

EFEITOS DA DOPAGEM COM MANGANÊS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO TITANATO DE BÁRIO PRODUZIDO POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA¹

*Renato Alves Pereira²
Antonio Alves Mendes Filho³
Fernando Gabriel da Silva Araújo⁴*

Resumo

O efeito da dopagem com manganês no BaTiO₃ foi analisado neste trabalho. Os pós de titanato de bário, produzidos por síntese hidrotérmica, a 220°C por 20h, na forma pura e dopada com manganês nas concentrações entre 0,02 e 0,10mol% foram caracterizados por difração de raios-X. Prensados a 3000kgf, na forma de pastilhas, foi realizada a sinterização ao ar, na temperatura de 1250°C por 5h. Os corpos cerâmicos foram caracterizados por difração de raios-X, MEV e impedanciometria complexa.

Palavras-chave: Dopagem; Síntese hidrotérmica; Sinterização.

EFFECT OF THE DOPING WITH MANGANESE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE BARIUM TITANATE PRODUCED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

Abstract

The effect of doping with manganese in barium titanate was studied. Barium titanate powders were produced by hydrothermal synthesis, at 220°C, for 20 hours, doped with manganese varying from 0.02 at 0.10mol% and characterized by x-ray. The powders were pressed at 3,000kgf to form discs and sinterized on air at 1250°C for 5 hours. The ceramic bodies were characterized by x-ray, SEM and complex impedanciometry.

Key words: Doping; Hydrothermal synthesis; Sintering.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Mestre.*

³ *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor.*

⁴ *Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP/REDEMAT, Doutor.*

Introdução

Titanato de bário já há varias décadas vem sendo estudado por possuir ampla aplicação nas chamadas cerâmicas eletro-eletrônicas. Possui estrutura cristalina da perovskita, é ferroelétrico e possui alta constante dielétrica (>1000). Cerâmicas a base de titanato de bário possuem aplicações em capacitores e sensores de temperatura, dentre outras.⁽¹⁾

Uma das formas de modificar as propriedades do BaTiO₃ é através da dopagem. O efeito da dopagem nas propriedades do titanato de bário 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 de sinterização, processo de sinterização, e outros.^(1,2) Defeitos do tipo intersticial ou substitucional podem surgir na rede cristalina devido a dopagem, embora o primeiro tipo de defeito seja usualmente descartado por vários autores.⁽³⁾

Dopagem com Mn é um dos caminhos para confinar elétrons em uma pequena região do BaTiO₃. Quando sítios do retículo do titanato de bário são ocupados por íons de Mn com valências +3 ou +4, elétrons podem ficar presos nesses sítios pelo fato desses íons possuírem um potencial de redução maior que o do Ti⁺⁴. Assim, aumentando a concentração de Mn no BaTiO₃, a concentração dos portadores de carga é reduzida e o material adquire alta resistividade elétrica. Através do efeito Hall, Wang et al. verificaram elétrons como portadores de carga no titanato de bário.⁽⁴⁾

Manganês substitui o Ti⁺⁴ como isovalente ou aceitador e reagentes químicos com MnO, MnO₂ e MnCO₃ têm sido utilizados por diversos autores. Para Langhammer et al. quando o BaTiO₃ dopado com Mn é sinterizado ao ar, substituições isovalentes Mn⁺⁴ dominam e, quando sinterizado em atmosfera redutora, reduz o manganês para +3 ou +2, respectivamente. No estado de valência +3 e +2, respectivamente, o sítio de Ti ocupado pelo Mn é carregado negativamente e deve ser compensado eletronicamente por buracos ou vacâncias de oxigênio carregadas positivamente. Em cerâmicas PTC, quando o Mn age como doador, o mesmo provoca redução do tamanho de grão e melhora o aumento da resistividade elétrica próximo à temperatura Curie do BaTiO₃.^(5,6)

O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da adição do manganês no titanato de bário produzido por síntese hidrotérmica. Um dos destaques do trabalho é a síntese hidrotérmica, por consistir de um método relativamente simples, que dispensa etapas como calcinação e moagem, e também produz pós monofásicos, cristalinos e com alto fator tetragonalidade.⁽⁷⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores utilizados na síntese do titanato de bário dopado com manganês foram: Ba(OH)₂.8H₂O (Merck, 98% de pureza), TiO₂ (Ridel de Haen, 99,8% de pureza) e MnO₂ (Ridel de Haen, 90-95% de pureza).

Todos os pós foram obtidos por síntese hidrotérmica na composição BaMn_xTi_{1-x}O₃ (x=0,0002-BMT002;0,0004-BMT004;0,0006-BMT006;0,0008BMT008;0,001-BMT010) na razão Ba/(Ti+Mn)=1, a 220°C, por 20h.

Foi utilizada a difratometria de raios-x para verificação de possíveis fases presentes, cristalinidade, detecção de possíveis impurezas originadas do processo e fator tetragonalidade, tanto dos pós quanto das pastilhas.

Os pós foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas a 3000kgf. As pastilhas ficaram com dimensões de aproximadamente 3mm de altura por 10mm de diâmetro. A sinterização foi feita ao ar a 1250°C, por 5h, com taxa de aquecimento de 1°C/min e taxa de resfriamento de 1°C/min até 600°C.

O tamanho médio de grãos foi obtido pelo método dos interceptos, a partir das imagens obtidas pelo MEV. As pastilhas foram quebradas e tratadas termicamente para revelar os contornos de grãos e, em seguida, metalizadas com ouro.

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos pós analisados revelaram pós cristalinos e monofásicos de BaTiO₃, mas devido ao limite de detecção do equipamento não foi possível identificar a presença de fases contendo manganês (Figura 1).

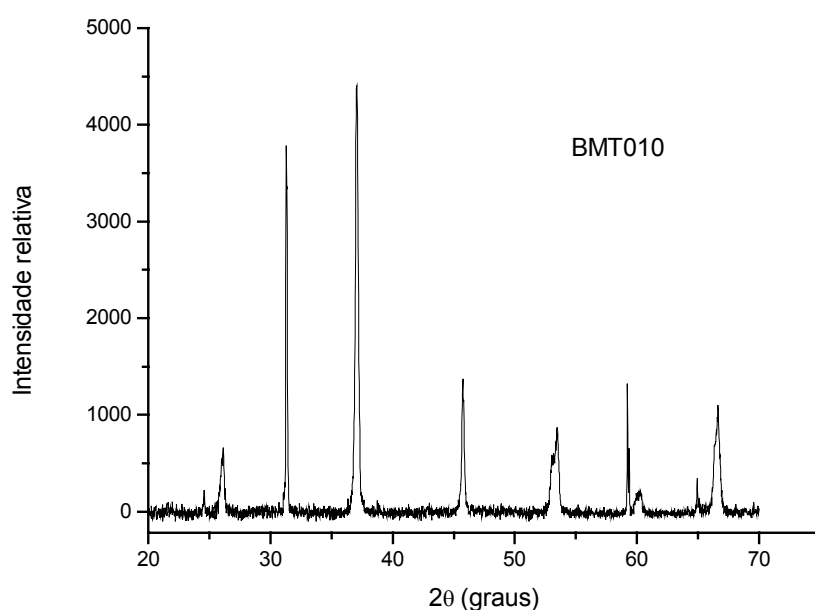


Figura 1. Difratograma de amostra de titanato de bário hidrotérmico dopado com 0,1mol% de manganês, sinterizado a 220°C, por 20h.

Os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas 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.

3.2 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 0,1 mol% de manganês, após sinterização. A Figura 2 revela a presença de regiões de grãos submicrométricos, intercalando grãos maiores, da ordem de micrômetros. A figura 3 mostra região com a estrutura mais grosseira, que apresenta tamanho médio de grãos de $7,41\mu\text{m}$. A Figura 3 apresenta região com microestrutura de grãos não coalescidos, com tamanho médio de grãos de $0,36\mu\text{m}$.

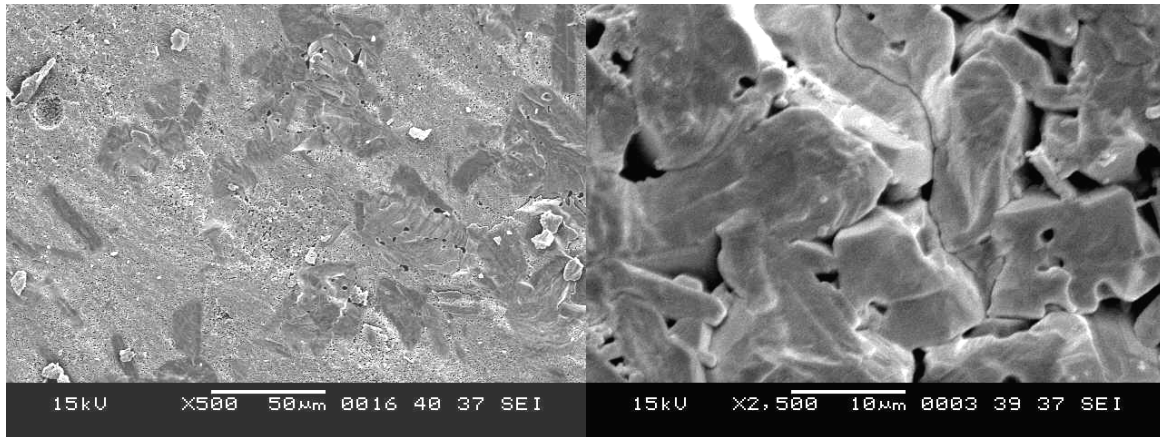


Figura 2. Titanato de bário dopado com 0,10mol% de Mn, após sinterização a 1250°C por 5h. 500X.

Figura 3. Titanato de bário dopado com 0,10mol% de Mn, após sinterização a 1250°C por 5h. 2500X.

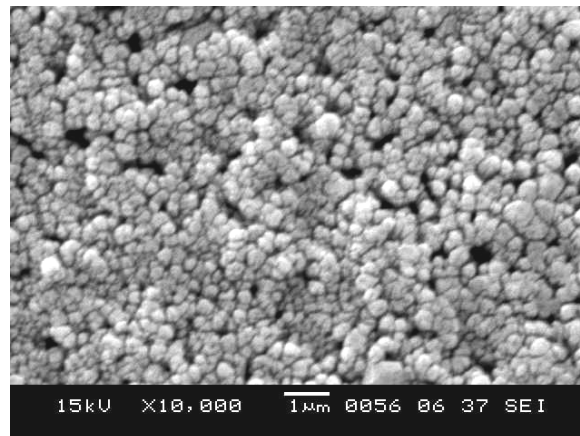


Figura 4. Titanato de Bário dopado com 0,10mol% de Mn, após sinterização a 1250°C por 5h. 10000X.

3.3 Caracterização Elétrica

A figura 5 mostra o gráfico da variação da constante dielétrica com a temperatura na faixa de 80°C a 195°C , e frequência de 1kHz, de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,02 mol% a 0,1 mol% de manganês, após sinterização a 1.250°C por 5h.

As Figuras 5 e 6 revelam que o aumento do teor de manganês no titanato de bário, de 0 até 0,1 mol%, praticamente não modifica a temperatura Curie, que oscila entre 124°C e 126°C. O pequeno efeito deve estar relacionado às baixas concentrações de Mn empregadas.

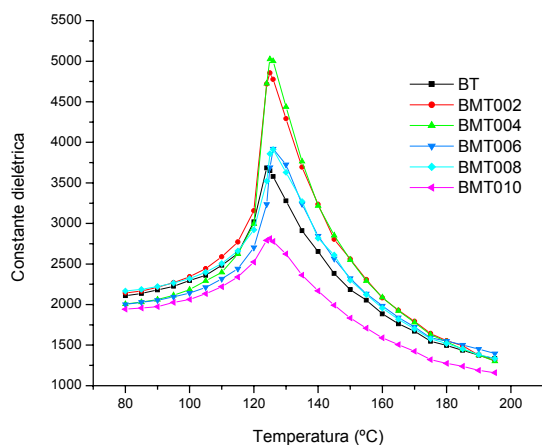


Figura 5. Variação constante dielétrica com a temperatura de amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,02 mol% a 0,1 mol% de manganês, após sinterização a 1.250°C por 5h.

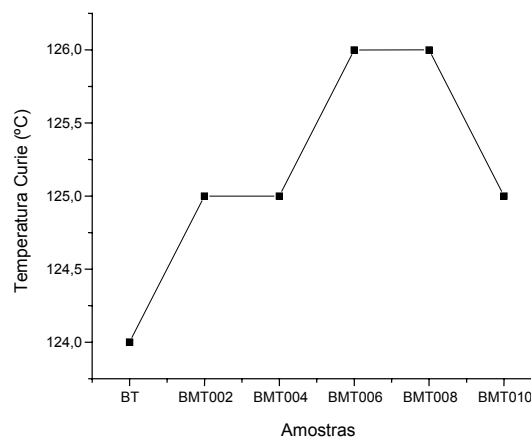


Figura 6. Variação da temperatura Curie com a concentração de Mn em amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,02 mol% a 0,1 mol% de manganês, após sinterização a 1.250°C por 5h.

Para expressar, quantitativamente, a variação da resistividade elétrica do titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com manganês, 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 1.

$$\alpha_m = \frac{\Delta\rho}{\Delta T} \quad (1)$$

Onde $\Delta\rho$ foi definida, neste 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 sua utilização como sensor de temperatura.

Os gráficos das Figuras 7 e 8 mostram que o coeficiente de temperatura do titanato de bário, para adições de Mn entre 0,02 mol% e 0,10 mol%, apresenta um valor mínimo, de 17.000 Ω .mm/°C, para 0,04 mol% de Mn e apresenta seu maior valor para 0,10 mol% de Mn, correspondente a 38.000 Ω .mm/°C. Estes resultados contrariam os observados por Chatterjee, Sengupta e Maiti,⁽⁸⁾ que afirmam que teores de Mn na faixa testada neste trabalho promovem aumentos bem superiores no coeficiente de temperatura. Isto pode associado ao fato de que foi realizada a sinterização ao ar.

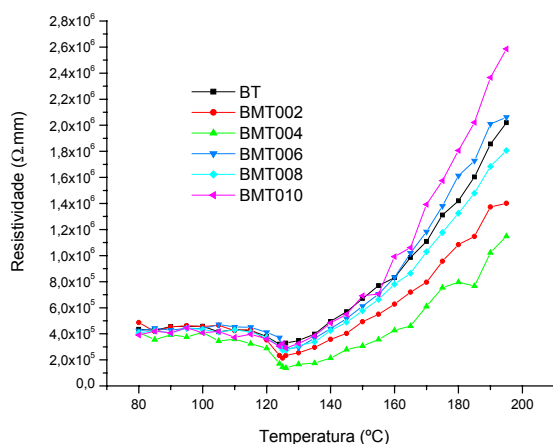


Figura 7. Variação da resistividade elétrica com a temperatura, para amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,02 mol% a 0,1 mol% de manganês, após sinterização a 1.250°C por 5h.

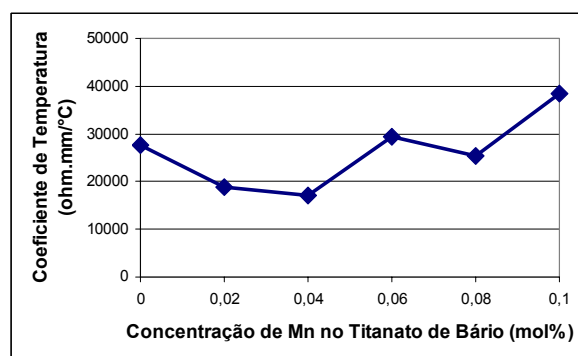


Figura 8. Variação da inclinação média da resistividade com a concentração de Mn, para amostras de titanato de bário hidrotérmico puro e dopado com 0,02 mol% a 0,1 mol% de manganês, após sinterização a 1.250°C por 5h.

4 CONCLUSÃO

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%. 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 manganês implicou no aumento da fração de grãos nanométricos na amostra. O aumento do teor de manganês no titanato de bário, de 0 até 0,1 mol%, praticamente não modifica a temperatura Curie, que oscila entre 124°C e 126°C. O coeficiente de temperatura do titanato de bário, para adições de Mn entre 0,02 mol% e 0,10 mol%, apresenta um valor mínimo, de 17.000 $\Omega \cdot \text{mm}/^\circ\text{C}$, para 0,04 mol% de Mn e apresenta seu maior valor para 0,10 mol% de Mn, correspondente a 38.000 $\Omega \cdot \text{mm}/^\circ\text{C}$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à REDEMAT/UFOP, CETEC e CNPq pelo apoio técnico e financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 PEREIRA, R. A., Síntese e Caracterização e 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 BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., VIVIANI, M.; NANNI, P. HANUSKOVA, M., Influence of Foreign Ions on the Crystal Structure of BaTiO₃, Journal of European Ceramics Society, 20, 1997-2007, 2000.

- 3 XUE, L. A., CHEN, Y., BROOK, R. J. The Influence of Ionic Radii on the Incorporation of Trivalent Dopants into BaTiO₃, *Materials Science and Engineering*, B1, 193-201, 1988.
- 4 WANG, X., GU, M., YANG, B., ZHU, S., CAO, W., Hall effect and dielectric properties of Mn-doped barium titanate, *Microelectronic Engineering*, 1, 000-000, 2002.
- 5 LANGHAMMER, H. T., MULLER, T., FELGNER, K.-H, ABICHT, H.-P. Influence of Strontium on Manganese-doped Barium Titanate Ceramics. *Materials Letters*, 42, 21-24, 2000.
- 6 LANGHAMMER, H. T., MULLER, T., POLITY, A., FELGNER, K. -H; ABICHT, H. – P. On the Crystal and Defect Structure of Manganese-doped Barium Titanate Ceramics. *Materials Letters*, 205-210, 1996.
- 7 MENDES FILHO, A.A., Titanato de Bário Obtido Pelo Processo Hidrotérmico sua Caracterização Elétrica. Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 1998. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
- 8 CHATTERJEE, S., SENGUPTA, K., MAITI, H. S., A Miniature PTC Thermistor Based Sensor Element Fabricated by Tape Casting Technique, *Sensors and Actuators*, B 60, 155-160, 1999.