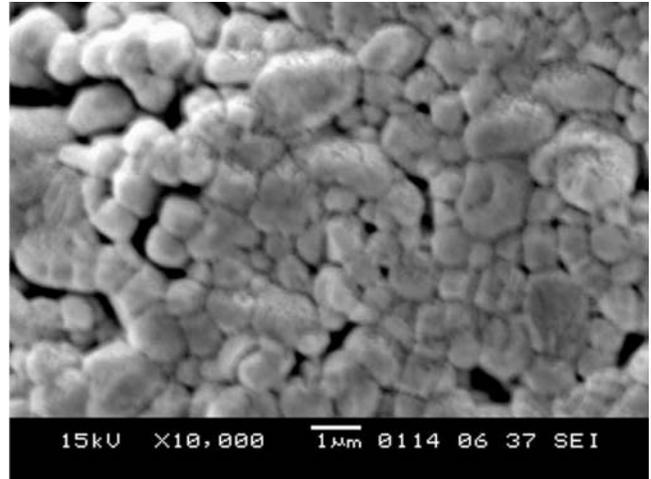


Figura 4 - Micrografia por MEV de amostra de titanato de bário hidrotérmico, dopado com 0,2 mol% de lantânio, sinterizada a 1250°C, por 5h. Tamanho médio de grão de 0,86 µm. 10.000X.

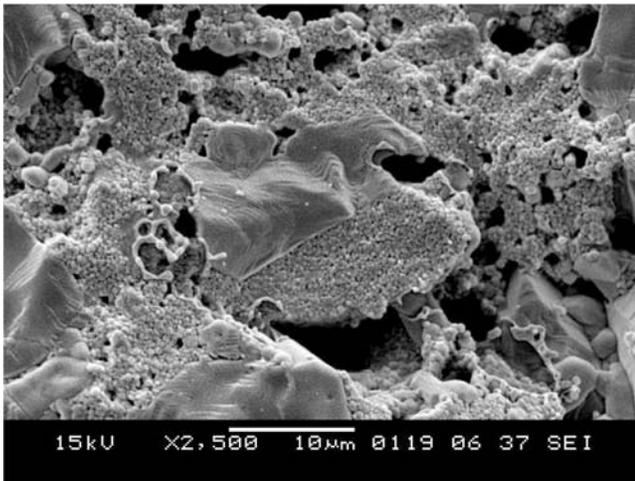


Figura 2 - Micrografia por MEV de amostra de titanato de bário hidrotérmico, dopado com 0,2 mol% de lantânio, sinterizada a 1250°C, por 5h. 2.500X.

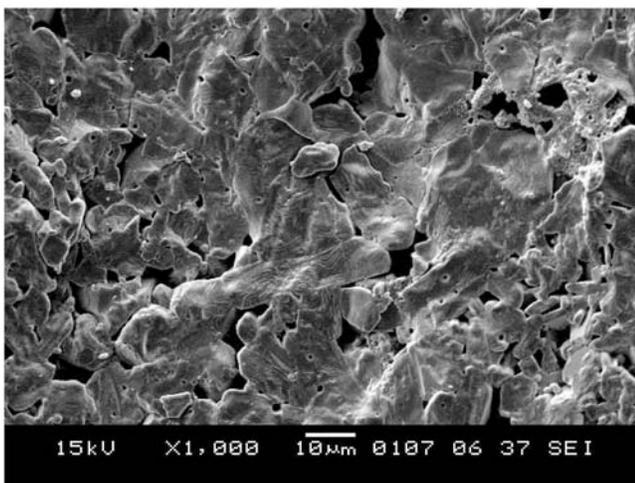


Figura 3 - Micrografia por MEV de amostra de titanato de bário hidrotérmico, dopado com 0,2 mol% de lantânio, sinterizada a 1250°C, por 5h. Tamanho médio de grão de 11,05 µm. 1000X.

Não foi possível, pela análise das micrografias dessas amostras e de todas as demais, medir as frações de grãos pequenos e de grãos grandes, para cálculo exato do tamanho médio de grãos. O procedimento de se fazerem medições separadas, para as diferentes regiões, foi adotado para todas as composições.

O controle do crescimento de grãos na sinterização é um dos efeitos provocados pela dopagem com lantânio. Pela análise das micrografias, tal efeito revela-se mais pronunciadamente em certas regiões que em outras, nas quais se observa crescimento pronunciado dos grãos.

Caracterização Elétrica

As Figuras 5 e 6 revelam que o aumento do teor de lantânio no titanato de bário, de 0 até 1,0 mol%, implica uma diminuição da temperatura Curie, de 123°C para 95°C, concomitantemente com o alargamento da curva de transição de fase e a diminuição de seu pico. A redução da temperatura Curie com a adição de lantânio está de acordo com o trabalho de outros autores [4,5].

A diminuição da temperatura de transição está relacionada à diminuição do tamanho médio de grãos, como já foi demonstrado em vários trabalhos anteriores [7,8], enquanto o alargamento do pico de transformação, assim como sua diminuição, são funções do alargamento da distribuição de tamanhos de grão, mostrada qualitativamente pela análise das micrografias.

Para expressar, quantitativamente, a variação da resistividade elétrica do titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com lantânio, em função da temperatura, foi utilizada a inclinação média da curva resistividade elétrica versus temperatura, mostrada na Figura 7, ou coeficiente de temperatura médio, α_m , definido pela equação (A).

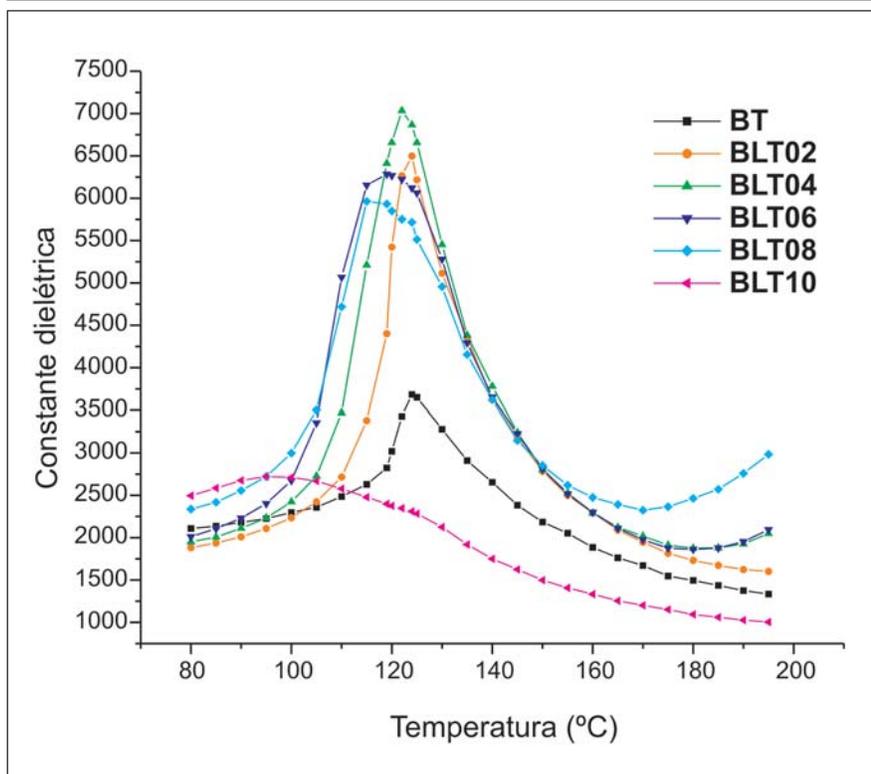


Figura 5 - Gráfico comparativo da variação da constante dielétrica com a temperatura na faixa de 80 a 195°C, de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro (BT) e dopado com 0,2 (BLT02) a 1,0 mol% (BLT10) de lantânio, sinterizadas a 1250°C por 5h. Freqüência 1kHz.

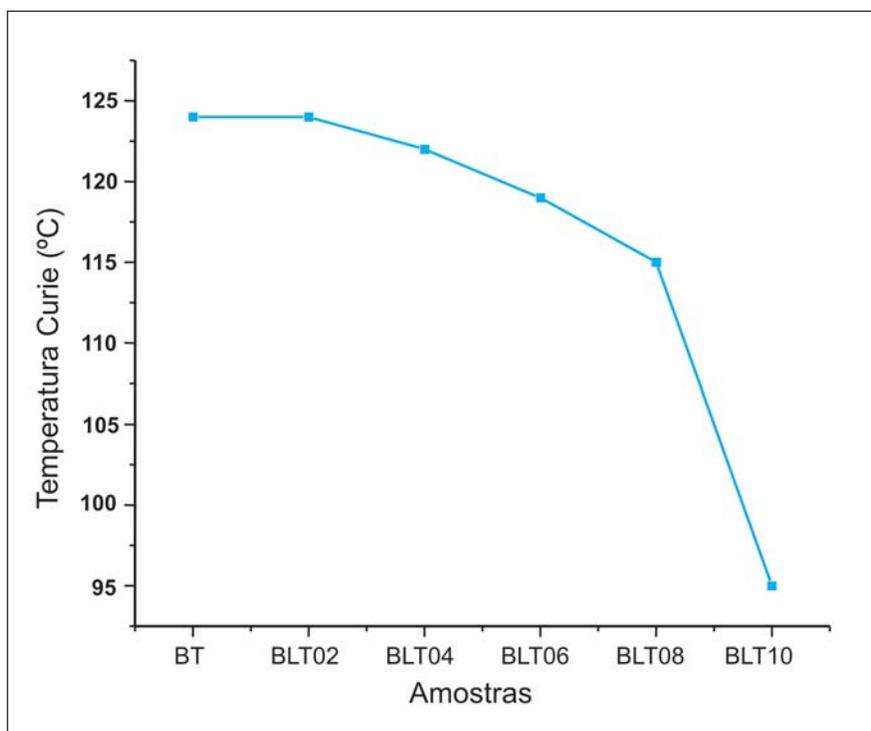


Figura 6 - Gráfico comparativo da variação da temperatura de transição de fase com a dopagem, de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro (BT) e dopado com 0,2 (BLT02) a 1,0 mol% (BLT10) de lantânio, sinterizadas a 1250°C por 5h. Freqüência 1kHz.

$$\alpha_m = \frac{\Delta\rho}{\Delta T} \quad (A)$$

Onde $\Delta\rho$ foi definida, nesse trabalho, como a diferença de resistividade elétrica entre 195°C, a temperatura máxima do ensaio, e 140°C, a temperatura de início do regime crescente de resistividade. É o coeficiente de temperatura que determina o comportamento “PTC” do material, ou seja, quanto maior o valor de α_m , mais adequado será o material para a sua utilização como sensor de temperatura.

Observa-se, pela Figura 8, que o aumento do teor de lantânio de 0,0mol% para 0,6mol%, no titanato de bário, implica um aumento da ordem de 250%, no coeficiente de temperatura, passando de 27.700 Ω mm/°C para 94.750 Ω mm/°C. A partir daí, o aumento na concentração de lantânio promove a diminuição do coeficiente de temperatura, que se reduz para 38.940 Ω mm/°C, com 1,0mol% de lantânio. Portanto foi observado um pico de coeficiente de temperatura correspondente a um máximo efeito PTC, para com a concentração lantânio de 0,6mol%.

De acordo com vários autores [9,10,11], o aumento da resistividade do titanato de bário com a temperatura pode ser explicado pelo modelo de Heywang, que o relaciona com o aumento das barreiras de potencial, nos contornos de grão, com o aumento da temperatura. Nas amostras desse trabalho, foi constatada a diminuição do tamanho médio de grão com o aumento da concentração de lantânio. Isto implica um aumento da superfície total dos contornos de grão e, conseqüentemente, um aumento do coeficiente de temperatura, segundo o modelo de Heywang, até uma concentração de 0,6mol% de lantânio. Para as concentrações de 0,8 e 1,0mol% de lantânio, no entanto, observou-se a diminuição do coeficiente de temperatura, o que, possivelmente, está relacionado a um aumento mais pronunciado da condutividade, em razão da carga eletrônica adicional, o elétron 5d¹, do lantânio em substituição ao bário.

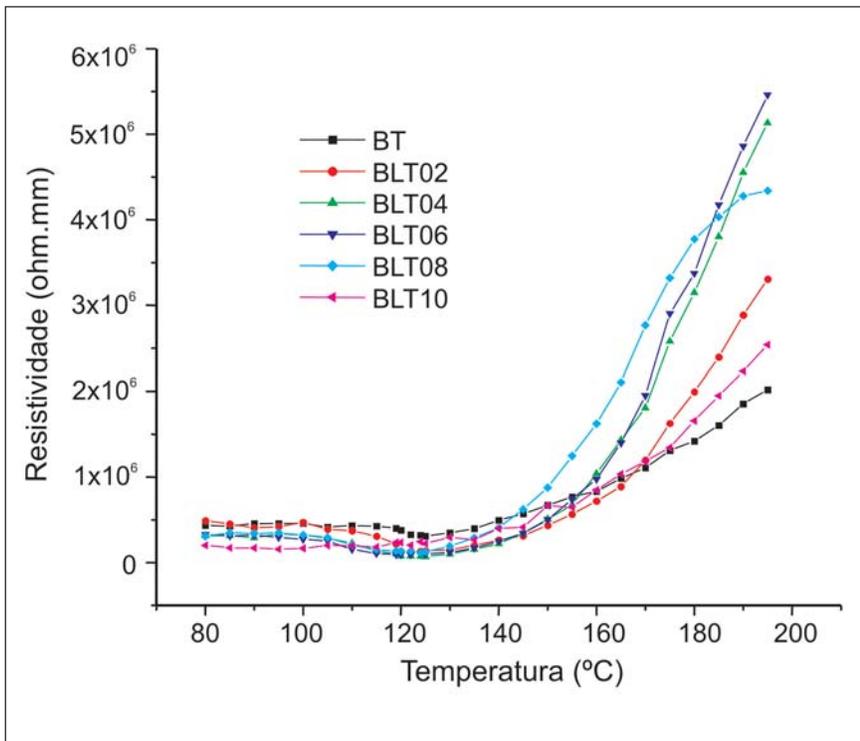


Figura 7 - Gráfico comparativo da variação da resistividade elétrica com a temperatura na faixa de 80 a 195°C, de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro (BT) e dopado com 0,2 (BT02) a 1,0mol% (BT10) de lantânio, sinterizadas a 1250°C por 5h. Frequência 1kHz.

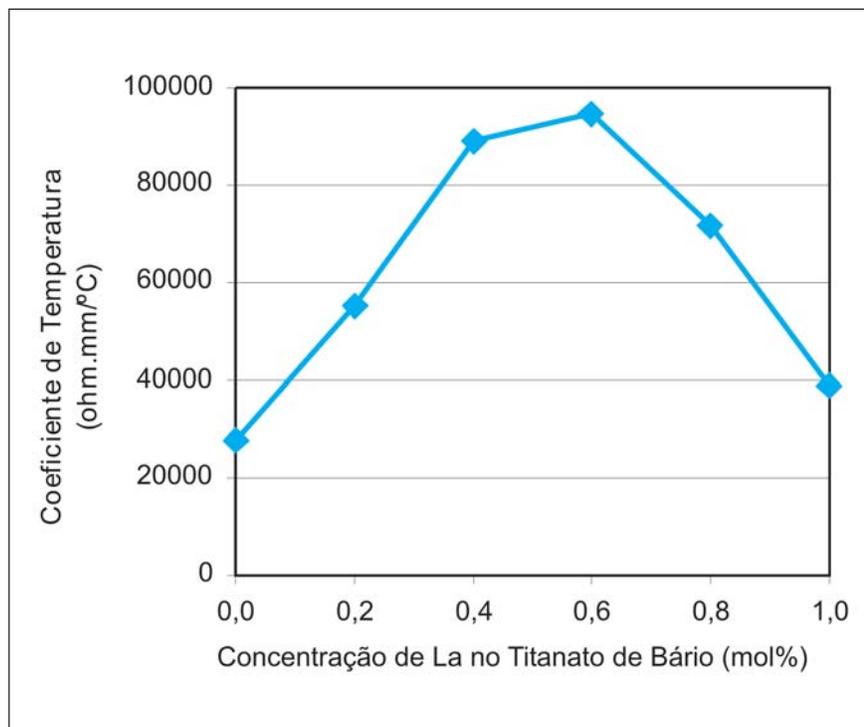


Figura 8 - Gráfico comparativo da variação da inclinação média da resistividade com a temperatura na faixa de 80 a 195°C, de amostras de titanato de bário puro (BT) e dopado com 0,2 (BT02) a 1,0mol% (BT10) de lantânio, sinterizadas a 1250°C por 5h. Frequência 1kHz.

Considerando-se que o fator de dissipação, mostrado na Figura 9, é a razão entre a resistência e a reatância do material, associado ao fato de que a reatância permanece pouco variável acima da temperatura de Curie, as curvas para o fator de dissipação podem ser explicadas pelos mesmos fenômenos que regem a resistividade, estabelecidos anteriormente.

4. Conclusões

Os difratogramas de raios X das amostras produzidas por síntese hidrotérmica revelaram a formação de titanato de bário monofásico, com estrutura cristalina da perovskita. O titanato de bário puro, mesmo antes da sinterização, já se encontra com tetragonalidade de, aproximadamente, 0,8%. Para as concentrações analisadas, a dopagem com lantânio resultou em diminuição do fator de tetragonalidade, antes da sinterização e seu aumento, após a sinterização. Em todas as amostras, foi identificada a presença de regiões de grãos nanométricos, intercalando grãos maiores, da ordem de micrômetros. Foi observado, qualitativamente, que o aumento do teor de lantânio implicou o aumento da fração de grãos nanométricos na amostra. O aumento do teor de lantânio no titanato de bário, de 0 até 1,0mol%, implica a diminuição da temperatura Curie, de 123°C para 95°C, concomitantemente com o alargamento da curva de transição de fase e a diminuição de seu pico. A concentração, para máximo efeito PTC, revelou-se a uma concentração de lantânio de 0,6mol%. O aumento do teor de lantânio, de 0,0mol% para 0,6mol%, no titanato de bário, implica um aumento da ordem de 250%, no coeficiente de temperatura, passando de 27.700Ωmm/°C para 94750Ωmm/°C. A partir daí, o aumento na concentração de lantânio promove a diminuição do coeficiente de temperatura, que se reduz para 38.940Ωmm/°C, com 1,0mol% de lantânio. O tamanho médio de grão diminui com o aumento da concentração de lantânio, como resultado do aumento da fração de grãos nanométricos.

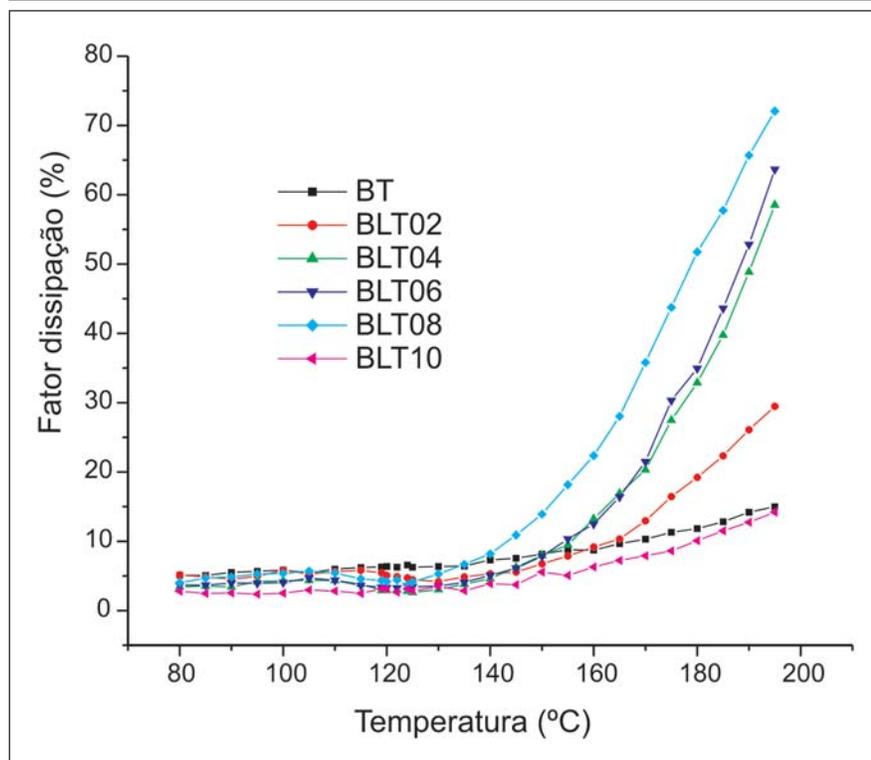


Figura 9 - Gráfico comparativo da variação do fator de dissipação com a temperatura na faixa de 80 a 195°C, de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,2 a 1,0 mol% de lantânio, sinterizadas a 1250°C por 5h. Freqüência 1kHz.

5. Agradecimentos

Agradecimentos ao Professor Dr. Geraldo Magela do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), pelo empenho nas análises de difração de raios X, ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à REDEMAT, pela assistência tecnológica.

6. Referências bibliográficas

- [1] PEREIRA, R. A *Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês*. Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2004. 91 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
- [2] XUE, L. A., CHEN, Y., BROOK, R. J. *Mat. Sci. and Eng.g*, BI, 193-201, 1988.
- [3] LIN, M. -H, LU, H. -Y. Densification retardation in the sintering of La₂O₃-doped barium titanate ceramic. *Materials Science and Engineering*, A323, p. 167-176, 2002.

- [4] MORRISON, F. D., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R. Doping Mechanism and Electrical Properties of La-doped BaTiO₃ Ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, n. 3, p. 1205-1210, 2001.
- [5] COSTA, M. E. V., MANTAS, P. Q. Dielectric properties of porous Ba_{0,997}La_{0,003}Ti_{1,0045}O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 19, p. 1077-1080, 1999.
- [6] BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., VIVIANI, M., NANNI, P., HANUSKOVA, M. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. *Journal of European Ceramic Society*, 20, p. 1997-2007, 2000.
- [7] BELL, A.J., MOULSON, A.J. The effect of grain size on the dielectric properties of barium titanate ceramic. *Brit. Ceram. Proc.*, 36, p. 57-66, 1985.
- [8] UCHINO, K., SADANAGA, E., KAISHA, T.K.K., OGUSHI, O., YAMAGUCHI, U.-S., OONISHI, K., MOROHASHI, T., YAMAMURA, H. Particle/grain size dependence of ferroelectricity. *Ceram. Trans.*, 8, p. 107-115, 1990.
- [9] WANG, D. Y., UMEYA, K. Electrical properties of PTCR barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n.3, p. 669-677, 1989.
- [10] CHATTERJEE, S., SENGUPTA, K., MAITI, H. S. A miniature PTC thermistor based sensor element fabricated by tape casting technique. *Sensors and Actuators*, B 60, p.155-160, 1999.
- [11] BROZOWSKI, E., CASTRO, M. S. Conduction mechanism of barium titanate ceramics. *Ceramics International*, 26, p. 265-269, 2000.

Artigo recebido em 21/12/2005 e
aprovado em 23/02/2006.

REM - Revista Escola de Minas
www.rem.com.br
