

En español

## Conformación de termistores utilizando polvos de BaTiO<sub>3</sub> sintetizados por el método pechini

Claudia P. Fernández Perdomo<sup>1</sup> y  
Jorge E. Rodríguez Páez<sup>2</sup>

### RESUMEN

El titanato de bario, BaTiO<sub>3</sub>, es un compuesto de gran interés en el ámbito de la electrocerámica, ya que se utiliza en la fabricación de condensadores, transductores piezoeléctricos y dispositivos resistivos con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), así como en la manufactura de piroeléctricos y dispositivos optoelectrónicos, entre otros dispositivos. La mayoría de estos componentes son conformados con polvos cerámicos de elevada pureza y tamaño de partícula adecuado. Esto exige estructurar métodos de síntesis que garanticen estos requerimientos. En este trabajo se sintetizaron polvos cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> por el método de precursor polimérico (Pechini), obteniéndose una materia prima muy pura y con pequeño tamaño de partícula. Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando análisis térmico (ATD/TG), difracción de rayos X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados indican que en las muestras tratadas a 650 °C la única fase cristalina presente es el BaTiO<sub>3</sub> cúbico y a 1.100 °C la tetragonal, con una relación  $c/a < 1.007$ . Las muestras tratadas a 1.100 °C presentaron una transición ferroeléctrica a paraeléctrica a una temperatura de  $T \approx 123$  °C. Los polvos cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> tetragonal fueron prensados uniaxialmente y posteriormente sinterizados a 1.200 °C durante 2 horas. Estas muestras se caracterizaron eléctricamente, obteniéndose curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (R-T), evidenciándose en ellas su comportamiento termistor tipo PTCR. Además, se midió la variación de la corriente-voltaje (I-V) a diferentes temperaturas.

**Palabras clave:** BaTiO<sub>3</sub>, caracterización eléctrica; Pechini; síntesis; termistor.

Recibido: junio 19 de 2009  
Aceptado: junio 25 de 2010

### Introducción

Los termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), basados en el sistema Ba-Ti, son materiales funcionales importantes que tienen diversas aplicaciones, entre ellas como componentes de desmagnetización en televisores a color, dispositivos de arranque para motores y compresores, protectores de sobrecarga,

In English

## Thermistor formation using BaTiO<sub>3</sub> powders synthesised by the Pechini method

Claudia P. Fernández Perdomo<sup>5</sup> and  
Jorge E. Rodríguez Páez<sup>4</sup>

### ABSTRACT

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) is a compound of interest in the field of electroceramics which is widely used in the manufacture of capacitors, piezoelectric transducers and resistive devices having a positive temperature coefficient (PTCR) and in manufacturing pyroelectric and optoelectronic devices. Most of these devices are obtained by consolidating high purity, suitable sized particle ceramic powders; structured synthesis methods are required to ensure such requirements. BaTiO<sub>3</sub> powders were synthesised by a polymeric precursor method (Pechini) in this work. Very pure, small particle sized, raw material was obtained. These powders were characterised using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGDT), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that samples treated at 650°C presented cubic BaTiO<sub>3</sub> as unique crystalline phase. If a sample were treated at 1,100°C, the tetragonal phase having a  $c/a < 1.007$  relationship was the main crystalline phase. Samples treated at 1,100°C showed ferroelectric-paraelectric transition at  $T \approx 123$ °C. BaTiO<sub>3</sub> tetragonal ceramic powders were uniaxially pressed and then synthesised at 1,200°C for 2 hours. These samples were electrically characterised. These samples' curves of electrical resistance versus temperature (R-T) showed their PTCR thermistor behaviour. Current-voltage (I-V) variation was also measured at different temperatures.

**Keywords:** BaTiO<sub>3</sub>; electrical characterisation; Pechini; synthesis; thermistor.

Received: jun 19th 2009  
Accepted: jun 25th 2010

### Introduction

Thermistors having positive temperature coefficient (PTCR), based on the Ba-Ti system, are important functional materials having diverse applications, including demagnetisation in colour TV, starting devices for engines and compressors, surge protectors,

<sup>1</sup> Ingeniera Física. Universidad del Cauca, Colombia. Estudiante M.Sc., Universidade Federal de São Carlos, Brasil. Investigadora Grupo CYTEMAC. Departamento de física, Universidad del Cauca, Cauca, Colombia. cpfernandez@unicauca.edu.co

<sup>2</sup> M.Sc., en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina. Ph.D., en Física, especialidad Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, España. Profesor, Coordinador Grupo CYTEMAC, Departamento de Física, Universidad del Cauca, Colombia jnpaez@unicauca.edu.co

<sup>3</sup> Engineering Physics. Universidad del Cauca, Colombia. M.Sc. Student, Universidade Federal de São Carlos, Brasil. Researcher Grupo CYTEMAC. Physics Department, Universidad del Cauca, Cauca, Colombia. cpfernandez@unicauca.edu.co

<sup>4</sup> M.Sc., in Science and Technology of Materials, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina. Ph.D., Physics, Materials Physics specialty, Universidad Autónoma de Madrid, España. Professor, Coordinador Grupo CYTEMAC, Physics Department, Universidad del Cauca, Colombia jnpaez@unicauca.edu.co

En español

sensores térmicos y componentes de autorregulación en calentadores (Wegmann *et al.*, 2007). Entre estas aplicaciones, su uso como protector de sobrecargas ha despertado gran interés ya que ayudan a mejorar la seguridad y la fiabilidad de los aparatos eléctricos y productos electrónicos. Por lo tanto, en general la demanda de materiales PTCR ha aumentado notablemente en los últimos años. Sin embargo, con el rápido desarrollo de los computadores, los sistemas de información, las tecnologías de las telecomunicaciones y automóviles, los termistores PTCR se enfrentan a un gran desafío, como es el de reducir la temperatura de transición (Zhou *et al.*, 2004; Wegmann *et al.*, 2005). Además, el requerimiento en la actual tecnología de la cerámica electrónica de alta calidad es insistente, y ha llevado a una mayor exigencia en el procesamiento de estos materiales, tanto a nivel de la síntesis del polvo cerámico como en su posterior densificación (Vinothini *et al.*, 2005). Por ello, una de las inquietudes es la de determinar el efecto del tamaño de grano sobre propiedades dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub> (Frey *et al.*, 1996; Shih *et al.*, 1994). Por un lado, se tiene el problema de contar con un proceso de síntesis que garantice ciertas propiedades, en pureza y tamaño de partícula, de los polvos cerámicos, y otro que está relacionado con las dificultades de densificar estos polvos de BaTiO<sub>3</sub>, con partícula fina, utilizando los métodos convencionales de sinterización, de los cuales hay muy pocos reportes exitosos (Caballero *et al.*, 1994). Así, el interés es obtener un cerámico nanoestructurado bien densificado para estudiar sus propiedades (Cahn *et al.*, 1990). Con el fin de determinar un método de síntesis confiable y reproducible para cumplir con los requerimientos enunciados anteriormente, los polvos de BaTiO<sub>3</sub> se han sintetizado por los métodos de sol-gel (Wang *et al.*, 2006), mecanoquímico (Ohara *et al.*, 2008), hidrotermal (Habib *et al.*, 2008), entre otros. Desafortunadamente no se ha puesto mucho interés en determinar el efecto del método de síntesis sobre la funcionalidad de los dispositivos conformados con estos polvos cerámicos. El objetivo del presente trabajo era obtener muestras sinterizadas de titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>), fase tetragonal, utilizando polvos cerámicos sintetizados por el método de precursor polimérico (Pechini) y determinar su funcionalidad eléctrica. El polvo cerámico obtenido por este método de síntesis se caracterizó utilizando ATD/TG, DRX y DSC, luego de prensado se sinterizó a 1.200 °C durante 2 horas. Además se determinó el efecto del método de síntesis sobre las propiedades microestructurales y eléctricas del BaTiO<sub>3</sub> obtenido, considerando su potencial aplicación como termistor o sensor de humedad.

## Procedimiento experimental

### Obtención de los polvos cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> mediante el método de precursor polimérico (Pechini)

Para obtener el polvo cerámico por el método Pechini, inicialmente se calentó etilenglicol (Mallinckrodt 99,5%) a 70 °C y se adicionó ácido cítrico (Mallinckrodt 99%) en una proporción 4:1; garantizada la completa disolución del ácido cítrico, el sistema se llevó a temperatura ambiente. Por separado, se disolvió carbonato de bario (Mallinckrodt 99%) en una solución acuosa de 0,5 M de ácido nítrico (Merck, 99,9%), solución que se agregó a la solución de etilenglicol-ácido cítrico, dejando la mezcla en agitación por 15 min. Aparte, se diluyó un alcóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio (TBT, Acros 99,9%), en 50 ml de etanol (Merck, 99,9%) para evitar la formación de un precipitado en el sistema; esta solución se adicionó lentamente a la anterior, manteniendo el sistema en continua agitación por 30 min para garantizar su completa homogeneización; el sistema se mantuvo en su condición ácida.

In English

thermal sensors and self-regulation heating components (Wegmann *et al.*, 2007). Amongst such applications, their use as overload protection has awakened great interest because they help to improve the safety and reliability of electrical and electronic products. Overall demand for PTCR materials has become increasingly markedly during recent years. However, PTCR thermistors represent a great challenge for reducing transition temperature with the rapid development of computers, information systems, telecommunications technology and automobiles (Zhou *et al.*, 2004, Wegmann *et al.*, 2005). Normal technology requires high quality electronic ceramics, thereby leading to greater demands in processing these materials, including the synthesis of ceramic powder and its subsequent densification (Vinothini *et al.*, 2005). One concern is thus to determine the effect of grain size on BaTiO<sub>3</sub> dielectric properties (Frey *et al.*, 1996), (Shih *et al.*, 1994). There is also the problem of having a synthesis process guaranteeing certain properties of ceramic powders, mainly purity and particle size. Another problem is related to the difficulty of obtaining pieces of high density BaTiO<sub>3</sub> using conventional sintering methods. This problem increases when powders having nanometric sized particles are used (Caballero *et al.*, 1994). Current actual interest is thus focused on obtaining well-densified nanostructured ceramics for studying their properties (Cahn *et al.*, 1990). BaTiO<sub>3</sub> powders have been synthesised by sol-gel (Wang *et al.*, 2006), mechanochemical (Ohara *et al.*, 2008) and hydrothermal techniques (Habib *et al.*, 2008). Unfortunately, there has been little interest in determining the effect of synthesis method on the functionality of devices shaped using such ceramic powders. The objective of this work was to obtain samples sintered from tetragonal BaTiO<sub>3</sub> using ceramic powders which were synthesised by the polymeric precursor method (Pechini). These ceramic powders were characterised using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGDT), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The electrical functionality of these samples was determined after they had been pressed and sintered at 1,200°C for 2 hours. The effect of the synthesis method on BaTiO<sub>3</sub> microstructure and electric properties was then analysed; the potential application of the BaTiO<sub>3</sub> as thermistor and/or humidity sensor was considered for this analysis.

## Experimental procedure

### BaTiO<sub>3</sub> ceramics powders synthesised by the polymeric precursor method (Pechini).

The ceramics powders were obtained using the Pechini method. Ethylene-glycol (Mallinckrodt 99.5%) was heated at 70°C and citric acid added (Mallinckrodt 99%) to obtain a 4:1 ratio between the compounds; it was necessary to ensure complete dissolution of citric acid. The system was cooled to room temperature. Barium carbonate (Mallinckrodt 99%) was separately dissolved in a 0.5M aqueous solution of nitric acid (Merck, 99.9%). This solution was added to the ethylene glycol-citric acid solution, leaving the mixture in agitation for 15 min. Titanium alkoxide, titanium tetrabutoxide (TBT, 99.9% Acros) were diluted in 50 ml ethanol (Merck, 99.9%) to prevent the formation of a precipitate in the system. This was added slowly to the previous solution and kept in continuous agitation for 30 min to ensure complete homogenisation. One acidic condition was maintained in the system.

## En español

A continuación, la mezcla se calentó a una temperatura entre 120 °C – 140 °C, en continua agitación, para favorecer las reacciones de polimerización. Estas reacciones llevaron a la conformación una resina de color negro, resina que se calcinó a 250 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido resultante de la precalcificación se maceró empleando un mortero de ágata.

### Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

El sólido obtenido fue caracterizado, inicialmente, utilizando análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD/TG) (ATD/TG Universal V3.0G TA Instruments) con el fin de determinar la temperatura a la cual se presentan los principales eventos fisicoquímicos, en el sistema bario-titanio, al someter el sólido a la acción de la temperatura.

Se utilizó difracción de rayos X (difractómetro marca Philips PW1710 empleando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ), en un rango de barrido en  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$  y a una velocidad de  $0.04^\circ\text{s}^{-1}$ ) para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos. Además, los polvos sintetizados se analizaron utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar si la muestra presentaba la transición de fase tetragonal-cúbica al aumentar la temperatura y determinar dicha temperatura de transición.

### Preparación de los dispositivos

Los polvos sintetizados se prensaron uniaxialmente empleando una prensa hidráulica marca Carver 4350.L y un troquel de 13 mm de diámetro, en forma de cilindro, obteniéndose pastillas con espesores de alrededor de 1 mm.

Con el fin de determinar las condiciones para obtener una óptima densidad de la muestra “en verde”, se obtuvieron las curvas que registraban el cambio de la densidad de la pieza con la presión aplicada. La densidad en verde del material prensado fue calculada mediante el peso y el volumen de las pastillas ( $\rho = m/v$ ). Ya conformado el material en verde, se procedió a la etapa de sinterización de él, tratando térmicamente las pastillas entre 500 y 1.300 °C, durante 2 horas, para favorecer su densificación.

Con el fin de determinar los mejores parámetros de sinterización se obtuvieron curvas de densidad en función de la temperatura.

### Caracterización microestructural y eléctrica

Posteriormente, para conocer la respuesta eléctrica de los dispositivos, se realizó la caracterización de las muestras sinterizadas registrando el cambio de la resistencia de éstas frente a la temperatura, así como las curvas de la corriente en función del voltaje aplicado, utilizando para ello el método estándar de las cuatro puntas con una fuente de corriente Keithley 2400 (con resolución de 50 pA), un nanovoltímetro digital Keithley 182 (con una resolución de 1 nV), y un controlador de temperatura Lakeshore 330. Finalmente, la microestructura de las muestras sinterizadas se analizó empleando MEB (microscopio electrónico de barrido, Jeol 6460 LV); para ello el material sinterizado se fracturó y se observaron en fresco las superficies obtenidas, observación que permitió determinar el tamaño promedio de los granos, así como su morfología, y la presencia de porosidad.

## In English

The mixture was then heated to 120°C-140°C, with constant stirring, to promote polyesterification reactions. These reactions led to the formation of a black resin which was heated at 250°C for 24h. The solid resulting from pre-calcification was ground using an agate mortar.

### Characterising the ceramic powders obtained

The solid obtained was characterised using thermogravimetric and differential thermal (TGDT) analysis (DTA/TG V3.0G Universal TA Instruments) to determine the temperature at which the main physical-chemical events occur in a barium-titanium system.

X-ray diffraction was used to determine the crystalline phases in ceramic powders. A Philips PW1710 diffractometer was used for this with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) in a  $2\theta$  range between  $10^\circ$  and  $70^\circ$  at  $0.04^\circ\text{s}^{-1}$  speed. The synthesised powders were analysed using differential scanning calorimetry (DSC) to determine whether a sample showed the tetragonal-cubic phase transition when temperature was increased.

### Preparing the devices

The synthesised powders were uniaxially pressed using a hydraulic press (Carver 4350.L) and a 13 mm diameter die. The compacts obtained had a thickness of about 1mm.

Pressing curves were obtained to determine conditions for the “green” sample’s optimum density. These curves recorded the sample’s change of density as a function of applied pressure. The green density of pressed material was calculated measuring the pellets weight and volume ( $\rho = m/v$ ). These samples were thermally treated by heating the tablets between 500 and 1,300°C for 2 hours to promote their densification.

Density changes were measured as a function of temperature to determine the best sintering parameters.

### Microstructural and electrical characterisation

The electrical response of sintered samples was determined by registering the change in their resistances with temperature. Curves of current versus applied voltage were also obtained using the four-point standard method. A Keithley 2400 current source (50Pa resolution), a digital Keithley nanovoltmeter 182 (1 nV resolution) and a 330 Lakeshore temperature controller were thus used. The sintered samples’ microstructure was analysed using a scanning electron microscope (SEM, Jeol 6460 LV). The sintered material was fractured and its “fresh” surface observed. These observations led to ascertaining average grain size and its morphology

En español

In English

## Resultados y discusión

### Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (TG)

Las curvas de ATD/TG de una de las muestras sólidas obtenidas por el método Pechini, precalcina a 250 °C durante 24 horas, se indican en la figura 1.

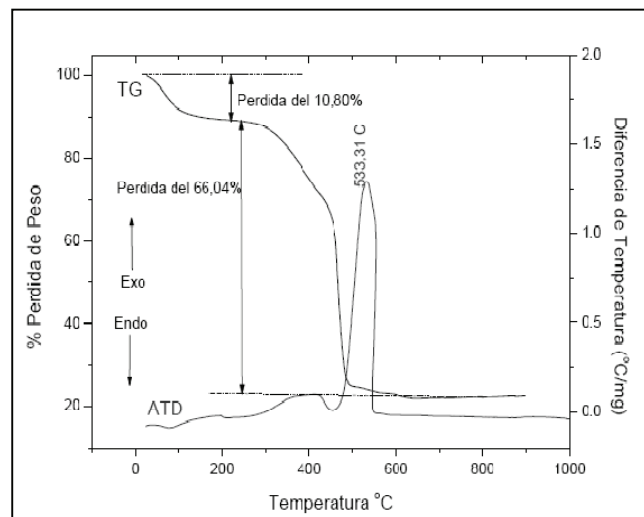


Figura 1. Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra obtenida por el método Pechini, precalcina a 250 °C durante 24 ho-ras.

El termograma de TG de la figura 1 revela una pérdida de peso del 10,08% entre 50 y 250 °C que debe corresponder a la eliminación del agua presente en el sólido. Entre 250 y 500 °C ocurre otra pérdida de peso del 66,04% debida a la oxidación de la fase orgánica presente en la muestra. Realmente, en esta región se evidencian dos procesos con diferente velocidad de evolución, representado en la curva por dos secciones con diferente pendiente: una entre ~250 y ~450 °C y otra entre ~450 y ~500 °C. La primera región se asocia a la conformación de un compuesto de oxicarbonato de bario-titanio y la segunda a su descomposición, tal como se indica en la literatura (Duran *et al.*, 2001). Por encima de 500 °C no se presenta pérdida de masa y la muestra adquiere un peso constante. La curva de ATD (Figura 1) complementa la información anterior y es coherente con ella. Presenta dos picos exotérmicos, uno ancho, alrededor de ~400 °C, y otro agudo, a 533 °C, los cuales estarían asociados a la formación del oxicarbonato y a la descomposición de éste, favoreciéndose así la cristalización del compuesto inorgánico de interés para este trabajo. Es por eso que el pico exotérmico a ~533 °C también debe contener información sobre la formación y cristalización del BaTiO<sub>3</sub>, compuesto que no sufre cambio alguno hasta los 1.000 °C (Figura 1).

### Difracción de rayos X (DRX)

La figura 2a expone los difractogramas del polvo cerámico obtenido por el método de precursor polimérico Pechini, los cuales indican la evolución de las fases cristalinas conforme se aumenta la temperatura del tratamiento térmico: la muestra precalcina es completamente amorfa, mientras que en la tratada a 650 °C durante 2 horas la única fase cristalina presente es el BaTiO<sub>3</sub> cúbico (PDF 75-0212), sin presencia de impurezas.

## Results and discussion

### Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG)

DTA/TG curves for one solid sample obtained by the Pechini method, and pre-calcined at 250°C for 24 hours, are shown in Figure 1.

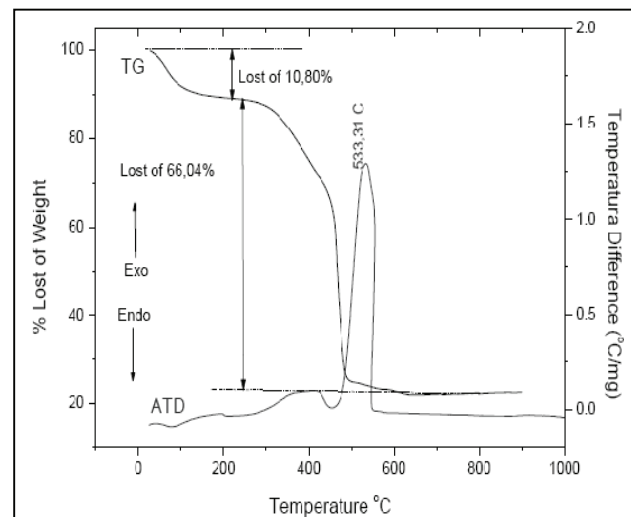


Figure 1. DTA / TG curves for the sample pre-calcined at 250°C for 24 hours obtained by the Pechini method

The TG curve (Figure 1) showed a 10.08% weight loss from 50°C to 250°C which should be associated with the elimination of water present in the solid. Another weight loss occurred between 250°C and 500°C causing a loss of 66.04% due to the oxidation of the organic phase that existed in the sample. Two physical-chemistry processes should occur in this region as described in the literature (Duran *et al.*, 2001). These processes are represented in the curve for two sections having a different slope: one between ~ 250°C and ~ 450°C and another between ~ 450°C and ~ 500°C. The first event was associated with the formation of a barium-titanium oxycarbonate and the second corresponded to its decomposition. No mass loss occurred above 500°C and the sample became a constant weight. The DTA curve (Figure 1) complemented the above information. The curve presented two exothermic peaks, one wide one around ~ 400°C and another sharp one at 533°C. They should be associated with oxycarbonate formation and sample decomposition favouring the crystallisation of the inorganic compound of interest for this work. The exothermic peak at ~ 533°C should also include information on BaTiO<sub>3</sub> formation and crystallisation (Figure 1).

### X-ray diffraction (XRD)

Figure 2 (a) shows the XRD patterns of ceramic powder obtained by the polymeric precursor method (Pechini). The patterns showed the evolution of crystalline phases regarding temperature. The pre-calcined sample was completely amorphous and it crystallised when it was treated at 650°C for 2 hours. In this case, the only crystalline phase present was cubic BaTiO<sub>3</sub> (PDF 75-0212) without the presence of impurities.

En español

La figura 2b es un ampliación de los picos correspondientes a los planos cristalinos (200) y (002), que indican, de manera más precisa, la fase en la que se encuentra el titanato de bario obtenido; cuando la muestra fue sometida a un tratamiento térmico de 650 °C durante 2 horas el BaTiO<sub>3</sub> resultante presentó la fase cúbica, mientras que cuando se trató térmicamente a 1.100 °C durante el mismo tiempo se obtuvo BaTiO<sub>3</sub> fase tetragonal, con una relación de  $c/a > 1.007$ , cantidad que fue determinada mediante la deconvolución lorentziana de los picos correspondientes a los planos cristalográficos ya mencionados.

In English

Figure 2 (b) shows the peaks corresponding to the crystal planes (200) and (002). If these peaks are carefully observed, and Lorentzian deconvolution used, they would indicate that the only crystallographic phase existing in BaTiO<sub>3</sub> was the cubic one at 650°C. However, tetragonal BaTiO<sub>3</sub> having  $c/a > 1.007$  ratio was obtained when the sample was thermally treated at 1,100°C, during the same time

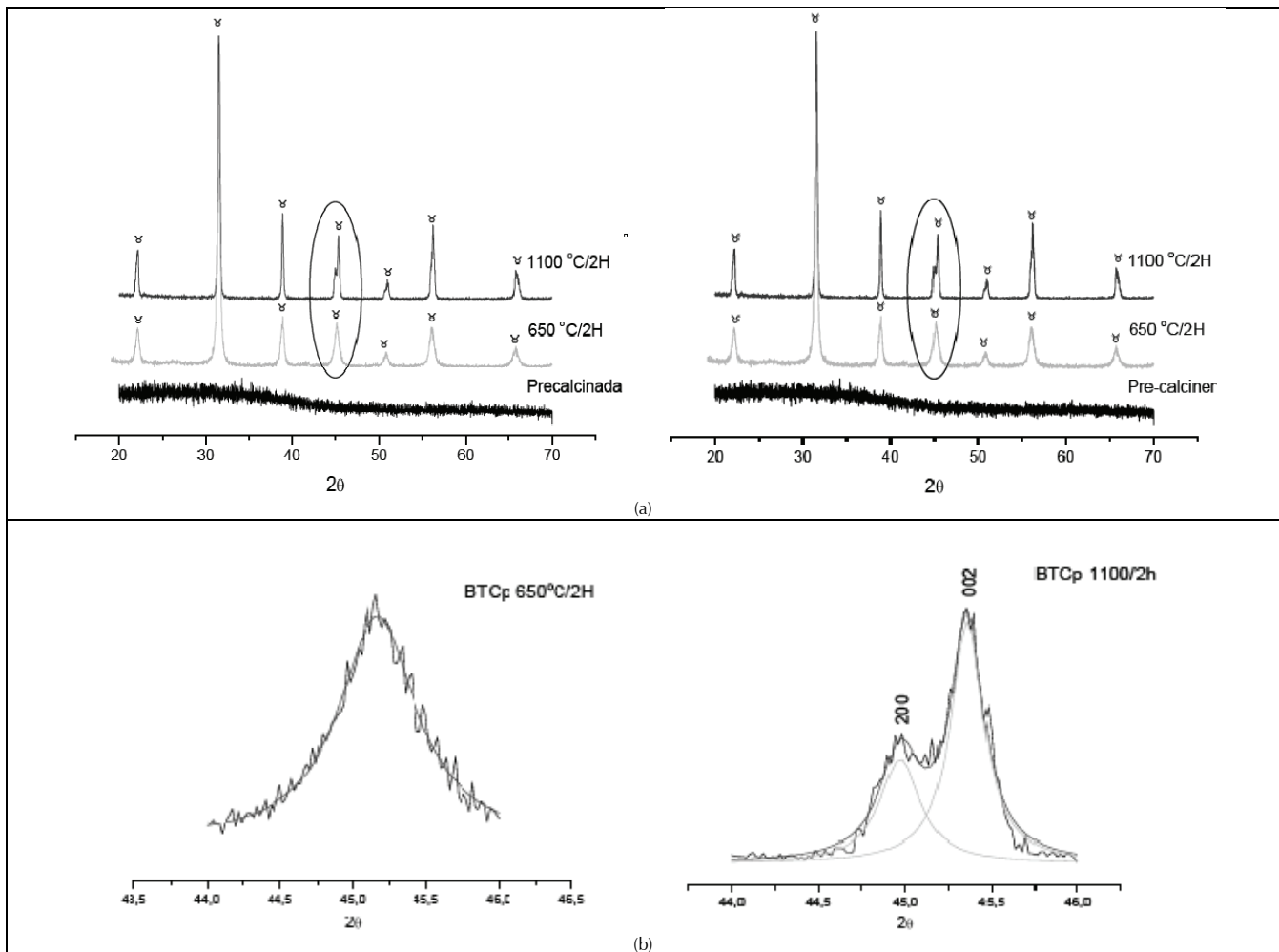


Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas por Pechini (BTCp), precalcinaadas y tratadas térmicamente a 650 °C y 1.100 °C durante dos horas (a), y la ampliación de los picos correspondientes a los planos 200 y 002 (b) [ BaTiO<sub>3</sub>].

Figure 2. XRD patterns corresponding to solid samples obtained by the Pechini method (BTCp), pre-calciner and heat treated at 650°C and 1,100°C for two hours (a) and the amplification of the peaks corresponding to crystallographic planes 200 and 002 (b) [ BaTiO<sub>3</sub>]

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De acuerdo a los difractogramas de rayos X (figura 2), por encima de 650 °C es posible obtener BaTiO<sub>3</sub>, por lo que se sometieron muestras sólidas a tratamientos térmicos entre 900 y 1.100 °C durante 2 horas para determinar la temperatura de síntesis más adecuada para favorecer la presencia de la fase tetragonal y la transformación tetragonal a cúbica. En la figura 3 se ilustran las curvas de DSC de cada uno de estos sólidos evidenciándose que sólo a partir de los 1.000 °C comienza a ser evidente la presencia

### Differential scanning calorimetry (DSC)

XRD patterns (Figure 2) indicated that was possible to obtain BaTiO<sub>3</sub> at 650°C. The solid samples were subjected to thermal treatment between 900°C and 1,100°C, for 2h, to determine the most suitable synthesis temperature for promoting the presence of tetragonal phase and tetragonal to cubic transformation. Figure 3 shows that the DSC curve for each of these solids indicated that the presence of the tetragonal phase only began to become

En español

de la fase tetragonal y por lo tanto la transformación de fase tetragonal - cúbica; el cambio es más evidente en el sólido tratado térmicamente a 1.100 °C durante 2 horas, por ello se seleccionó esta temperatura para sintetizar la materia prima a utilizar en el conformado de los termistores.

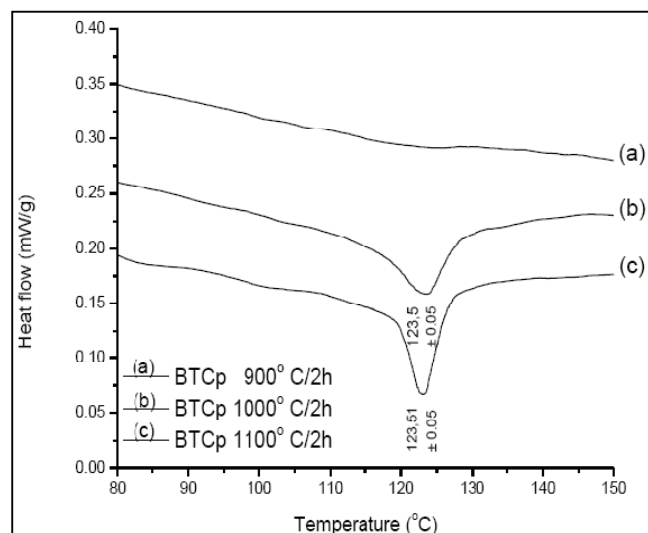


Figura 3. Curvas de DSC correspondientes a las muestras BTCp tratadas térmicamente a: 900 °C (a), 1.000 °C (b) y 1.100 °C (c) durante 2 horas

**Conformado cerámico de los dispositivos**

En la figura 4a se registra la curva de densidad en función de la presión para el sólido conformado a partir de los polvos cerámicos obtenidos por Pechini y tratados a 1.100 °C. Como se puede observar, la densidad se incrementa al aumentar la presión, alcanzándose a la presión de ~170 MPa un valor de densidad de 3,673 g/cm<sup>3</sup>. Se nota, además, que no se alcanza un valor máximo constante donde la densidad no varíe con la presión, valor que permitiría determinar la presión adecuada para obtener la máxima densidad en verde del material. Debido a las limitaciones del equipo, los polvos cerámicos se prensaron uniaxialmente a una presión de ~170 MPa.

Conformado el material en verde, se procedió a su sinterización. Estos materiales fueron sometidos a tratamientos térmicos entre 500 y 1.300 °C durante 2 horas para favorecer su densificación. Al final de cada tratamiento térmico se evaluó y promedió la densidad de cada muestra utilizando la misma metodología que se usó para calcular la densidad de los sólidos conformados en verde; con los datos obtenidos se graficó la curva de densidad en función de la temperatura (Figura 4b). En ella se puede apreciar que para temperaturas menores a 1.000 °C no hay una apreciable densificación y sólo para temperaturas mayores se activan los mecanismos de sinterización que favorecen el reordenamiento de las partículas dentro del compacto. Este comportamiento se puede justificar si se considera la presencia de aglomerados en la muestra, como ocurre normalmente, tal que para temperaturas menores a los 1.000 °C predomina el fenómeno de "sinterización intraaglomerado" (difusión de masa sin contracción de la pieza) y por encima de esta temperatura se favorece la "sinterización interaglomerado" (formación y crecimiento de cuellos acompañada con contracción de la pieza). La mayor densificación fue de 5.336 g/cm<sup>3</sup> (89% ρ<sub>teórica</sub>) a una temperatura de 1.300 °C durante dos horas, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

In English

evident from 1,000°C and therefore the tetragonal–cubic transformation phase. The transformation was evident in solid thermally treated at 1100°C, for two hours, meaning that this temperature was selected for synthesising the raw material used in forming the thermistor.

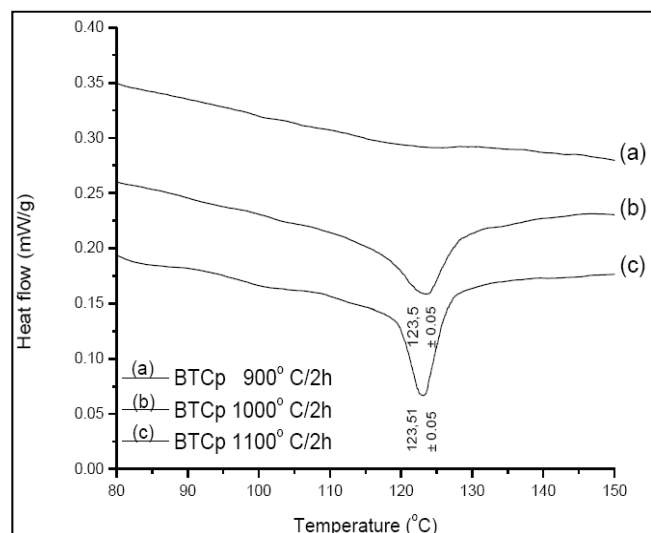


Figure 3. DSC curves for thermally-treated BTCp samples: 900° C (a), 1,000° C (b) to 1,100° C (c) for 2h

**Forming ceramic devices**

Figure 4 (a) shows the density curve as a function of pressure for the solid formed from ceramic powders obtained by the Pechini method and treated at 1100°C. Figure 4 (a) indicates that density increased with increasing pressure. A 3.673 g/cm<sup>3</sup> density was obtained by applying ~ 170 MPa pressure. It was also noted that a constant maximum density value was not reached. Ceramic powders were uniaxially pressed at ~ 170 MPa pressure due to equipment limitations.

Once the green material was formed, it was then further sintered. These materials were thermally-treated between 500°C and 1300°C for 2 hours to help promote densification. The density of each sample was evaluated and averaged after each heat treatment. The same methodology was used for determining "green" solid density. Density curves were drawn from this data as a function of temperature (Figure 4 (b)). It can be seen that there was no appreciable densification for temperatures below 1,000°C; higher temperatures only activated sintering mechanisms favouring rearrangement of the particles within the compact. This behaviour can be justified if the presence of agglomerated in the sample is considered. "Intra-agglomerate" sintering usually predominates for temperatures below 1,000°C (mass diffusion without contraction of the piece) and "inter-agglomerate" sintering is promoted above this temperature (neck formation and growth accompanied by contraction of the piece). The higher density obtained was 5,336 g/cm<sup>3</sup> (89% ρ<sub>teórica</sub>) at 1,300°C.

En español

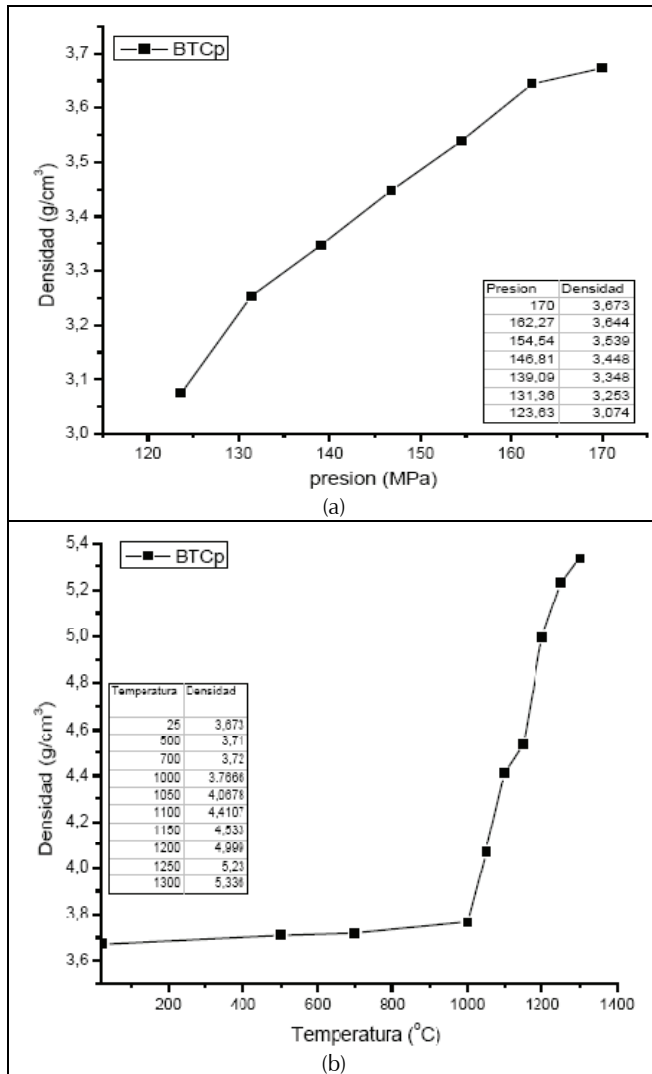


Figura 4. Curvas de variación de la densidad de la muestra obtenida por Pechini, tratada a 1.100 °C, en función de la presión aplicada (a), y de la temperatura después de que el sólido fue conformado a una presión de 170 MPa (b).

#### Caracterización eléctrica y microestructural

Una vez sinterizado el compacto del polvo sintetizado por Pechini, a una temperatura de 1.300 °C durante 2 horas, se procedió a evaluar su respuesta eléctrica frente a cambios de temperatura. En la figura 5a se muestra una curva característica de resistencia en función de la temperatura (curvas R-T), entre 100 y 170 °C, de un termistor PTCR comercial. Si se compara esta curva con la que presenta el sólido obtenido por el método Pechini (Figura 5b) se puede concluir que el sólido presenta un comportamiento típico de un termistor tipo PTCR; la variación de la resistencia comienza a ser evidente a partir de los 115 °C para el material en estudio. La figura 6 despliega la histéresis que presentan las curvas de resistencia en función de la temperatura, a condiciones ambientales y en vacío, al incrementar y luego reducir la temperatura. Como se puede observar, la muestra presenta mayor histéresis si se aumenta el vacío en la cámara de análisis (70 x 10<sup>3</sup> Pa); así mismo, la temperatura de transición se desplaza a mayor temperatura.

In English

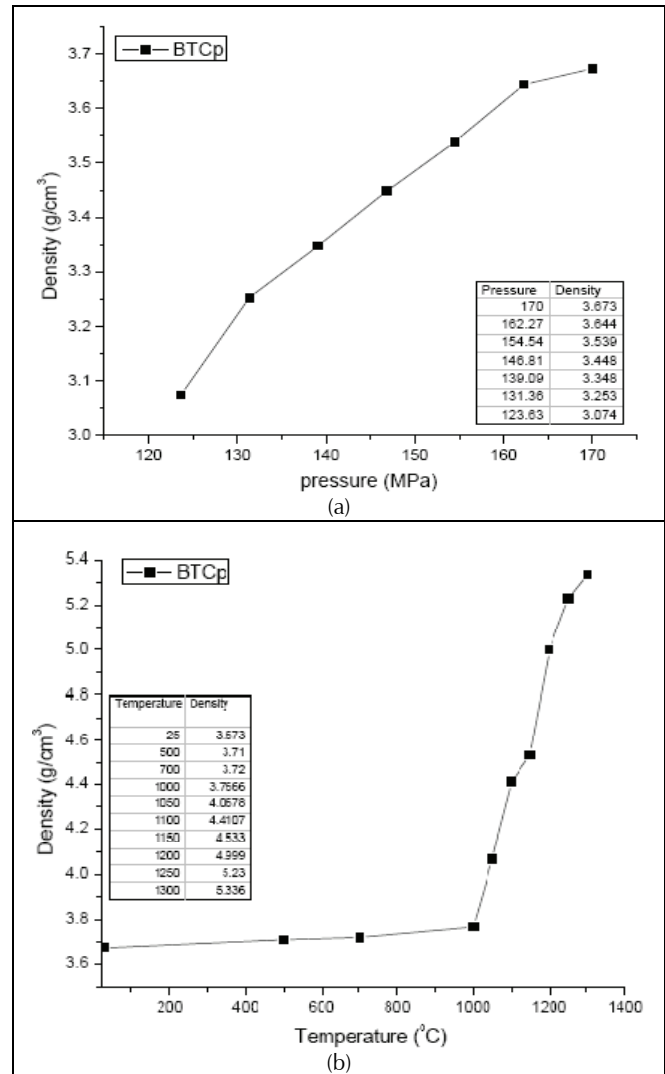


Figure 4. Density variation curves for the sample obtained by the Pechini method, treated at 1,100°C versus applied pressure (a) and temperature after the solid became formed at 170 MPa (b)

#### Electrical and microstructural characterisation

Once the sintered powder compact had been synthesised by the Pechini method at 1,300°C for two hours, its electrical response to changes in temperature was evaluated. Figure 5(a) shows a characteristic curve of resistance versus temperature (R-T curve), between 100°C and 170°C for a commercial PTCR thermistor. Comparing this curve with that for the solid obtained by the Pechini method (Figure 5 b), it can be concluded that the solid showed behaviour typical of a PTCR thermistor; resistance variation was becoming evident from 115°C onwards for the study material. Figure 6 shows hysteresis curves of resistance versus temperature, environmental conditions and in a vacuum to increase and then reduce heat. As can be seen, the sample showed more hysteresis when vacuum was increased in the analysis chamber (70 Pa); transition temperature also shifted to higher temperature.

En español

In English

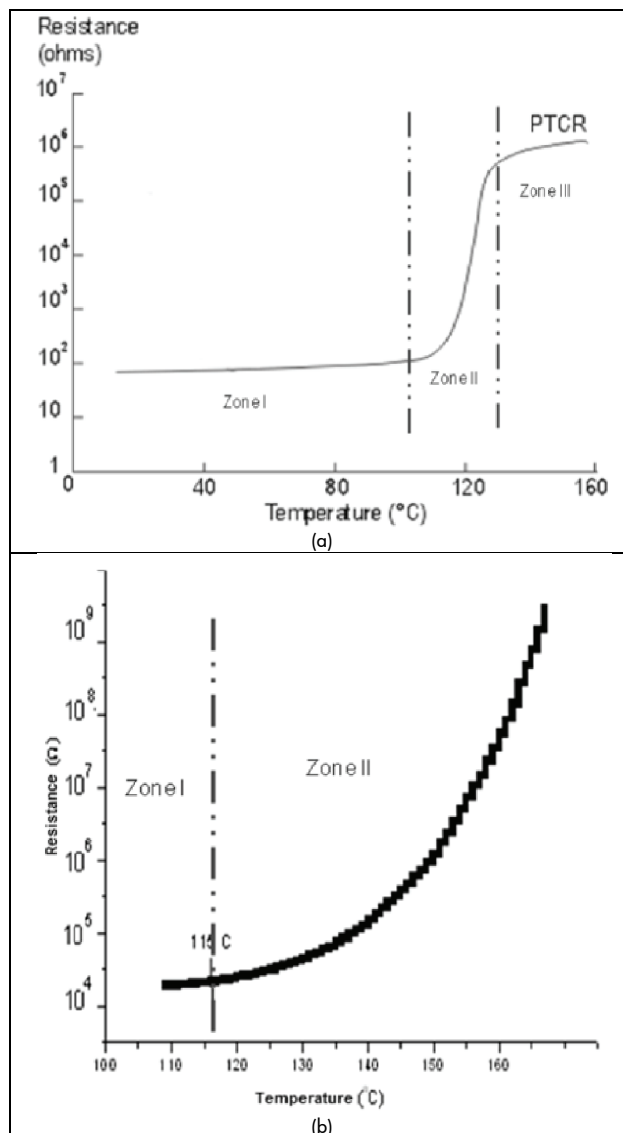
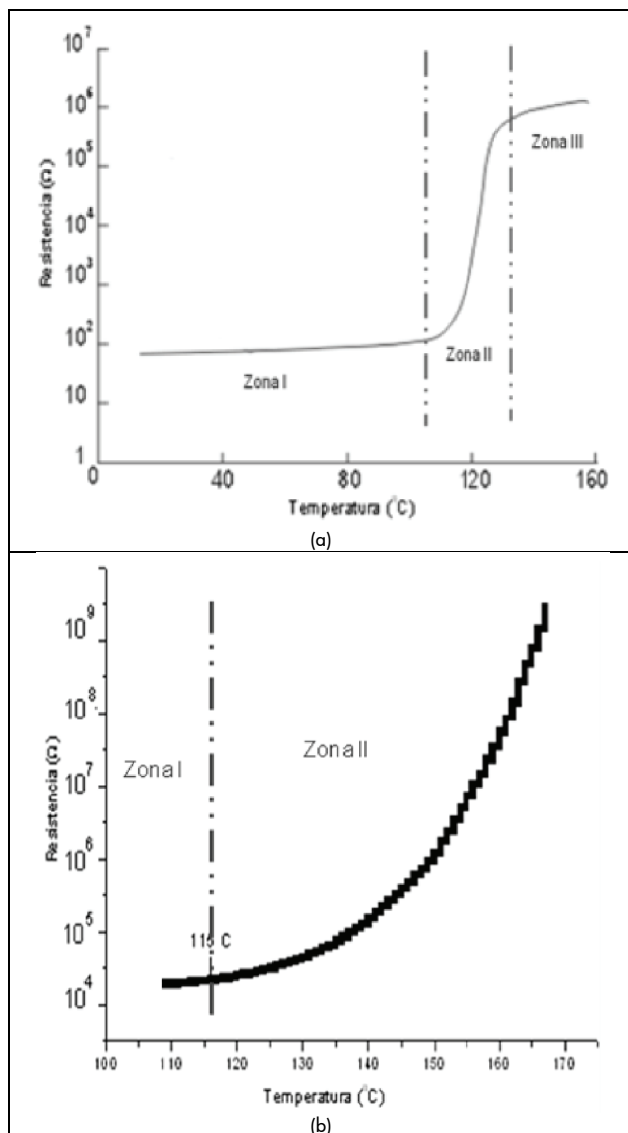


Figura 5. Curva R-T, para un termistor PTCR comercial (a), y la que presenta el sólido conformado en este trabajo con polvos obtenidos por Pechini (b).

Figure 5. R-T curve for a commercial PTCR thermistor (a), the behaviour of solid formed in this work with powders obtained by the Pechini method (b)

Las curvas de corriente-voltaje (curvas I-V) para diferentes temperaturas y presión ambiental (Figura 7), indican que al aumentar la temperatura se incrementa la resistencia (mayor valor de su pendiente), el cual es el comportamiento típico esperado para un dispositivo PTCR; ellas presentan comportamiento óhmico dentro del rango de medida utilizado.

The current-voltage curves (I-V) for different temperatures and ambient pressure (Figure 7) indicated that increasing temperature increased resistance (higher slope value) which is typical behaviour expected for a PTCR device (i.e. they had ohmic behaviour within the measurement range used).

Al observar las microestructuras de la muestra sinterizada utilizando MEB (Figura 8), se nota presencia de porosidad intergranular y un tamaño de grano homogéneo con morfología esférica, el tamaño de grano promedio es  $\approx 3.0679 \mu\text{m}$ , obtenido mediante un promedio realizado a 50 datos, utilizando el software DMP 1000 del programa de análisis ZView. La porosidad que presenta la muestra sinterizada debe ser generada, principalmente, por la presencia de aglomerados en el polvo de partida.

The presence of intergranular porosity can be noted from observing the microstructures of the sintered sample using SEM (Figure 8) and uniform grain size having spherical morphology; average grain size was  $\approx 3.0679 \mu\text{m}$ . The average was obtained by analysing 50 data, using DMP 1000 ZView software. The porosity of the sintered sample presented may have been mainly generated by the presence of agglomerates in the powder. SEM observation of the sintered sample's microstructure (Figure 8) revealed the presence of intergranular porosity and uniform grain size, having spherical morphology and  $\approx 3.0679 \mu\text{m}$  average grain size. This average was obtained by analysing 50 data, using DMP 1000 ZView software. The porosity of the sintered sample presented may have been produced by the presence of agglomerates in the powder.



En español

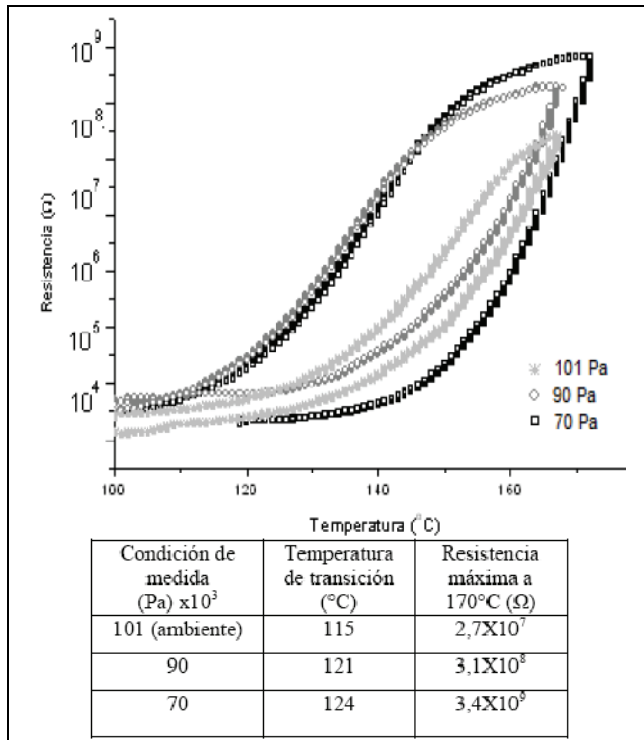


Figura 6. Curvas de "histéresis" que presenta el termistor, conformado en este trabajo, a diferentes presiones atmosféricas de operación (1,01, 0,9 y 0,7 bar).

In English

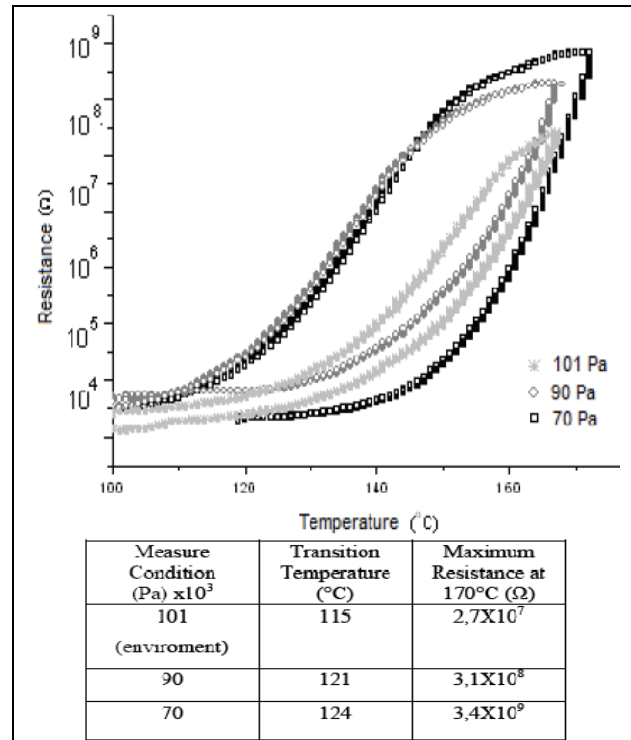


Figure 6. "hysteresis" curves presented by the thermistor formed in this work, at different operational atmospheric pressures (101, 90 and 70 Pa)

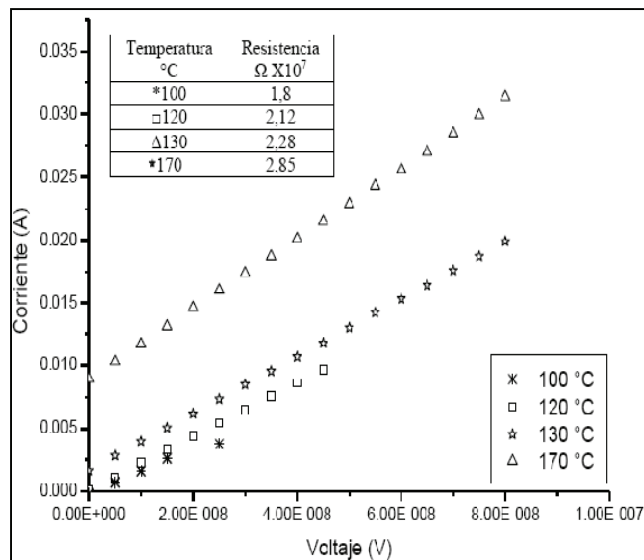


Figura 7. Curvas I-V del sistema BTCp, a diferentes temperaturas y a presión ambiente.

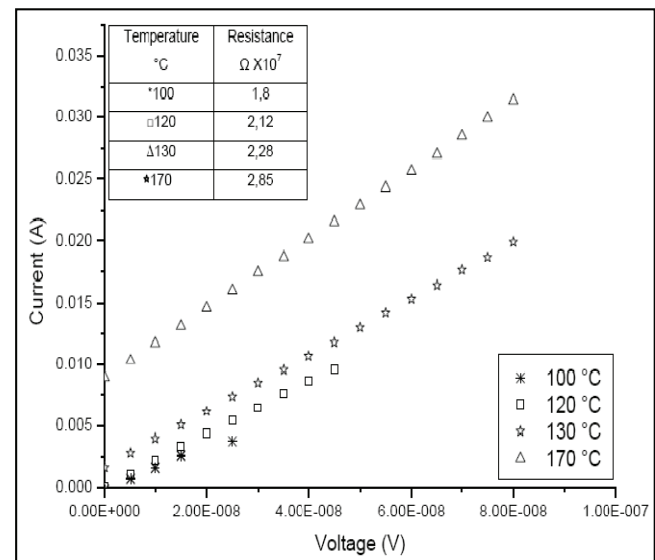


Figure 7. I-V curves obtained at different temperatures and ambient pressure for BaTiO<sub>3</sub> formed in this work

**Conclusiones**

En este trabajo se conformaron termistores PTCR utilizando polvos sintetizados por el método Pechini. Los polvos obtenidos presentaron BaTiO<sub>3</sub> como fase única a partir de los ~650 °C; posteriores tratamientos térmicos de estos sólidos, a T>1.000.°C, favorecieron la presencia de la fase tetragonal ante la cúbica, la cual predominó para temperaturas menores de tratamiento. La transición tetragonal a cúbica fue evidente en los polvos tratados a 1.100 °C.

**Conclusions**

PTCR thermistors were thus formed using powders synthesised by the Pechini method. The powders obtained showed BaTiO<sub>3</sub> as a single phase from ~ 650°C onwards. Thermal treatment of these solids at T> 1,000°C favoured the presence of tetragonal versus cubic phase which prevailed for lower treatment temperatures. Tetragonal to cubic transition was evident in the powders treated at 1,100°C.

En español

Sinterizando piezas conformadas con estos polvos sintetizados por Pechini, se obtuvieron materiales densificados con comportamiento termistor, tipo PTCR, que presentaron histéresis al realizar un ciclo de calentamiento-enfriamiento durante el ensayo, esta respuesta eléctrica fue afectada por la atmósfera que rodeaba al dispositivo.

Los resultados obtenidos se constituyen en base importante para trabajos que se están realizando en nuestro Grupo de Investigación y que buscan obtener tanto condensadores como termistores (Fernández *et al.*, 2009) y sensores de humedad utilizando polvos de BaTiO<sub>3</sub> sintetizados por el método Pechini y conformados por el método coloidal.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto Fundación Banco de la República número 2348.

Agradecimientos especiales al Dr. Rubén Vargas, de la Universidad del Valle / Colombia, por las medidas de DSC.

Agradecimiento a la VRI de la Universidad del Cauca por la administración de los recursos del proyecto

## Bibliografía / References

- Caballero, A. C., Fernández, J. F., Duran, P., Moure, C., Titanato de bario Cerámico., Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio, Vol. 33, No.1, 1994, pp.5-21.
- Cahn, R. W., Nanostructured materials., Nature, Vol. 348, No. 6300, Nov. 1990, pp. 389–390.
- Duran, P., Capel, F., Tartaj, J., Gutierrez, D., Moure, C., Heating-rate effect on the BaTiO<sub>3</sub> formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, solid state ionics, Vol. 141-142, May. 2001, pp. 529–539.
- Frey, M. H., Payne, D. A., Grain size effect on structure and phase transformations for barium titanate., Physics Review B, Vol. 54, No. 5, Aug.1996, pp. 3158–3168.
- Fernández, C. P., Rivera, E. F., Rodríguez-Paez, J. E., Conformación de Dispositivos Termistores con Coeficiente Positivo de Temperatura (PTCR)., tesis presentada a la Universidad del Cauca, para optar por el título de Ingeniero Físico, 2009.
- Habib, A., Haubner, R., Stelzer, N., Effect of temperature, time and particle size of Ti precursor on hydrothermal synthesis of barium titanate., Materials Science and Engineering B, Vol.152, No. 1-3, Aug. 2008, pp. 60–65.
- Ohara, S., Kondo, A., Shimoda, H., Sato, K., Abe, H., Naito, M., Rapid Mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles., Materials Letters, Vol. 62, No. 17-18, Jun. 2008, pp. 2957-2959.

In English

Shaped pieces were sintered with these powders synthesised by the Pechini method. These solids exhibited PTCR type thermistor behaviour which showed hysteresis when performing a heating-cooling cycle during the test. This electrical behaviour was affected by the atmosphere surrounding the device.

The results constitute an important basis for work being done in our research group. Our interest lies in shaping both capacitors and thermistor devices (Fernández *et al.*, 2009) and humidity sensors using BaTiO<sub>3</sub> powders synthesised by the Pechini method and shaped by the colloidal method.

## Acknowledgements

This work was financed by Banco de la República Foundation project number 2348.

Special thanks are due to Dr. Ruben Vargas from the Universidad del Valle, Colombia, for the DSC measurements and the University of Cauca for project resource management.

Shih, W.Y., Shih, W.-H., Aksay, I.A., Size dependence of the ferroelectric transition of small BaTiO<sub>3</sub> particles: effect of depolarization., Physics Review B, Vol. 50, No. 21, Dec. 1994, pp. 15575–15585.

Vinothini, V., Paramanand, S., Balasubramanian, M., Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method., Ceramics International, Vol. 32, No. 2, Mar. 2005, pp. 99–103.

Wang, X., Lee, B.I., Hu, M., Payzant, E.A., Blom, D.A., Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> powder via a sol process ambient conditions., Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, No. 12, May. 2006, pp. 2319–2326.

Wegmann, M., Brönnimann, R., Clemens, F., Graule, T., Barium titanate-based PTCR thermistor fibers: Processing and properties., Sensors and Actuators A, Vol. 135, No. 2, Apr., 2007, pp. 394–404.

Wegmann, M., Clemens, F., Hendry, A., Graule, T., Dispersion of lanthanoid-coated barium titanate in a paraffin-based extrusion binder system., Ceramics International, Vol. 32, No. 2, May. 2005, pp. 147-156.

Zhou, D., Chen, Y., Zhang, D., Liu, H., Hu, Y., Gong, S., Fabrication and characterization of the multilayered PTCR ceramic thermistors by slip casting., Sensors and Actuators A, Vol. 116, No. 3, Oct., 2004, pp. 450–454.