

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADO COM SiO<sub>2</sub> E Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F. H. S. Sales<sup>1</sup>, W. Acchar<sup>2</sup> e J. A. P. Costa<sup>3</sup><sup>1</sup>Depto de Física do Instituto Federal do Maranhão (IFMA); <sup>2</sup>Depto Física UFRN, <sup>3</sup>Depto Física UERN  
fsales@dfte.ufrn.br - acchar@dfte.ufrn.br - alzamircosta@uern.br

Artigo submetido em junho/2011 e aceito em agosto/2011

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre as propriedades elétricas e dielétricas do titanato de bário.

As amostras com diferentes percentuais de óxidos de silício e bismuto foram misturadas com BaTiO<sub>3</sub> em um moinho de bolas planetário e sinterizadas a 1250 oC no ar. Medidas de resistência elétrica e constante dielétrica foram realizadas na faixa de temperatura de 28 a 225 oC. As amostras que

apresentaram os melhores resultados também foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram um forte efeito dos aditivos sobre as propriedades elétricas do titanato de bário. As amostras dopadas com 4% mol SiO<sub>2</sub> e 0,25% mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deram os melhores resultados, mostrando um aumento significativo da constante dielétrica de 2000 para 8000, devido a uma diminuição no tamanho do grão matriz.

**PALAVRAS-CHAVE:** Titanato de Bário. Óxido de Bismuto. Propriedades Elétricas.ELECTRICAL PROPERTIES OF BaTiO<sub>3</sub> DOPED WITH SiO<sub>2</sub> AND Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ABSTRACT

The aim of this work is to study the influence of the addition of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) and bismuth oxide (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the electrical and dielectrical properties of barium titanate. Specimens with different silicon and bismuth oxide contents were mixed with BaTiO<sub>3</sub> in a planetary ball mill and sintered at 1250 oC in air. Measurement of electrical resistance and dielectric constant were taken in the temperature range 28 to 225 oC. The samples that showed the best

results were also analyzed through scanning electronic microscopy. The results showed a strong effect of the additives on the electrical properties of barium titanate. The samples doped with 4 mol% SiO<sub>2</sub> and 0.25 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave the best results, showing a significant increase in the dielectric constant from 2000 to 8000, which due to a decrease in the grain's matrix size.

**KEY-WORDS:** Barium Titanate. Bismuth Oxide. Electrical Properties.

## PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADO COM SiO<sub>2</sub> E Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) tem sido amplamente utilizado pela indústria de alta tecnologia de eletro-eletrônicos, devido à sua fina propriedade elétrica. A principal aplicação destes materiais está na fabricação de capacitores cerâmicos devido à sua alta constante dielétrica. Recentemente BaTiO<sub>3</sub> tem sido um tema cujo objetivo é melhorar suas propriedades elétricas através da adição de determinados aditivos. Esses aditivos utilizados em pequenas quantidades têm efeitos sobre titanato de bário que pode ser dividido em dois tipos. O primeiro grupo de aditivos têm forte influência sobre o processo de sinterização [1-3], enquanto o segundo grupo tem uma grande influência sobre suas propriedades elétricas e dielétricas [4-7]. O uso de aditivos como SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> pode causar uma densificação rápida através da formação de uma fase líquida, o que melhora o processo de sinterização, enquanto a adição de CeO<sub>2</sub>, LaO<sub>2</sub>, MnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promove uma mudança no comportamento elétrico destes materiais. No presente estudo, foi analisado a influência da adição de óxido de silício e óxido de bismuto sobre o comportamento elétrico do titanato de bário.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de partida utilizados neste trabalho foram o de titanato de bário, óxido de silício e óxido de bismuto da Sigma-Aldrich Chemical. Os pós foram misturados em um moinho de bolas planetário contendo meios de moagem de alumina por três horas. As amostras foram compactadas uniaxialmente sob pressão de 200 MPa e sinterizadas em ar a 1250 °C por duas horas.

A capacitância (C) e resistividade ( $\rho$ ) medidas foram feitas usando uma ponte de capacitância RLC (HP4262A) nas frequências de 1 kHz e 10 kHz e faixa de temperatura de 28 a 225 °C. A constante dielétrica e valores de resistividade foram calculados por meio das seguintes relações:

$$C = \frac{\epsilon_0 KA}{x} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = R \frac{A}{d} \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $x$  e  $A$  são espessura e Área da secção transversal, respectivamente,  $\epsilon_0$  é a permissividade absoluta no vácuo ( $8,85 \times 10^{-2} \text{F/m}$ ),  $K$  é a permissividade relativa ou constante dielétrica ( $\epsilon_0/\epsilon$ ),  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $R$  a resistência elétrica da amostra.

A análise de microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em amostras polidas com pasta de diamante e quimicamente atacada com ácido fluorídrico. O procedimento experimental empregado neste trabalho é descrito conforme mostra o fluxograma abaixo (Figura 1).

### Mistura de Pós e Aditivos no Moinho de bolas Planetário

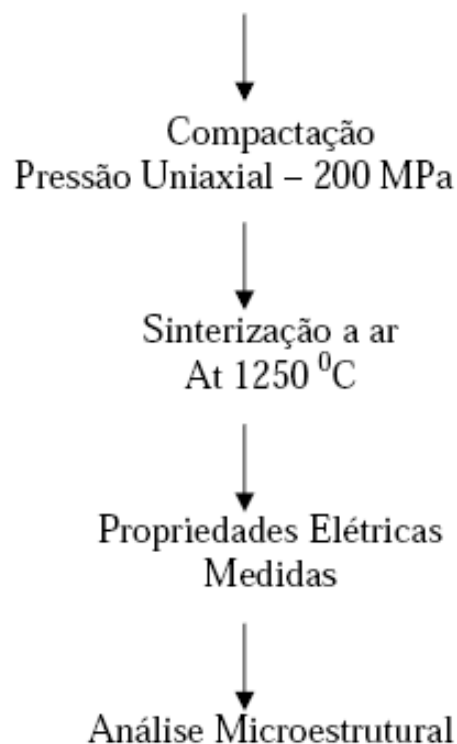


Figura 1 – Procedimento Experimental.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 2 e 3 mostram a variação da constante dielétrica em função da temperatura e frequência (1 kHz e 10 kHz), para amostras dopadas com 2, 3 e 4 mol % de  $\text{SiO}_2$ . Percebeu-se que as amostras apresentam uma pequena mudança da temperatura de pico como assim o valor máximo da constante dielétrica na transição ferroelétrica-paraelétrica (ponto de

Curie) cerca de 130 °C. Também há alguma variação na transição estrutural, ortorrômbica-romboédrica cerca de 30 °C, de acordo com dados publicados na literatura [4-6,8].

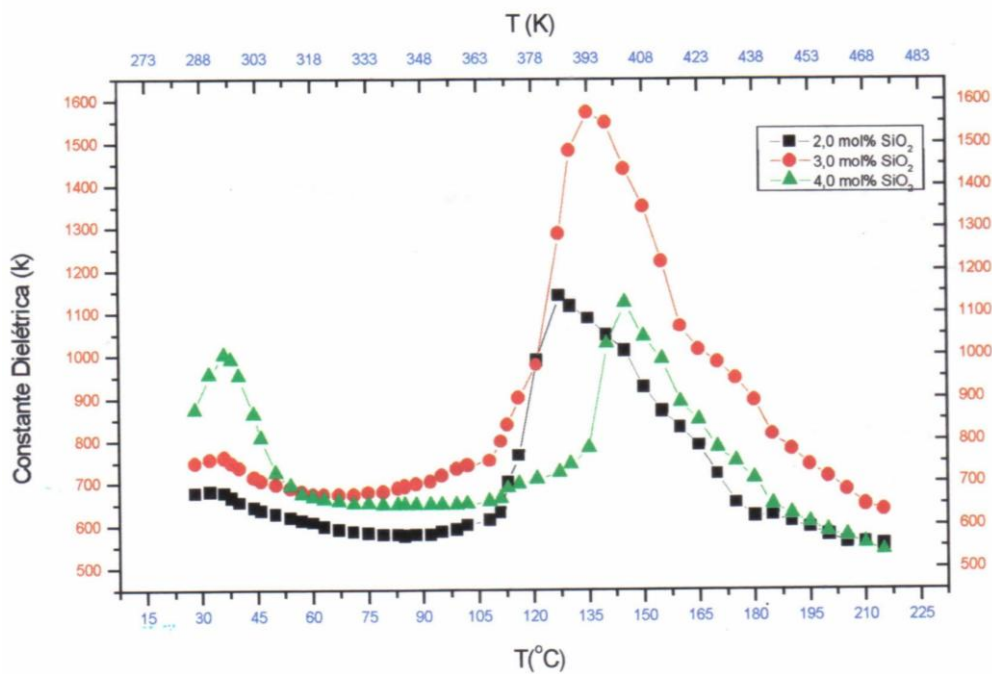
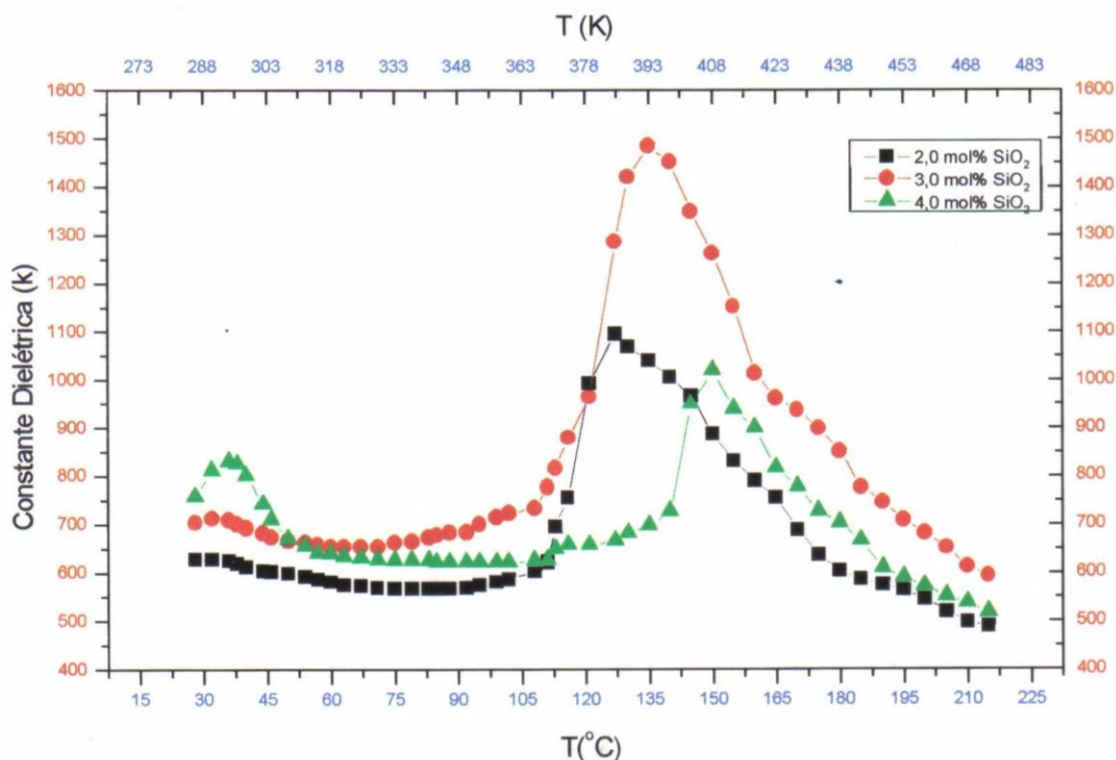


Figura 2 - Dependência da constante dielétrica com a temperatura ( $f = 1\text{kHz}$ ).



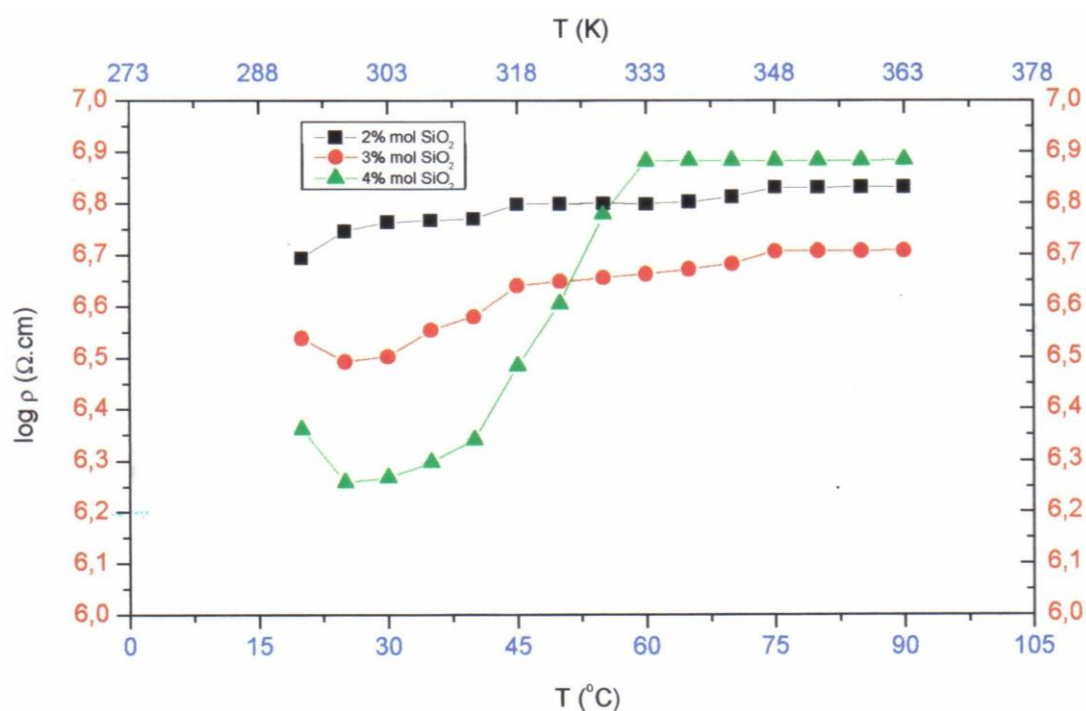
Figura

3 - Dependência da constante dielétrica com a temperatura ( $f = 10$  kHz).

Os valores da constante dielétrica da transição de fase de titanato de bário em torno de  $30$  °C aumenta com a adição de sílica, mostrando um valor máximo para uma concentração de 3 mol %, bem como o alongamento do pico referente a esta transição. Comportamento semelhante também foi relatado na literatura [9,11,12], que mostra uma dependência da constante dielétrica do material ou sua microestrutura (tamanho dos grãos). A adição de óxido de titanato de bário pode causar alterações na microestrutura do material, influenciando suas propriedades elétricas e dielétricas.

Estudos mostraram também que as mudanças de espaço tornam-se dominantes para pequenas partículas de  $\text{BaTiO}_3$  em baixas frequências [11]. Com o aumento da frequência de 100 kHz este comportamento é alterado e a polarização é controlada por domínios ferroelétricos [11].

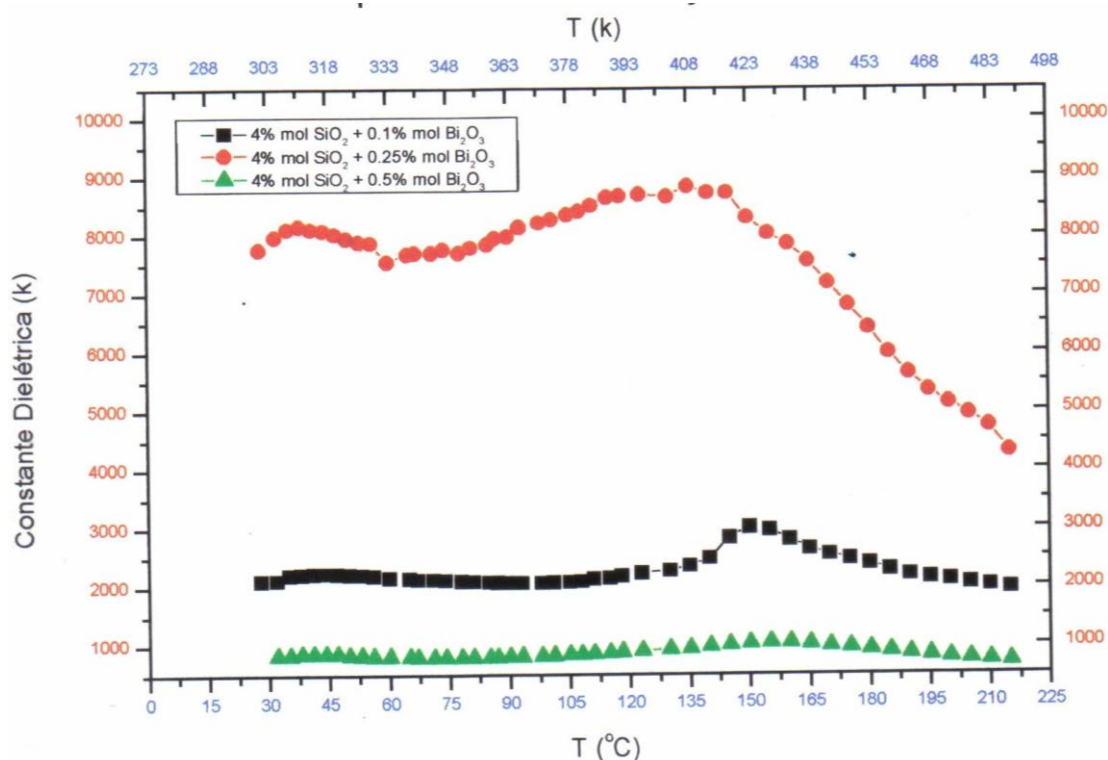
A Figura 4 mostra a variação da resistividade em função do teor de silício e temperatura. É possível descrever a variação da resistividade sob a adição de 2 e 3 mol.% de  $\text{SiO}_2$  como comportamento PTCR, com o aumento da resistividade elétrica com a temperatura. A concentração de 1 mol % mostra uma grande variação da resistividade com a temperatura entre  $45$  e  $60$  °C. Acima desta temperatura o material apresenta resistividade constante, e das três concentrações de óxido de silício estudadas, a com 4% mol fornece a melhor constante dielétrica. O papel do óxido de bismuto, portanto, foi determinada para amostras contendo 4 mol% de  $\text{SiO}_2$ , e diferentes quantidades de óxido de bismuto.



**Figura 4** - Variação da resistividade em função da temperatura e teor de óxido de silício.

A Figura 5 mostra a constante dielétrica para amostra com  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\% \text{ mol SiO}_2$  em função da temperatura e óxido de bismuto. Observou-se que os resultados mostram o pico correspondente ao ponto de Curie, bem como um dos picos ferroelétricos tetragonal-romboédrico.

Os materiais dopados com 0,1 e 0,25 mol % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  têm valores semelhantes para a constante dielétrica. A concentração de 0,5 mol % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  não mostra a presença do ponto de Curie, mas tem seus valores da constante dielétrica comparados aos das outras concentrações.



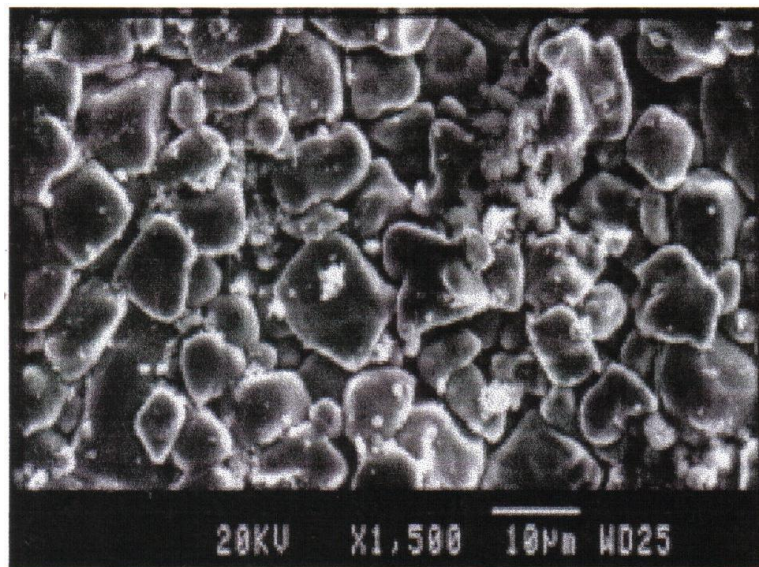
**Figure 5:** Variação da constante dielétrica em função da temperatura e teor de óxido de bismuto.

A microestrutura das amostras de titanato de bário com 4 mol% de sílica e 0,25 e 0,5 mol % de óxido de bismuto foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (figuras 6a, 6b).

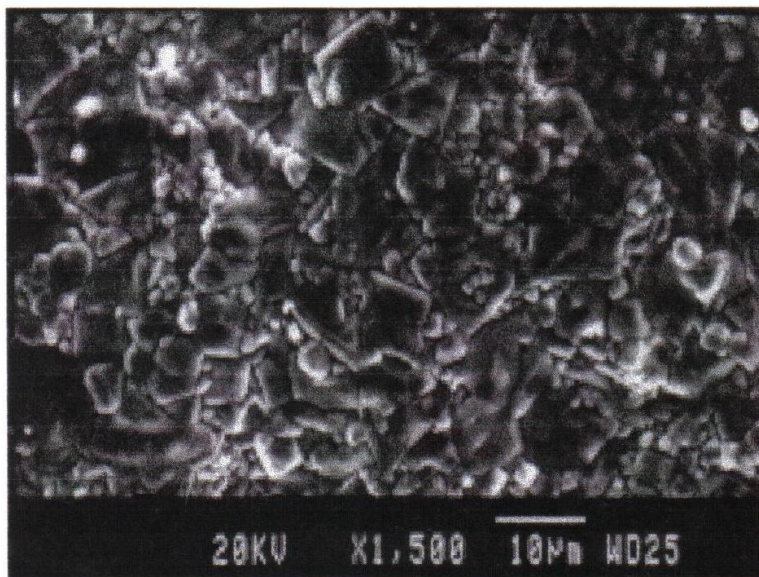
As amostras com 0,25 e 0,5 mol % de bismuto apresentaram microestruturas completamente diferentes, enquanto que a amostra dopada com 0,5 mol % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  produziu um material com menor tamanho de grão.

A presença de 0,5 mol % de bismuto pode limitar o crescimento de tamanho de grão do titanato de bário. A diferença verificada na microestrutura das amostras pode explicar a melhora encontrada no valor da constante dielétrica observado neste trabalho. Este comportamento é consistente com os resultados mencionados por outros estudos [9-14].

a)



b)



**Figure 6:** Microestrutura do titanato de bário com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na concentração de:

a) 0.25 mol%    b) 0.5 mol%



#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados do presente estudo, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

1 - A presença de óxido de silício não altera significativamente o comportamento dielétrico do titanato de bário.

2 - O material tem um comportamento PTDC. Os valores de resistividade aumentam com a temperatura.

3 - A concentração de 0,25 mol % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pode causar uma restrição no crescimento de grãos do titanato de bário em comparação com as concentrações de outros óxidos, e, como consequência melhorar os valores da constante dielétrica.

#### REFERÊNCIAS

1. H. Cheng, J.Appl.Phys. 66 (3) (1989).
2. S. Pathumarak, M.A. Hafaji and W.E. Lee, Britsch. **Ceram. Transactions.** 93 (3) (1994) 114.
3. J.F. Fernandez, A.C. Caballero, P. Duran and C. Moure, J.Mater.Sci. (31) (1996) 975.
4. Y. Park and K. Yoonho. J.Mater.Res. 10 (11) (1995).
5. Y. Park and S.E.A. Song. J.Mater.Sci:Mater in Electronic (6) (1995) 380.
6. G.V.Lewis and C.R.A. Catlow. J.Amer.Ceram.Soc. 48 (2) (1965) 81.
7. T. Suzuki and M. Fujimoto. J.Applied Phys. 89 (10) (2001) 5622.
8. Nussbam. Comportamento Eletrônico e Magnético dos Materiais. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1971,
9. K. Kinoshita and K. Yamaji. K. J.Appl.Phys., 47 (1976).
10. C. J. Miller. J.Appl.Phys. (18) (1967) 1689.
11. H. Hsiang, K.Y. Lin, F.S.Yen and C.Y.Hwang. J.Mater.Sci, (36) (2001) 3809.
12. F.M.Pontes, J.M.G.Rangel, E.R.Leite,E.Longo, J.A.Varela, E.B.Araujo and J.A.Eiras. J.Mater.Sci. (36) (2001) 3565.

13. G.H.Jonker. Equilibrium Barrires in PTC Thermistors.pp.155-66 in Advances in Ceramics, vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Eletronic Ceramics. Edited by L.M. Levinson.Amer.Ceram.Soc, Columbus, OH, 1981.
14. K. Kinoshita and K. Yamaji. J.Appl.Phys. (47) (1976).