



CARACTERIZAÇÃO DO TITANATO DE BÁRIO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

S. M. Gheno¹, H. L. Hasegawa¹, P. I. Paulin Filho¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luiz, Km 235, Cx. Postal:676, CEP: 13565-905, São Carlos-SP,
Brasil; Fone: (16)3351-8255; Fax: (16)3361-1404; e-mail: sggheno@iris.ufscar.br

RESUMO

Os termistores PTC à base de titanato de bário ($BaTiO_3$) com a adição de dopantes são semicondutores cujo valor resistivo depende acentuadamente da temperatura. Possuem grande interesse comercial em função de apresentar um momento de dipolo elétrico espontâneo. As propriedades elétricas das cerâmicas PTC são sensíveis à microestrutura e aos defeitos em escala atômica das amostras. O titanato de bário ($BaTiO_3$) dopado com ítrio é um constituinte de materiais cerâmicos PTC e sua microestrutura foi investigada usando imagens de topográficas, em escala nanométrica, utilizando um microscópio de força atômica (AFM - NanoScope IIIa - DI), operando no modo contato, utilizando-se uma sonda de nitreto de silício. O titanato de bário ($0,3Y-BaTiO_3$) usado neste trabalho foi obtido por compactação e conformado em pastilhas, seguido por processo de sinterização à 1350°C por 1 hora. As pastilhas foram polidas e os grãos revelados por ataque térmico.

Palavras-chave: titanate de bário, AFM, domínios

INTRODUÇÃO

Os termistores PTC (Positive Temperature Coefficient of Electrical Resistivity) são semicondutores cujo valor resistivo depende acentuadamente da temperatura e são fabricados com cerâmicas semicondutoras de alta pureza, a base de complexos químicos de titânio com a adição de dopantes para cada uso específico e conformação à altas pressões e temperaturas pelo método de sinterização. O efeito PTC é caracterizado por um salto de algumas ordens de grandeza, a partir de baixos valores de resistividade até altos valores, em uma faixa estrita de temperatura, o qual é atribuída à presença de barreiras de potencial na região de contorno de grão. Assim o efeito PTC é fortemente dependente da microestrutura do material e quando este efeito prevalece, a resistência aumenta, com o aumento da temperatura. A



resposta elétrica dos termistores PTC à variação de temperatura como também à variação de corrente e/ou voltagem aplicadas, os tornam adequados para desempenhar funções de interrupção em circuitos eletroeletrônicos ^{(1), (2)}.

As propriedades elétricas das cerâmicas PTC são sensíveis à microestrutura e aos defeitos em escala atômica das amostras, que por sua vez, são significativamente afetadas pelos parâmetros de processamento tais como composição química, condições de sinterização e resfriamento. Três características importantes do termistor são extremamente úteis nas aplicações de medição e controle: resistência-temperatura, tensão-corrente, corrente-tempo ^{(1), (2)}.

As principais vantagens da utilização de PTCs são a inexistência de contatos sujeitos à corrosão ou abrasão, ausência de ruídos elétricos e acústicos, resistência à vibração e choques mecânicos, terminais do tipo conexão rápida de encaixe, eliminação de pontos de soldas, longa vida de operação e menor custo. As principais aplicações dos termistores PTCs são: controle da temperatura; relês de partida de motores (compressores para refrigeração e indústria), nos reatores eletrônicos de lâmpadas fluorescentes, proteção em módulos de telecomunicações e em circuitos servo assistidos, circuitos de comunicação de dados e travas elétricas automotivas além de aplicações de proteção geral contra surtos de tensão e corrente em circuitos de média potência ^{(3), (4)}.

O titanato de bário (BaTiO_3) é o principal constituinte dos materiais cerâmicos PTC. Sendo um material ferroelétrico, possui grande interesse comercial em função de apresentar um momento de dipolo elétrico espontâneo, ou seja, ele é polarizado mesmo na ausência de campo elétrico externo ^{(5), (6)}.

Cada material ferroelétrico apresenta uma temperatura característica, denominada temperatura de Curie (T_c), acima da qual a energia térmica não permite a formação de domínios e o material perde sua característica ferroelétrica, tornando-se um dielétrico comum, denominado paraelétrico. No caso do BaTiO_3 , temos a temperatura característica à aproximadamente 130°C , pois acima dessa temperatura o material perde sua polarização espontânea, em consequência de sua transformação para a forma cúbica ^{(5), (6)}.

Cerâmicas à base de titanato de bário quando dopadas com doadores do tipo n (0,3% a 0,5% atômicos) apresentam um comportamento elétrico chamado PTC, o qual consiste em um aumento abrupto da resistividade com a temperatura, próximo à temperatura de Curie (T_c). Este efeito acontece no titanato de bário durante a



mudança da fase cúbica-tetragonal quando resfriado a temperaturas abaixo de 130°C. Os modelos mais aceitos atribuem o efeito PTC à formação de barreiras de potencial no contorno do grão, elevando a resistividade do titanato de bário dopado, quando em temperaturas acima de 130°C. Por ser um efeito basicamente de contorno de grão, depende fortemente da microestrutura ^{(5), (7)}.

As cerâmicas à base de titanato de bário dopadas exibem amplas propriedades físicas. Um das suas propriedades características é a ocorrência de domínios com orientações diferentes da polarização espontânea do cristal. A microscopia de força atômica (AFM) é uma ferramenta promissora para inspecionar a morfologia de superfície de materiais sem qualquer tratamento de superfície. O objetivo deste trabalho foi observação da superfície de 0,3Y-BaTiO₃ por AFM, uma vez que na literatura não existem tais dados utilizando esta técnica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O titanato de bário foi preparado a partir de pó de titanato de bário dopado com íons de ítrio (AESER, 99,8%) na proporção molar 0,3%. Os íons dopantes foram diluídos em água deionizada e em seguida foram adicionados ao pó de titanato de bário na forma de solução aquosa. A mistura foi agitada por 4 horas em um agitador magnético à 70°C. Em seguida a mistura foi seca em estufa a 60°C durante 24 horas, seguida de desaglomeração em peneira de abertura 150µm (malha 100). O pó foi armazenado em dessecador de sílica-gel durante 4 horas.

A compactação do titanato de bário dopado com ítrio (0,3Y-BaTiO₃) foi realizada em uma prensa uniaxial hidráulica com carga de 15 toneladas na forma de pastilhas. Após a compactação do 0,3Y-BaTiO₃ foi seca em estufa durante 24 horas a 60°C e sinterizada a 1350°C por 2 horas.

As imagens de topografia foram obtidas utilizando-se o Microscópio de Força Atômica, NanoScope IIIa da Digital Instruments, operando no modo Contato. Utilizou-se uma sonda de nitreto de silício, presa a um cantilever que fez a varredura da superfície da amostra enquanto monitorava a variação na deflexão do cantilever com um diodo fotodetector. As imagens de AFM - modo contato - nos permitiram analisar o tamanho e forma dos grãos 0,3Y-BaTiO₃ bem como a disposição dos domínios elétricos na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens topográficas obtidas pelo AFM do $0,3\text{Y-BaTiO}_3$ estão apresentadas na Figura 1. Após o tratamento de sinterização a amostra apresentou grãos grandes que se prolongam ao longo dos duplos domínios localizados próximas aos centros dos grãos como mostrado na Figura 1 (a, b, c, d).

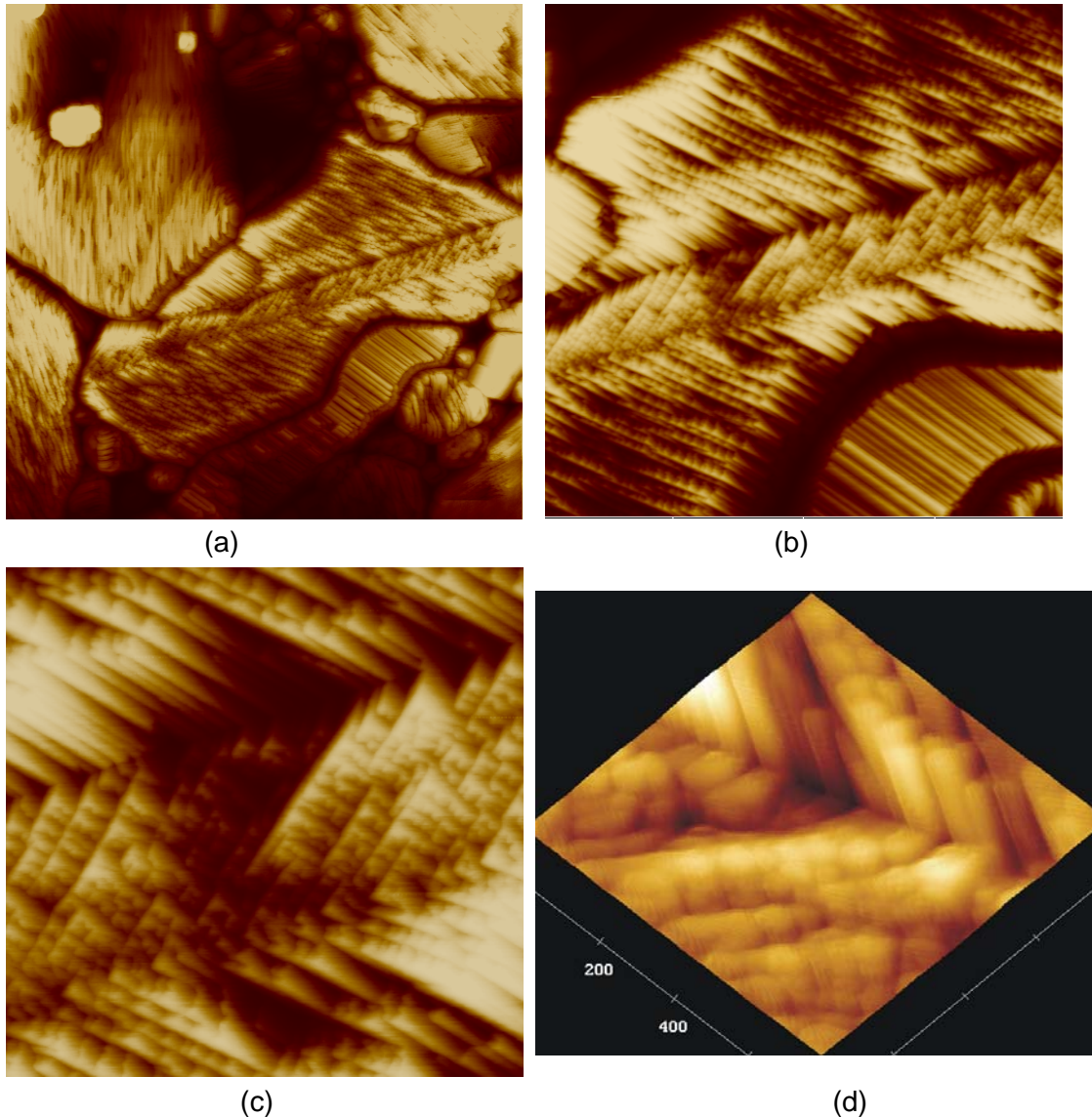


Figura 1 – Imagens AFM do titanato de bário dopado com ítrio ($0,3\text{Y-BaTiO}_3$) (a) $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$; (b) $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$; (c) $1,5\mu\text{m}\times 1,5\mu\text{m}$; (d) $0,8\mu\text{m}\times 0,8\mu\text{m}\times 0,3\mu\text{m}$

As imagens da Figura 1(c) e 1(d) mostram estruturas de domínio complexas, indicando a presença paredes de domínio duplos que atravessam o grão continuamente. Grãos largos podem apresentar duplos domínios e estes ocorrem devido ao crescimento do grão em ambas as direções, como mostrado nas imagens da Figura 1.



Entre os grãos com distribuição de tamanho próximos, somente os grãos com duplos domínios crescem. Então, nestes tipos de grãos, tanto duplos domínios quanto grãos grandes parecem ser a condição necessária para crescimento anormal de um grão concordando com Cho *et al.* ⁽⁸⁾ e Lee *et al.* ^{(9), (10)}.

A estrutura de grão dos materiais pode mudar com a variação da temperatura e da composição química e o aparecimento dos domínios ocorre devido à variação do equilíbrio das forças que compõe o cristal. Isto ocorre porque certas concentrações de defeitos iônicos aumentam a mobilidade dos contornos de grãos favorecendo o crescimento e o transporte de massa. Tal fato pode explicar o aparecimento dos domínios no grão observado na Figura 1(a). Segundo Moulson ⁽⁷⁾ este efeito possui certo limite e os defeitos ao invés de contribuírem com a mobilidade, acabam causando o efeito de “*pinning*” dificultando a mobilidade do contorno do grão e também o seu crescimento.

O efeito dos domínios observados (Figura 1) também pode ser atribuído à nucleação das camadas do cristal e ao efeito edge devido às interações entre duplos domínios e a superfície ⁽⁸⁾.

CONCLUSÕES

Os resultados observados por AFM na amostra 0,3Y-BaTiO₃ mostraram o efeito dos grãos grandes, os quais apresentam duplos domínios a diferentes planos {111} ao longo de todo grão. Nenhuma fase adicional foi observada.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1) G. Binning, H. Rohrer, *Reviews of Modern Physics*, 71 (2) (1999) S324.
- (2) B. M. Kulwichi, *Advances in Ceramics*, 1 (1981).
- (3) W. Kingery, H. K. Bowen, O. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, EUA (1976).
- (4) J. Nowotny, M. Rekas, *Ceramics International*, v.17, p.227-241, 1991.
- (5) B. Huybrechts, *et.al.* *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 2463-2474.



- (6) T. Lin, C. T. Hu, I. Lin, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 3029-3033.
- (7) A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman and Hall, 1990.
- (8) Y. K. Cho, e. al. *Journal of American Ceramic Society*, 1 (87) (2004) 119-124.
- (9) B. K. Lee, *Journal of American Ceramic Society*, 86 (1) (2003) 155-160.
- (10) B. K. Lee, S. J. L. Kang, *Acta Mater.* 49(8) (2001) 1373-1381.

BARIUM TITANATE CHARACTERIZATION BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

ABSTRACT

The barium titanate ($BaTiO_3$) PTC thermistors with dopants addition are semiconductors whose resistive value depends strongly of temperature. Possess great commercial interest because presenting a moment of spontaneous electric dipole. The electric properties of PTC ceramic are sensitive to microstructure and atomic scale defects. Besides, abnormal grain growth in BT microstructure has been reported in latest years by scientific community and industries of electronic devices. The barium titanate ($BaTiO_3$) doped with yttrium used in this research was obtained by compacting in a uniaxial press and conformed in pellets form, followed by sintering process to 1350°C for 1 hour. The pellets were polished and the grains revealed by thermal attack. The microstructure was investigated using topographical images, in nanometer scale obtained in an atomic force microscopy (AFM - NanoScope IIIa – DI) operating in contact mode, using a silicon nitrite probe where $\{111\}$ double twins were observed.

Key-words: barium titanate, AFM, double twin