



## EFEITO DA VARIAÇÃO DOS TEORES DE DOPANTES NAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE UMA CERÂMICA A BASE DE TITANATO DE BÁRIO

A.C.L. Weber<sup>1</sup>; I.C. Cossentino<sup>2</sup>; H.N. Yoshimura<sup>3</sup>; C. Fredericci<sup>3</sup>; D. Rodrigues<sup>3</sup>;  
A.L. Molisani<sup>3</sup>

Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, 05508-901, Brazil, [hnyoshim@ipt.br](mailto:hnyoshim@ipt.br)

<sup>1</sup> Certronic Ind. Com. Ltda.

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear – IPEN

<sup>3</sup> Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

### RESUMO

*Capacitores cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) são produzidos com diversos dopantes, que têm funções de modificar e adequar as propriedades elétricas. Cada fabricante utiliza uma formulação de aditivos, o que dificulta conhecer os efeitos isolados de cada aditivo. Neste trabalho investigaram-se os efeitos dos teores de aditivos em um dielétrico a base de BaTiO<sub>3</sub> da classe II-Y5R (variação de capacitância,  $\Delta C/C$ ,  $\leq \pm 15\%$  entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $+85^\circ\text{C}$ ), com objetivo de atingir a classe II-X7R ( $\Delta C/C \leq \pm 15\%$  entre  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ ). As misturas de pós foram preparadas variando-se individualmente os teores de dopantes (CaZrO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ZnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que totalizaram ~4% em peso. Corpos prensados na forma de disco foram sinterizados a 1320°C ao ar e submetidos aos ensaios de determinação das propriedades elétricas (constante dielétrica, fator de dissipação e  $\Delta C/C$ ) entre  $-55$  e  $+125^\circ\text{C}$  e análises microestruturais (DRX e MEV).*

Palavras-chave: capacitor, propriedades dielétricas, titanato de bário, aditivo, X7R

### INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) é um material ferroelétrico com alta constante dielétrica à temperatura ambiente, >1000, e tem sido usado na produção de



termistores, capacitores de multicamadas, dispositivos eletro-ópticos e DRAM (*dynamic random access memory*)<sup>(1)</sup>.

Para aplicações como capacitores, o titanato de bário é modificado para evitar o repentino aumento da constante dielétrica na temperatura de Curie, sendo que os aditivos podem ser  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{MgZrO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , para diminuir o pico de Curie, e fluxos (vidros de baixa temperatura de fusão), para diminuir a temperatura de sinterização do capacitor<sup>(2)</sup>. Alguns compostos que têm sido utilizados para diminuir a temperatura de sinterização são sais de lítio e  $\text{ZnO}$ <sup>(3)</sup>.

A porosidade (densidade) e o tamanho de grão e a sua distribuição afetam a constante dielétrica,  $K$ , do titanato de bário, que geralmente apresenta um valor máximo ao redor do tamanho de grão de  $1 \mu\text{m}$ <sup>(1,4,5)</sup>. A estequiometria do titanato de bário afeta a taxa de crescimento de grão, sendo que o excesso de  $\text{BaO}$  diminui a taxa e o menor tamanho de grão favorece a redução da temperatura de sinterização<sup>(3)</sup>. A adição de óxidos de terras raras no titanato de bário restringe o crescimento anormal de grãos e resulta em melhoria nas propriedades dielétricas (aumento de  $K$  e da resistência à ruptura do campo elétrico), tornando-o atraente para produção de capacitores cerâmicos de alta tensão<sup>(4)</sup>. Com adição de 0,75% em mol de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e sinterizado a  $1275^\circ\text{C}$  por 2 h ao ar, Pu et al.<sup>(4)</sup> obtiveram titanato de bário com tamanho de grão de 480 nm,  $K$  de 4100 e resistência à ruptura do campo elétrico de 3,2 kV/mm.

Atualmente a maioria dos materiais dielétricos usados para capacitores cerâmicos multicamadas (MLCs) é baseada no titanato de bário<sup>(6)</sup>. Os três capacitores mais usados na faixa de capacitância variando entre nF a  $\mu\text{F}$  são capacitores de tântalo e capacitores cerâmicos X7R e Y5V. As cerâmicas (dielétricos) para capacitores do tipo MLCs da Classe II são classificadas em estável (X7R) e semi-estável (Y5V), as quais se diferenciam pela variação de capacitância,  $\Delta C/C$ , e faixa de temperatura de uso<sup>(6)</sup>. Para fabricação de MLCs, é necessário compatibilizar a temperatura de sinterização da cerâmica com a estabilidade térmica do eletrodo metálico, para que possam ser tratadas termicamente em conjunto. Assim, esforços foram e têm sido realizados para diminuir a temperatura de sinterização das cerâmicas a base de  $\text{BaTiO}_3$  para possibilitar o uso de metais de baixo ponto de fusão<sup>(2,7)</sup>. Os capacitores de titanato de bário podem ser classificados em basicamente dois tipos, os de alta ( $1300$  a  $1400^\circ\text{C}$ ) e os de baixa ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ )



temperatura de sinterização. Estudos também têm sido realizados para se desenvolver cerâmicas a base de  $\text{BaTiO}_3$  para sinterização em atmosfera inerte, o que possibilita o uso de metais menos nobres, como o níquel<sup>(8,9)</sup>, reduzindo dessa forma o custo de fabricação. Há diversos trabalhos propondo novas composições para uso em capacitores<sup>(10-12)</sup>, entretanto há poucos trabalhos que investigaram os efeitos da variação dos teores de aditivos em cerâmicas a base de titanato de bário com sistema multicomponente de aditivos, que pode apresentar, por exemplo, seis componentes, como relatado por Halder et al.<sup>(2)</sup>.

O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos dos aditivos em um dielétrico a base de  $\text{BaTiO}_3$  da classe II-Y5R (variação de capacitância,  $\Delta C/C, \leq \pm 15\%$  entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $+85^\circ\text{C}$ ), com objetivo de atingir a classe II-X7R ( $\Delta C/C \leq \pm 15\%$  entre  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ ) com constante dielétrica de no mínimo 3000.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas na forma de pó foram:  $\text{BaTiO}_3$  (Certronic),  $\text{CaZrO}_3$  (Certronic),  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$  (Certronic),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CBMM),  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (Rhodia),  $\text{ZnO}$  (Cesbra) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JB Química). Os pós de titanato de bário, zirconato de cálcio e estanato de bismuto foram produzidos por meio de calcinação no estado sólido a partir dos compostos elementares. As misturas de pós foram preparadas variando-se individualmente os teores de dopantes ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que totalizaram ~4% em peso, em torno da composição do dielétrico a base de  $\text{BaTiO}_3$  da classe II-Y5R (Certronic).

Os pós foram misturados em moinho de bolas com meio de moagem de cilindros de zircônia por 12 h em meio aquoso. As suspensões foram secas em estufa e a granulação do pó foi realizada com peneira de malha 60 mesh. Em seguida, foram adicionados 3% em peso de álcool polivinílico na forma de solução aquosa aos pós, que foram novamente secos em estufa e granulados com peneira. Os pós granulados foram prensados em uma prensa mecânica (Ateliers Ed Courtoy) a 380 MPa. Os corpos prensados (diâmetro de 10 mm e espessura de 0,7 mm) foram sinterizados em um forno elétrico a  $1320^\circ\text{C}$  ao ar.

Para determinação das propriedades elétricas, as superfícies planas dos discos foram recobertas com uma pasta de frita condutora contendo prata, formando os eletrodos. O conjunto foi tratado termicamente a  $780^\circ\text{C}$  por 10 min para fusão da



frita e fixação da prata. A capacitância,  $C$ , foi determinada entre  $-55$  e  $+125^{\circ}\text{C}$  e o fator de dissipação,  $\tan \delta$ , a  $25^{\circ}\text{C}$  utilizando um medidor LCR (HP 4262A) a 1 kHz de frequência. A constante dielétrica,  $K$ , foi calculada considerando-se que  $C$  é diretamente relacionada com a constante dielétrica e a área transversal, e inversamente relacionada com a espessura da amostra. A variação de capacitância,  $\Delta C/C$ , foi calculada considerando que  $\Delta C/C = (C_{25^{\circ}\text{C}} - C_T)/C_{25^{\circ}\text{C}}$ , onde  $C_{25^{\circ}\text{C}}$  é a capacitância a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $C_T$  é a capacitância na temperatura  $T$ .

As amostras sinterizadas foram analisadas por meio de análise por difração de Raios X em um difratômetro Rigaku modelo MULTIFLEX e microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Philips modelo XL30. Para a análise por DRX, as amostras foram polidas em politriz semi-automática (Buehler, Ecomet 3) com diamantes de até  $6 \mu\text{m}$  e, para a análise por MEV, as superfícies polidas foram atacadas termicamente a  $1260^{\circ}\text{C}$  ao ar por 10 min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de constante dielétrica,  $K$ , e fator de dissipação,  $\tan \delta$ , a  $25^{\circ}\text{C}$  estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Os teores adicionados dos aditivos nestas figuras estão apresentados na forma normalizada pelo respectivo teor de aditivo da composição de referência (dielétrico a base de  $\text{BaTiO}_3$  da classe II-Y5R). A série % aditivo refere-se a amostras onde foram mantidas as proporções entre os aditivos, mas variou-se a fração total de aditivos (i.e., variou-se o teor de  $\text{BaTiO}_3$ ), com valores de teor normalizado, TN, entre 0,73 e 1,14, em relação a fração total de aditivos da amostra de referência.

Quanto à constante dielétrica,  $K$ , observaram-se duas tendências principais com o aumento do teor de aditivos: i) aditivos que diminuíram o valor de  $K$  ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Fig. 1a); e ii) aditivos que aumentaram o valor de  $K$  (% aditivo,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ , Fig. 1b). O  $\text{ZnO}$  foi o aditivo que mais influenciou negativamente o valor de  $K$ , tendo sido observada uma queda de 14% no intervalo investigado. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também diminuiu significativamente o valor de  $K$ , quando adicionado em 2,5 vezes o teor da amostra de referência (7% de redução na faixa estudada). A % aditivos pouco afetou o valor de  $K$  (variação de até 5% na faixa de TN de 0,73 a 1,14). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  foram os aditivos que mais influenciaram positivamente o valor de  $K$ , tendo sido observado um aumento de 9%, em ambos os



casos, no intervalo investigado. O maior valor de K de 3868 foi observado na amostra com o maior teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (TN=1,18). Todas as amostras apresentaram valor de K acima do mínimo objetivado de 3000, pois o menor valor determinado foi de 3277 (amostra com o maior teor de ZnO, TN=2,0). A variação entre o menor e o maior valor de K foi de 18%.

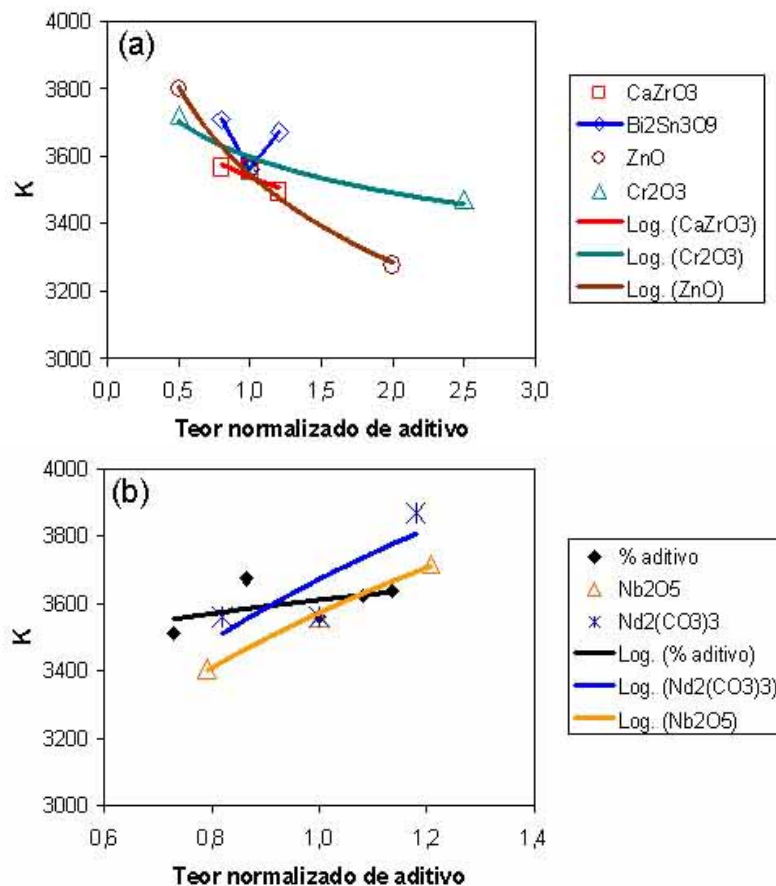


Fig. 1. Constante dielétrica, K, em função do teor normalizado de aditivo.

Em relação ao fator de dissipação,  $\tan \delta$ , observaram-se três tendências com o aumento do teor de aditivos: i) aditivos que apresentaram um valor máximo na composição de referência ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ , ZnO e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Fig. 2a); ii) aditivos que aumentaram o valor de  $\tan \delta$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$ , Fig. 2b); e iii) o aumento da % aditivos diminuiu fortemente o valor de  $\tan \delta$  (redução de 19% na faixa investigada, Fig. 2b). Todas as amostras apresentaram valores de  $\tan \delta$  relativamente baixos, na faixa de 1,6 a 1,9%. Não se observou correlação entre os valores de  $\tan \delta$  e de K.

Os resultados de variação de capacitância,  $\Delta C/C$ , estão apresentados na Figura 3.

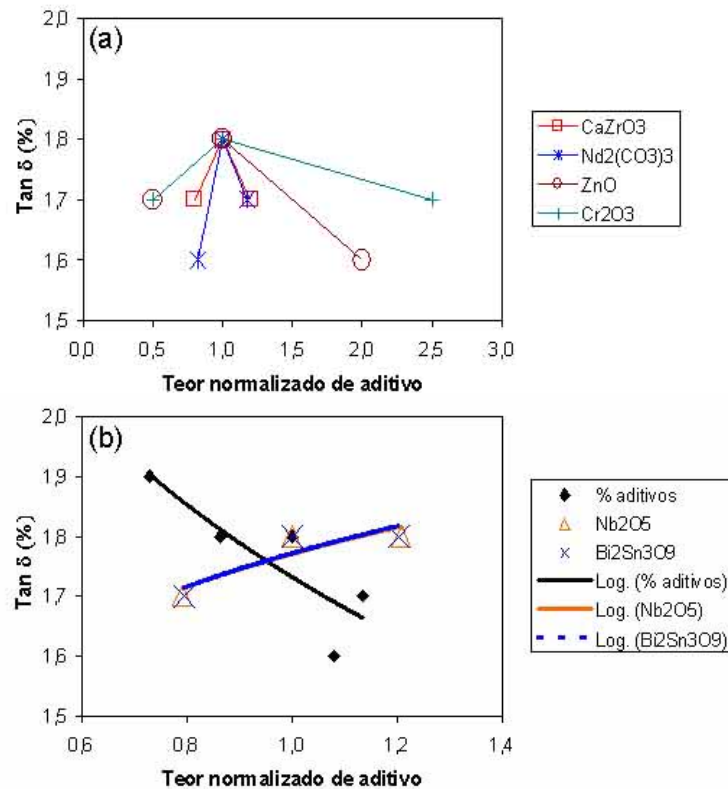
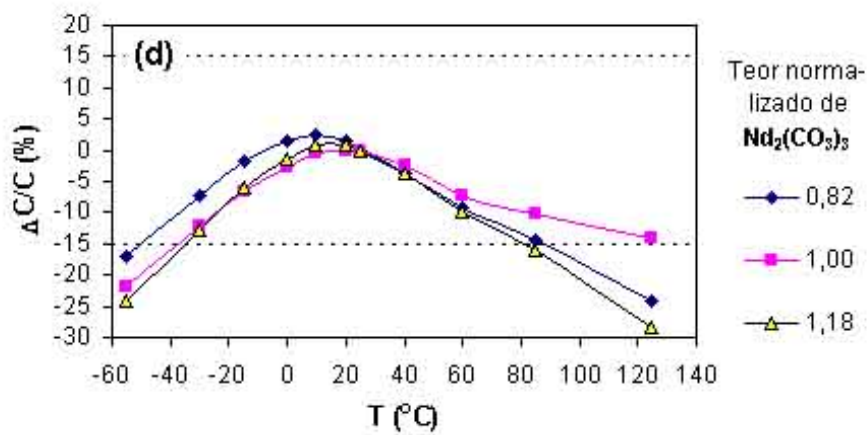
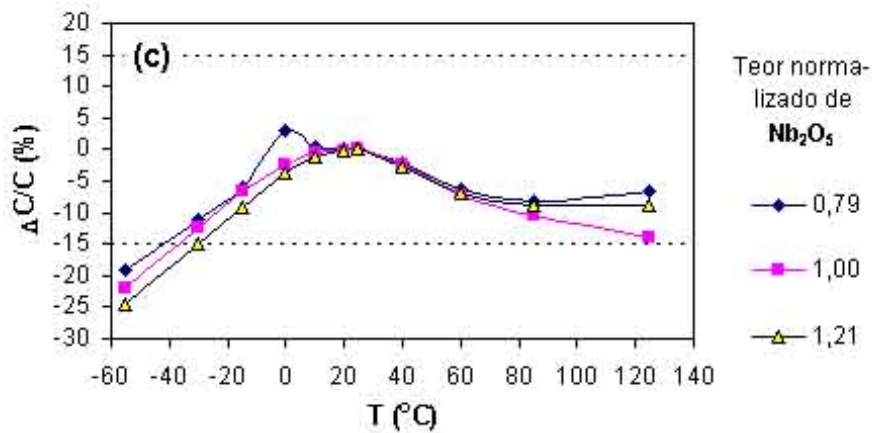
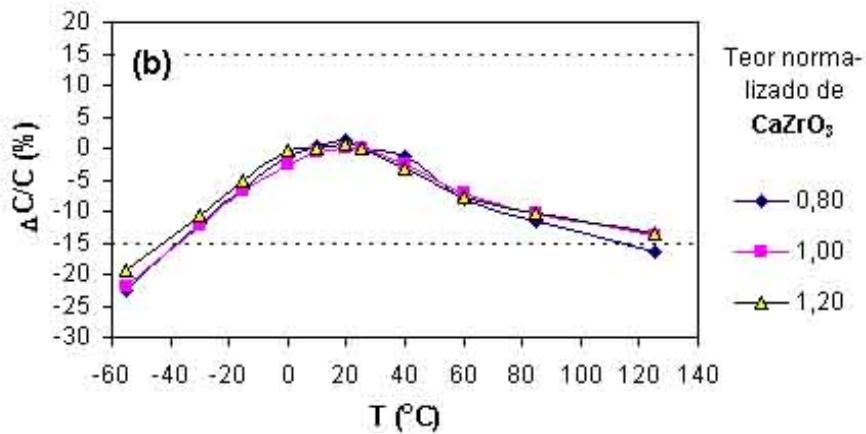
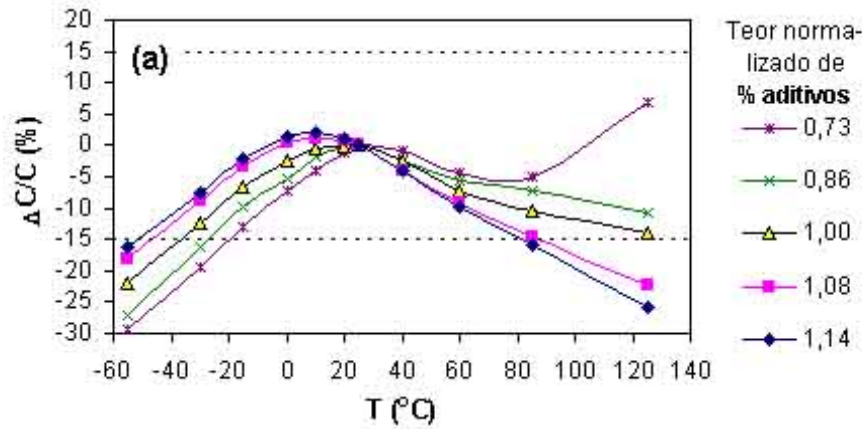


Fig. 2. Fator de dissipação,  $\tan \delta$ , em função do teor normalizado de aditivo.

A amostra de referência (TN=1,0 em todos os gráficos da Fig. 3) apresentou  $\Delta C/C$  variando entre  $-12,3\%$  a  $-10,3\%$  entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $+85^\circ\text{C}$ , dentro da faixa de  $\pm 15\%$  esperada para um capacitor da classe II-Y5R. Esta amostra apresentou valores de  $\Delta C/C$  na faixa de  $\pm 15\%$  entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ , quase atendendo a especificação da classe II-X7R ( $\Delta C/C \leq \pm 15\%$  entre  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ ). O aumento da % aditivos causou uma leve diminuição na temperatura de Curie de  $\sim 25^\circ\text{C}$  para  $\sim 10^\circ\text{C}$ , o que causou o deslocamento das curvas para menores temperaturas (Fig. 3a). Assim, com o aumento da % aditivos, os valores de  $\Delta C/C$  foram atenuados abaixo de  $25^\circ\text{C}$ , mas intensificaram acima desta temperatura. Logo, apenas com a variação da fração total de aditivos não foi possível atingir a classe II-X7R. A variação nos teores de CaZrO<sub>3</sub> (Fig. 3b), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 3c), Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Fig. 3d) e Bi<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Fig. 3e) pouco afetaram a curva de  $\Delta C/C$ . Já a adição do dobro do teor de ZnO em relação à amostra de referência (TN=2,0) causou atenuação tanto acima como abaixo de  $25^\circ\text{C}$  (variação de  $\Delta C/C$  de  $-11,5$  a  $+1,2\%$  na faixa de  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ ), resultando em uma composição de capacitor da classe II-X7R, como objetivado. A adição de 2,5 vezes o teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da amostra de referência (TN=2,5) por pouco não atingiu o objetivo, tendo apresentado valor de  $\Delta C/C$  de  $-16,7\%$  apenas a  $-55^\circ\text{C}$ .



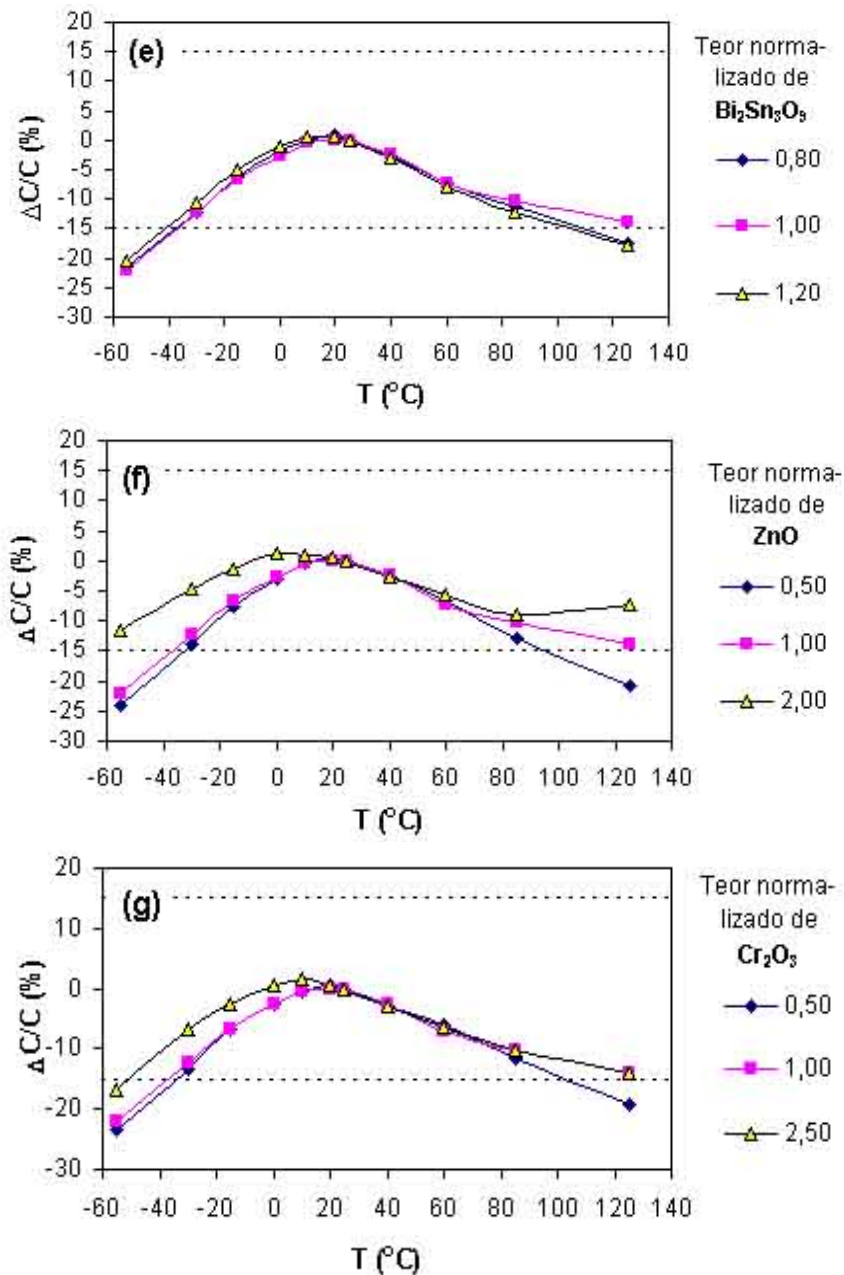


Fig. 3. Variação da capacitância,  $\Delta C/C$ , em função de temperatura e teor de aditivo.

A Figura 4 apresenta os padrões de DRX de amostras selecionadas. A amostra de referência apresentou apenas picos relativos ao titanato de bário (Fig. 4a), o mesmo ocorrendo para as amostras com a menor e maior fração total de aditivos (Fig. 4b). A variação do teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  tanto para menos como para mais do que o da amostra de referência causou o aparecimento de picos adicionais (notadamente a  $\sim 29^\circ$ ,  $43^\circ$  e  $47^\circ$ ) e uma banda amorfa ao redor de  $\sim 25^\circ$ , principalmente na amostra com maior teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (Figs. 4c e 4d). Não se encontrou na literatura informação relativa ao efeito deste composto, mas os





resultados de DRX indicaram que ele favorece a formação de fase vítrea. As amostras com menor e maior teor de ZnO também apresentaram picos adicionais a  $\sim 29^\circ$  e  $47^\circ$ , principalmente na amostra com menor teor de ZnO (Figs. 4e e 4f). Interessante notar que a amostra de referência (Fig. 4a), cujos teores de aditivos foram intermediários, não apresentou estes picos.

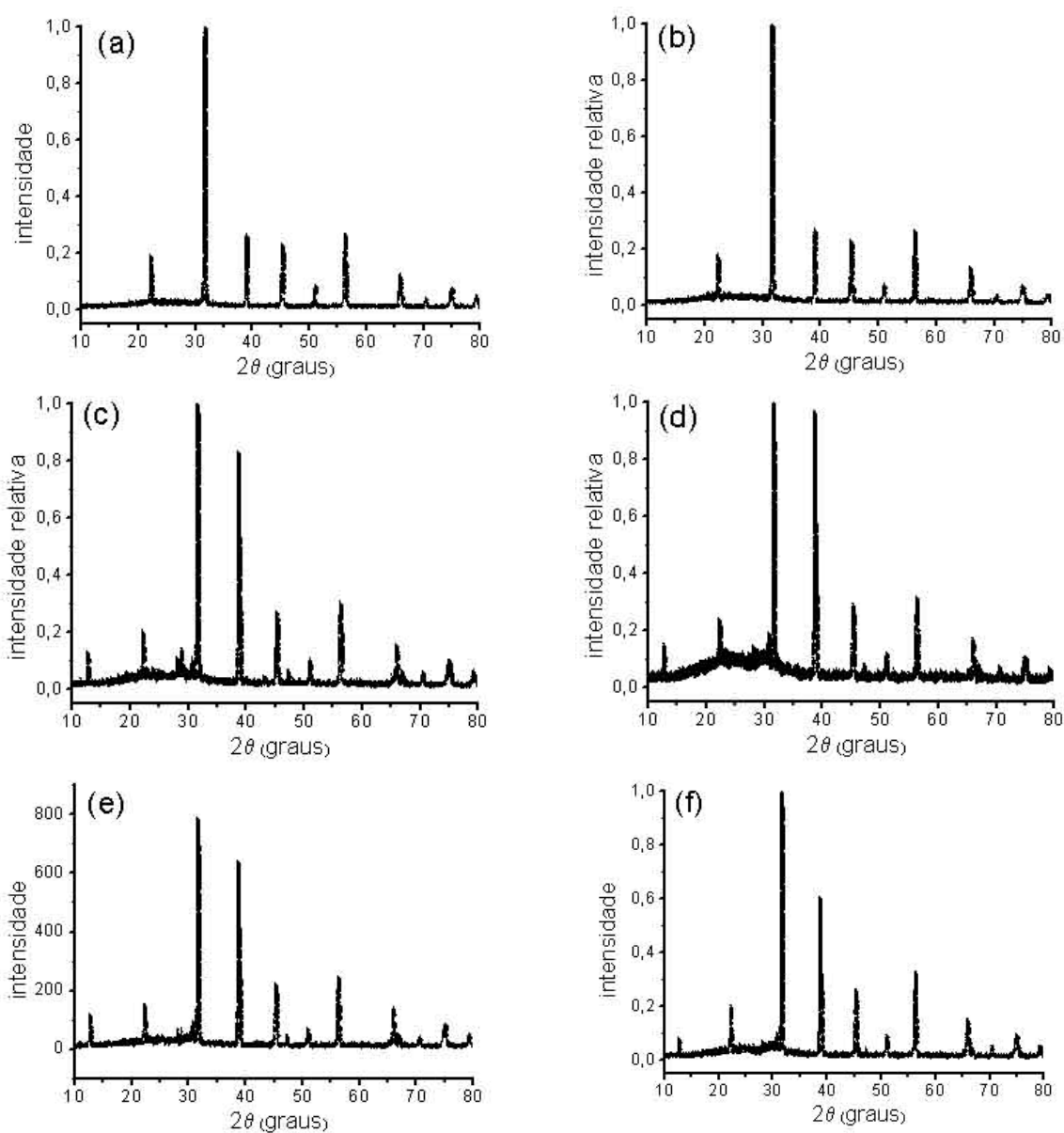


Fig. 4. Padrão de DRX de: (a) amostra de referência, classe II-Y5R [TN (teor normalizado) = 1]; (b) amostra com maior % de aditivos (TN=1,14); (c) amostra com menor teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (TN=0,82); (d) amostra com maior teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (TN=1,18); (e) amostra com menor teor de ZnO (TN=0,50); e (f) amostra com maior teor de ZnO (TN=2,00).



A Figura 5 apresenta micrografias de MEV das amostras sinterizadas. Não foram observadas diferenças microestruturais significativas entre as amostras, sendo que todas apresentaram poros com tamanho variando entre  $\sim 1$  e  $10 \mu\text{m}$ . Observou-se que as superfícies polidas das amostras apresentaram partículas alongadas após o ataque térmico, indicando que a fase vítrea dos contornos exsudou ou evaporou, seguido de precipitação sobre a superfície. O tamanho de grão aparentou ser similar entre as diferentes amostras (Fig. 5a a 5e), tendo variado entre  $\sim 0,5$  e  $2 \mu\text{m}$  (Fig. 5f).

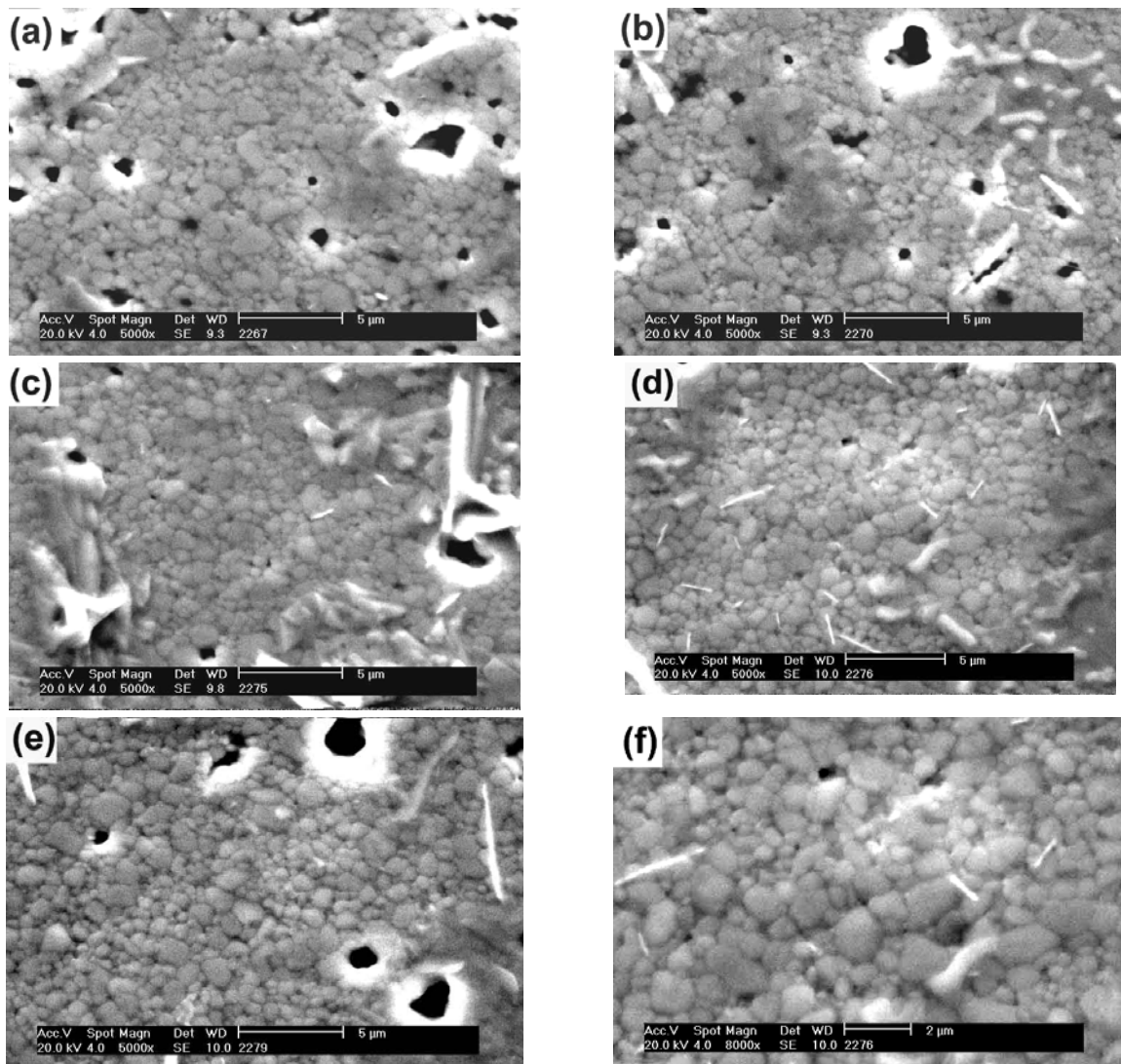


Fig. 5. Imagens de MEV (elétrons secundários) de superfícies polidas e atacadas termicamente: (a) amostra com maior % de aditivos (TN=1,14); (b) amostra com menor % de aditivos (TN=0,73); (c) amostra com menor teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (TN=0,82); (d) amostra com maior teor de  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (TN=1,18); (e) amostra com menor teor de ZnO (TN=0,50); e (f) idem a (d) em maior aumento.



## CONCLUSÕES

Foi possível obter um capacitor com as características de variação de capacitância,  $\Delta C/C$ ,  $\leq \pm 15\%$  entre  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ , e com constante dielétrica acima de 3000 aumentando-se o teor de ZnO na composição de um dielétrico a base de BaTiO<sub>3</sub> da classe II-Y5R (variação de capacitância,  $\Delta C/C$ ,  $\leq \pm 15\%$  entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $+85^\circ\text{C}$ ).

As variações dos teores de aditivos ocasionaram variação de  $\sim 20\%$  na constante dielétrica, K, e no fator de dissipação,  $\tan \delta$ . A variação dos teores de CaZrO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pouco afetou a variação de capacitância,  $\Delta C/C$ . Já o aumento da fração total de aditivos causou leve diminuição na temperatura de Curie.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1) T. Takeuchi, Y. Suyama, D.C. Sinclair, H. Kageyama, J. Mater. Sc. 36 (2001) 2329.
- 2) N. Halder, A. Das Sharma, S.K. Khan, A. Sem, H.S. Maiti, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 545.
- 3) M. Pollet, S. Marinel, J. Mater. Sc. 39 (2004) 1943.
- 4) Y. Pu, W. Chen, S. Chen, H.T. Langhammer, Cerâmica 51 (2005) 214.
- 5) J.H. Adair, J. Crampo, M.M. Mandanas, E. Suvaci, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1853.
- 6) Y.C. Lee, W.S. Lee, F.S. Shieu, J. Mater. Sc. 37 (2002) 2699.
- 7) S.K. Sarkar, M.L. Sharma, Mat. Res. Bull 24 (1989) 773.
- 8) C. Metzmacher, K. Albertsen, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 821.
- 9) H. Chazono, T. Hagiwara, Int. J. Appl. Ceram. Technolo. 2 (2005) 45.
- 10) S. Fujiwara, Ceramic dielectric composition containing alkali metal oxide, USP 4.119.554 (1978).
- 11) U. Syamaprasad, R.K. Galgali, B.C. Mohanty, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) C-147.



12) L. Ruan, Y. Wang, Z. Gui, L. Li, J. Mater. Sc.: Mater. in Electronics 8 (1997) 195.

## EFFECTS OF ADDITIVE CONTENT ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF A BARIUM TITANATE BASED CERAMIC

### ABSTRACT

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) based ceramic capacitors are produced with several additives for modifying and adjusting electrical properties. Each manufacture uses an additive formulation, which makes difficult to know the isolated effect of each additive. In this work, the effects of additive content in a barium titanate based dielectric of class II-Y5R (temperature coefficient of capacitance,  $\Delta C/C$ ,  $\leq \pm 15\%$  between  $-30^\circ\text{C}$  e  $+85^\circ\text{C}$ ) were investigated with the aim to reach the class II-X7R ( $\Delta C/C \leq \pm 15\%$  between  $-55^\circ\text{C}$  e  $+125^\circ\text{C}$ ). Powder mixtures were prepared with varying contents of additives ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), which totalized  $\sim 4$  wt%. Disc-shaped samples were sintered in air at  $1350^\circ\text{C}$ . The dielectric properties (dielectric constant, dissipation factor, and  $\Delta C/C$ ) between  $-55$  e  $+125^\circ\text{C}$  were measured. The crystalline phases were analyzed by X-ray diffraction and the microstructure by scanning electron microscopy (SEM).

KEY-WORDS: capacitor, dielectric properties, barium titanate, additive, X7R