

# MARCOS FERNANDO SOARES ALVES

# CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS DE BaTiO<sub>3</sub>: SÍNTESE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FERRÓICAS

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica** 

Maringá, julho/2012

# MARCOS FERNANDO SOARES ALVES

## CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS DE BaTiO<sub>3</sub>: SÍNTESE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FERRÓICAS

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

A474c	Alves, Marcos Fernando Soares Cerâmicas nancestruturadas de BaTiO3: síntese e propriedades estruturais e ferróicas / Marcos Fernando Soares Alves Maringá, 2012. 104 f. : il., color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringã, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.
	<ol> <li>Titanato de bário. 2. Nanopartículas. 3. Método dos precursores poliméricos. 4. Moagem de alta energía. 5. Sinterização por plasma. I. Cótica, Luíz Fersando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Fisica. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.</li> </ol>
	CDD 21.ed, 530.413

AHS-001228

"Os homens fazem sua própria história, mas não a fazem sob circunstâncias de sua escolha e sim sob aquelas com que se defrontam diretamente, legadas e transmitidas pelo passado..."

Karl Marx

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais esta conquista.

A minha família, que sempre me apoiou na continuação dos estudos e que nunca mediu esforços para ver os meus sonhos realizados. Obrigado mãe pelo amor incondicional e por compreender minha ausência frequente.

A minha namorada, pelo amor, paciência e por dividir comigo cada momento desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica por todos os conhecimentos transmitidos, pela paciência e pela orientação. Pessoa de grande admiração.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela acolhida ao GDDM-UEM e por toda orientação durante a realização do mestrado.

Aos amigos de sempre e aos que fiz durante este curso, muito obrigado pela amizade.

Aos colegas do GDDM - UEM, obrigado por toda a ajuda, pelas conversas políticas e pela amizade. Este é um ótimo grupo para se conviver e trabalhar. Um obrigado especial a Taiana, Sanguino e Otávio pela ajuda nas medidas de MEV, ao Valdirlei pelas medidas de MET, ao Jesus pelas excelentes medidas dielétricas e a todos os outros que me ajudaram de uma forma ou de outra.

Aos professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, fundamentais para minha formação.

A Akiko, pela paciência e por toda a ajuda quando necessário.

Ao GCFerr da UFSCar, pela acolhida e pelo conhecimento compartilhado. Agradecimento especial ao Prof. Dr. Eiras e Prof. Dr. Ducinei, pela paciência. Também agradeço ao doutorando Willian pelas sinterizações no SPS, à Flávia pela ajuda dispensada nas medidas de histerese e todos os amigos que fiz em São Carlos. Foi muito bom conhecer vocês.

As agências de fomento Capes (pela bolsa), CNPq e Fundação Araucária pelo suporte e apoio financeiro.

#### **RESUMO**

O BaTiO<sub>3</sub> é um dos materiais ferroelétricos mais estudados por apresentar grande potencial de aplicação tecnológica. Sua característica ferroelétrica se relaciona com o deslocamento dos íons de Ti no interior da cela unitária (na fase tetragonal). Materiais com essa característica apresentam uma polarização espontânea remanescente mesmo na ausência do campo elétrico externo. A técnica por meio da moagem de alta energia com moinho de bolas planetário foi uma das sínteses empregadas neste trabalho para obtenção de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>. Nessa síntese os precursores BaCO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> foram previamente moídos separadamente e, após a mistura, foram novamente moídos a velocidade de 400 rpm durante 1 h. Em seguida, o pó obtido foi calcinado em diferentes patamares de temperatura, variando de 900 a 1100 °C/1 h. O material calcinado a 1100 °C/1 h, por apresentar os melhores resultados conforme será mostrado ao longo deste trabalho, foi escolhido para ser remoído por diversas fases de moagem, variando-se o tempo de moagem de 1 a 24 h. Outra síntese utilizada para a obtenção de nanopartículas de BT foi a dos precursores poliméricos, utilizando como precursores os citratos de Titânio e Bário. Os pós obtidos das soluções de citratos foram calcinados em temperaturas que variaram entre 500 e 700 °C/10 h. Após a calcinação, os nanopós de BaTiO<sub>3</sub> foram analisados por difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Posteriormente, os pós que apresentavam o menor tamanho de partícula foram sinterizados utilizando técnicas que proporcionam, devido ao tempo de tratamento, reduzido crescimento de grãos: sinterização rápida (FS) e sinterização por plasma (SPS). As propriedades ferróicas do material foram medidas por meio da obtenção da curva de histerese ferroelétrica (com polarização remanescente, à temperatura ambiente, de 4,4 µC/cm<sup>2</sup> para a cerâmica de BaTiO<sub>3</sub> sinterizada via FS e 20 µC/cm<sup>2</sup> para àquela sinterizada por SPS). Já as propriedades dielétricas foram efetuadas usando uma ponte RLC acoplada a um criostato, variando a frequência de 100 Hz a 2 MHz (obtendo valores em torno de 3000 para a permissividade dielétrica medida temperatura ambiente). Os resultados apresentados neste trabalho demonstram-se satisfatórios, e muitas vezes melhores, aos relatados na literatura. A densidade das cerâmicas foi medida pelo método de Arquimedes e apresentaram alto grau de densificação (superiores a 90 % para as sinterizadas por FS e superiores a 97 % àquelas sinterizadas por SPS). Além disso, apresentaram tamanho médio de grãos na escala nanométrica (da ordem de 30-50 nanômetros para os pós).

#### ABSTRACT

BaTiO<sub>3</sub> is one of the most studied ferroelectric materials because it presents great potential for technological application. Its ferroelectric characteristic relates to the displacement of Ti ions inside the unitary cell (tetragonal phase). Materials with this characteristic present a remaining spontaneous polarization even in the absence of external electric field. The technique through high-energy grinding with a planetary ball mill was one of the synthesis employed in this work to obtain nanoparticles of BaTiO<sub>3</sub>. In this synthesis the precursors BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> were previously ground separately and after being mixed together they were again ground at a speed of 400 rpm for 1 hour. Then the powder was calcined at different temperature baselines ranging from 900 to 1100°C/1 h. The calcined material at 1100°C/1 h presented the best results, as it will be shown throughout this work, and was chosen to be reground through several phases of grinding, varying the grinding time from 1 to 24 h. Another method used to obtain BT nanoparticles was the polymeric precursor synthesis, using as precursors the Titanium and Barium citrates. The powders obtained from the citrate solutions were calcined at temperatures ranging between 500 and 700°C/10 h. After the calcination, the BaTiO<sub>3</sub> nanopowders were analyzed by diffraction of X-rays, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. Afterwards, the powders that presented the smallest particle size were sintered using techniques which provide, due to the treatment time, reduced grain growth: Fast Sintering (FS) and Spark Plasma Sintering (SPS). The ferroic properties of the material were measured by obtaining the ferroelectric hysteresis curve (with remaining polarization at room temperature of 4.4 µC/cm<sup>2</sup> for the BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered by FS and 20  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> for the one sintered by SPS). The dielectric properties were performed using a RLC bridge coupled to a cryostat, varying the frequency from 100 Hz to 2 MHz (obtaining values around 3000 for the dielectric permittivity measured at room temperature). The results presented in this study were satisfactory, and often better than those reported in the literature. The density of the ceramics was measured using the Archimedes method and presented a high degree of densification (greater than 90% for the sintered by FS and greater than 97% to those sintered by SPS). Besides, they presented an average grain size in the nanometer scale (approximately 30-50 nanometers for the powders).

# **SUMÁRIO**

AGRADECIMENTOS	iv
ABSTRACT	v vi
INTRODUÇÃO	

## CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – FERROELETRICIDADE NOS MATERIAIS	11
1.1.1 – Breve histórico	12
1.1.2 – O fenômeno da Ferroeletricidade	13
1.1.3 – Dominios Ferroeletricos	15
1.1.5 – Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita	10
1.1.6 – Materiais ferroelétricos: normais e relaxores	23
1.1.7 – A influência do tamanho das partículas nas propriedades ferroelétricas	28
1.2 – ESTADO DA ARTE DO BATIO <sub>3</sub>	30

## CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS DE SÍNTESE DO BaTiO<sub>3</sub>

2.1 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	33
2.1.1 – Difração de Raios X	33
2.1.2 - Refinamento Rietveld	36
2.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	38
2.1.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	39
2.1.5 – Calcinação	40
2.1.6 – Sinterização	40
2.1.7 – Sinterização por Plasma	42
2.1.8 – Sinterização Rápida	44
2.1.9 – Medidas de Densidade pelo Método de Arquimedes	45
2.1.10 – Histerese Ferroelétrica	46
2.2 – MÉTODOS DE SÍNTESE DO BATIO3	48
2.2.1 – O Método dos Precursores Poliméricos	48
2.2.2 – O Método da Moagem de Alta Energia	50

## **CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

3.1 – CARACTEI	OBTENÇÃ RIZACÕES	0 D(	) P(	) Е	CERÂM	IICAS	VIA	MÉTOI	00 Q	UÍMICO	) E		SUAS
3.2 – O CARACTEI	BTENÇÃO RIZACÕES	DO F	PÓ E	CER	ÂMICAS	VIA M	40AGE	M DE .	ALTA	ENER	GIA	E	SUAS

#### **CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

4.1 MÉTODO DE PECHINI	63
4.1.1 Análise do pó de BT	63
a) Análise por DRX	63
b) Microscopia Eletrônica de Varredura	67
c) Microscopia Eletrônica de Transmissão	
4.1.2 Caracterização de cerâmicas de BT	69
a) Análise por DRX	69
b) Microscopia Eletrônica de Varredura	71
c) Medida de Histerese Ferroelétrica	74
4.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	
4.2.1 Análise do pó de BT	76
a) Análise por DRX	76
b) Microscopia Eletrônica de Varredura	
c) Microscopia Eletrônica de Transmissão	
4.2.2 Caracterização de cerâmicas de BT	
a) Análise por DRX	
b) Microscopia Eletrônica de Varredura	
c) Medida de Histerese Ferroelétrica	
d) Medidas Dielétricas	
CONSIDERAÇÕES FINAIS	
PUBLICAÇÕES	
REFERÊNCIAS	

## INTRODUÇÃO

Os materiais com propriedades ferroelétricas são aqueles que, depois de submetidos à ação de um campo elétrico externo, apresentam uma polarização espontânea remanescente após a retirada do campo elétrico, ou seja, o sentido da polarização permanece o mesmo do campo aplicado. Assim, a orientação da polarização também pode ser invertida pela ação de um campo elétrico. A polarização espontânea remanescente nestes materiais se deve à orientação uniforme dos dipolos elétricos nas regiões de domínios ferroelétricos. Tais regiões são aquelas que, em média, exibem uma mesma orientação para os dipolos elétricos. Se os domínios ferroelétricos estiverem arranjados aleatoriamente, tem-se um material ferroelétrico não polarizado. Portanto, o campo elétrico aplicado é capaz de reorientar os domínios ferroelétricos de modo a se alinharem com a direção do campo aplicado.

A principal definição de um material ferroelétrico é a curva de histerese ferroelétrica (polarização em função do campo elétrico aplicado). Devido à dependência com o campo elétrico, à medida que se altera a intensidade deste verifica-se que a polarização do material e, por conseguinte, os domínios ferroelétricos também sofrem alterações.

As propriedades ferroelétricas do Titanato de Bário (BaTiO<sub>3</sub> ou BT) foram descobertas em 1940 [1]. Desde então, este material tem sido extensivamente estudado por apresentar grandes possibilidades de aplicações tecnológicas [2]. Seu emprego se dá na fabricação de capacitores, termistores de permissividade, sensores, atuadores, aplicações em memória e transdutores [3,4], entre outros. O BaTiO<sub>3</sub> apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, tais como CaTiO<sub>3</sub> e PbTiO<sub>3</sub>, e a ferroeletricidade é decorrente do deslocamento dos íons de Ti do centro da cela unitária. No entanto, recentemente observou-se que este material pode ainda apresentar propriedades ferromagnéticas, caracterizando-se como um material multiferróico [5].

O BT sofre transição de fase em dependência com a temperatura. A transição de fase de ferroelétrico para paraelétrico ocorre em torno de 120 °C, chamada de temperatura de Curie, sendo que, acima desta temperatura, o BT encontra-se em uma simetria com estrutura cúbica. Abaixo desta temperatura, até 0 °C, a estrutura do BT é tetragonal, fase em que é observado o fenômeno da ferroeletricidade. Para temperaturas entre 0 °C e - 90 °C, a estrutura do BT torna-se ortorrômbica e abaixo de -90 °C, romboédrica. As distintas fases ocorrem de acordo com a temperatura a qual o material está sujeito, porém, cada simetria, exceto a cúbica, possui uma determinada direção de polarização.

O Titanato de Bário é tradicionalmente obtido via reação em estado sólido a partir da calcinação, a temperaturas superiores a 1000 °C, de precursores tais como o BaCO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> [6]. Porém, além da alta temperatura utilizada na síntese do BaTiO<sub>3</sub>, este método apresenta um tamanho médio de grãos da ordem ou acima de 1  $\mu$ m e não são uniformes [6]. Por isso, para este trabalho, utilizou-se a moagem de alta energia de forma que o pó, após a calcinação, passasse por diversas fases de moagem com o intuito de reduzir o tamanho de partículas à escala nanométrica. Neste mesmo sentido, o método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini, foi também empregado como síntese para a obtenção do pó de BT. Este método possibilita a obtenção de pós nanométricos com maior controle do tamanho dos grãos e ainda a utilização de baixas temperaturas de calcinação [6,7,8].

Nos últimos anos, devido aos constantes avanços da microeletrônica, e a miniaturização de seus dispositivos, a produção de materiais com dimensões nanométricas tornou-se uma tendência. Com isso, estudos que investigam a influência do tamanho das partículas nas propriedades e características do material tornaram-se importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Desta forma, surgiram novas (ou melhoradas) sínteses para a obtenção de pó e técnicas com o intuito de obter materiais nanométricos, pois, estas influenciam fortemente o tamanho do material obtido [9]. No entanto, o que vem a ser nanopartículas? Com base nos estudos publicados pela *3i* em associação com a *Economist Intelligence Unit* e o *Institute of Nanotechnology*, LEE et al. [7] concluem que as nanopartículas são partículas que tem um diâmetro em torno de 250 nm ou menos. Materiais que se encontram nesta escala são bastante interessantes pela aplicabilidade, mas, muitas de suas propriedades físicas possuem dimensões críticas com o tamanho do material [7], por isso o interesse nos estudos.

Para se ter uma ideia, a ferroeletricidade, uma importante característica física de materiais como o BaTiO<sub>3</sub>, pode desaparecer em materiais com partículas abaixo de um certo tamanho crítico. Há estudos que apontam que, para cerâmicas densas de BT, ocorre a perda do fenômeno da ferroeletricidade abaixo de 50 nm [9-11]; outros, porém, afirmam que o tamanho crítico para o comportamento ferroelétrico, possivelmente, está abaixo dos 20 nm para cerâmicas nanocristalinas densas de BT [8]. Além disso, a temperatura de transição de fase, de tetragonal para cúbica, pode diminuir com a redução do tamanho de partícula de BT [12].

Com base nesses pressupostos, nesse trabalho procurou-se utilizar processos alternativos (moagem de alta energia com várias fases de moagem) e rotas (método dos precursores poliméricos) que propiciasse a obtenção de nanopartículas ou nanopós de BT. Além disso, em associação à síntese do pó, foram empregadas técnicas de processamento e

sinterização, e parâmetros físicos, que reduzissem o crescimento dos grãos das cerâmicas de BT quando submetidas à temperatura de sinterização, por isso a escolha pela sinterização rápida (FS) e da sinterização por plasma (SPS). Nas cerâmicas obtidas foram realizadas caracterizações elétricas que permitiram identificar que a cerâmica sinterizada por SPS, a partir do pó obtido via moagem de alta energia, pode ser utilizada para miniaturização de dispositivos eletrônicos a fim de comporem uma nova geração de capacitores cerâmicos multicamadas com alta eficiência.

Para que o leitor possa compreender um pouco mais sobre os conceitos envolvidos neste trabalho, bem como o que são e quais as principais características dos materiais ferroelétricos, no capítulo 1 é apresentado uma breve revisão bibliográfica. Esta revisão aborda ainda os diferentes tipos de materiais ferroelétricos: normais e relaxores, e sua dependência com a temperatura. Além disso, esse capítulo trata da influência do tamanho das partículas nas propriedades ferroelétricas e faz um breve relato sobre o conhecimento atual acerca do BaTiO<sub>3</sub> (conceitos, aplicações, métodos de síntese do pó e preparação de cerâmicas).

Já no capítulo 2 são apresentadas todas as técnicas de caracterização de pó e cerâmicas que foram empregadas neste trabalho. Há ainda a descrição dos métodos de síntese usados para a obtenção do pó de BT.

O capítulo 3, por sua vez, apresenta, com certo detalhamento, os procedimentos experimentais, os precursores empregados e trata ainda da descrição dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras.

Os resultados experimentais obtidos e as discussões envolvidas estão apresentados no capítulo 4.

E, por fim, apresentam-se algumas considerações finais e as publicações feitas durante a execução deste trabalho.

CAPÍTULO 1

## **Revisão Bibliográfica**

#### **1.1 – FERROELETRICIDADE NOS MATERIAIS**

Os materiais ferroelétricos não despertaram grandes interesses quando da sua descoberta. No entanto, a partir de 1945, com a descoberta das propriedades ferroelétricas do Titanato de Bário (BaTiO<sub>3</sub> ou BT), o quadro começou a mudar [13,14].

Os materiais ferroelétricos são dielétricos polares que possuem uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, podendo ainda, ocorrer uma inversão na orientação da polarização devido à ação do campo. Estes materiais apresentam propriedades ferroelétricas até atingirem uma temperatura crítica, a temperatura de Curie ou ponto de Curie, onde ocorre uma transição de fase e o material passa a ser denominado de paraelétrico. A polarização espontânea no material pode não ser uniforme pois exibem regiões de domínios ferroelétricos; a existência de um único domínio, ou seja, uma só orientação para a polarização das diferentes regiões de domínios, ocorre com a aplicação de um campo elétrico externo. A retirada do campo faz com que haja uma polarização espontânea remanescente, isto é, em média, o sentido da polarização permanece o mesmo do campo elétrico. Fato este que pode ser observado pela curva de histerese ferroelétrica. Esta polarização espontânea está relacionada ao deslocamento dos íons dentro da cela unitária, o que faz com que o centro das cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas, dando origem a um momento de dipolo permanente e reversível no interior do material [15].

Os materiais ferroelétricos mais estudados são os que apresentam uma estrutura perovskita, tais como o  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ , entre outros. Ao longo deste trabalho esse tipo de estrutura será mostrado com mais detalhes.

#### 1.1.1 - Breve histórico

O fenômeno da ferroeletricidade foi observado experimentalmente pela primeira vez, em 1921, pelo físico Joseph Valasek ao estudar as propriedades físicas do sal de Rochelle (NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O). Na ocasião, Valasek verificou que a polarização espontânea apresentada pelo material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo. Inicialmente, ele denominou este fenômeno de eletricidade de Seignette. O termo ferroeletricidade, adotado apenas na década de 1945, faz referência ao ferromagnetismo, uma vez que os ciclos de histerese ferroelétrica apresentam semelhança com os ciclos de histerese ferromagnética. A Figura 1.1 mostra o primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek, publicado em seu trabalho de 1921 [13].



Fig. 1.1: Ciclo de histerese publicado em 1921 por Valasek [13].

As propriedades e os fenômenos relacionados à ferroeletricidade têm sido observados, indiretamente, mesmo antes de Valasek. As primeiras observações, realizadas ao analisar o efeito da eletrificação de cristais de turmalina por aquecimento, datam do século XVII [13]. Já os estudos com o sal de Rochelle tiveram início em 1824, quando Brewster denominou de piroeletricidade<sup>1</sup> a capacidade que os corpos possuem em atrair outros materiais após serem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Os cristais são denominados de piroelétricos quando seu momento de dipolo não se altera pela aplicação de um campo elétrico, mas observa-se uma variação do momento de dipolo espontâneo quando eles são aquecidos: mudando-se a temperatura, normalmente ocorre uma variação do momento de dipolo.

aquecidos. E em 1880, estudando este mesmo material, os irmãos Pierre e Jacques Curie descobriram a piezoeletricidade (polarização elétrica pela aplicação de tensão mecânica).

O sal de Rochelle era o único material ferroelétrico conhecido até o ano de 1935. Entre o ano de 1935 a 1938, em Zurich, na Suíça, foi produzida a primeira série de cristais ferroelétricos – KDP ( $KH_2PO_4$ ) e ADP ( $NH_4H_2PO_4$ ) – [16].

Devido à falta de uma interpretação teórica e à aplicação tecnológica, pouca importância foi dada ao efeito ferroelétrico. No entanto, as atenções se voltam ao fenômeno da ferroeletricidade a partir de 1945, com a descoberta da ferroeletricidade do BT. A descoberta do BT deve-se a Wainer e Saloman da *American Lead Company* [17]. Este material, talvez pela sua simplicidade e pioneirismo, tem sido um dos materiais ferroelétricos mais estudados ao longo da história.

Diversos outros materiais ferroelétricos foram sintetizados e descobertos, tais como o Titanato de Bismuto que foi descoberto em 1949 por B. Aurillius. Uma nova classe de materiais ferroelétricos foi apresentada na década de 1950, por Smolenskii e Isupov, quando estudavam as características físicas de amostras cerâmicas de Ba(Ti,Sn)O<sub>3</sub>. Eles verificaram a existência de um comportamento anômalo nas propriedades ferroelétricas dessas amostras, denominando esta nova classe como ferroelétricos relaxores [13].

#### 1.1.2 - O fenômeno da Ferroeletricidade

Nos materiais dielétricos, a configuração dos seus dipolos elétricos é quem determina o comportamento desses materiais na presença de um campo elétrico externo. Os dipolos elétricos podem ser permanentes ou induzidos pelo campo elétrico aplicado e são gerados pela separação entre as cargas positivas do núcleo e as negativas dos elétrons, nos átomos, íons ou moléculas que compõem o material. Os materiais que possuem dipolos permanentes são chamados de polares, já os que não possuem dipolos permanentes são denominados de não-polares [18].

O momento de dipolo ( $\vec{p} = q\vec{d}$ ) é um vetor que se orienta da carga negativa para a positiva. O torque gerado pela presença de um campo elétrico aplicado fará com que o vetor momento de dipolo se oriente na direção do campo externo, a este processo dá-se o nome de polarização. Na ausência do campo, cada elemento de volume não apresenta momento

elétrico, uma vez que a soma algébrica de todas as cargas é nula e os centros de gravidade das cargas positivas e negativas coincidem no espaço [19]. Na presença de um campo elétrico, o dielétrico passa a possuir um momento de dipolo diferente de zero.

A polarização da fase polar, ou seja, aqueles que possuem dipolos permanentes, é definida como o momento de dipolo por unidade de volume, conforme a equação abaixo:

$$P = \frac{qd}{V} \tag{1.1}$$

onde, q é a carga do íon deslocado, d o deslocamento e V o volume da cela unitária.

Os cristais ferroelétricos pertencem à família de dielétricos denominados de piroelétricos, que, por sua vez, apresentam uma polarização intrínseca reversível em função da temperatura. Porém, tais cristais ferroelétricos possuem uma propriedade adicional, como já citada anteriormente, a polarização espontânea pode ser invertida sob a ação de um campo elétrico externo. E, por definição, esta característica é que constitui a ferroeletricidade [20]. Além disso, esta é uma das principais razões para que um ferroelétrico apresente um ciclo de histerese [18].

De maneira geral, os materiais ferroelétricos apresentam características diferenciadas abaixo e acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ). Quando os materiais se encontram a temperaturas inferiores a  $T_c$  eles apresentam a fase polar e quando estão submetidos a temperaturas superiores os materiais assumem uma fase não polarizada e a ordem ferroelétrica é destruída [14,21]. Ressalta-se que as propriedades ferroelétricas aparecem basicamente apenas abaixo da  $T_c$  [22].

O comportamento do material ferroelétrico no intervalo de temperatura em que o cristal exibe polarização é em grande parte determinado pela sua estrutura de domínios. Os ferroelétricos são compostos por regiões que apresentam um alinhamento uniforme dos dipolos elétricos, denominados de domínios ferroelétricos.

#### 1.1.3 – Domínios Ferroelétricos

Em um material ferroelétrico é possível observar que algumas regiões possuem diferentes direções de polarização espontânea [23]. Estas regiões, chamadas de domínios ferroelétricos, são locais onde vários dipolos elétricos estão orientados uniformemente. A aplicação de um campo elétrico externo faz com que as distintas orientações de domínios nos materiais orientem-se na mesma direção do campo aplicado, gerando assim uma polarização no material. Após a retirada do campo elétrico o material permanece orientado devido à polarização espontânea remanescente. A Figura 1.2 exibe uma estrutura de domínios em um material ferroelétrico.



Fig. 1.2: Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) domínios dispostos aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo; (b) orientação na mesma direção do campo elétrico externo aplicado; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo elétrico [24] – citado por [15].

A Figura 1.2 (a) ilustra um material ferroelétrico não polarizado, dessa forma a polarização espontânea resultante é nula [18]. Com a aplicação de um campo elétrico os domínios podem ser rearranjados de forma a se alinharem na mesma direção do campo aplicado (Fig. 1.2 (b)). Já a Figura 1.2 (c) ilustra o alinhamento dos domínios após a remoção do campo externo, verifica-se que há uma polarização remanescente no material, conhecida como efeito memória.

Se em um determinado material houver apenas uma orientação dos domínios, tem-se um único domínio ferroelétrico [25].

A região que separa dois domínios ferroelétricos é denominada parede de domínio. A mudança na direção dos domínios acontece nas fronteiras, essa mudança é gradual e ocorre de forma favorável, energicamente, no intuito de tornar os arranjos de paredes de domínio a posição de mínima energia [17]. Tais paredes podem ser limitadas com ângulos entre 90° e 180°. A Figura 1.3 ilustra os domínios de 90° e 180°, e suas respectivas paredes de domínios (AA' e BB'), encontrados em cristais ferroelétricos com simetria tetragonal [13].



Fig. 1.3: Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de 90° e 180° em um ferroelétrico com simetria tetragonal.

#### 1.1.4 - Histerese Ferroelétrica

A fase ferroelétrica é caracterizada principalmente pela existência do fenômeno denominado de ciclo de histerese ferroelétrica, que é constituída pela dependência da polarização em função da amplitude do campo elétrico aplicado para um determinado material ferroelétrico (ver Figura 1.4).



Fig. 1.4: Histerese típica de um material ferroelétrico normal [18].

Esta propriedade "surge" da dependência da polarização em função da amplitude do campo elétrico aplicado. Fisicamente, há um atraso do vetor campo elétrico em função do vetor polarização, por isso o nome histerese que significa "volta atrás".

O ciclo de histerese mostrado na Figura 1.4, conforme se observa, exibe uma curva fechada CBDFGHBC. Para campos elétricos aplicados de baixa intensidade a dependência da polarização com o campo é linear, nesta região os deslocamentos das paredes de domínios são reversíveis (segmento OA da Figura 1.4). À medida que a intensidade do campo aplicado aumenta, ocorre a formação de domínios que apontam para a mesma direção do campo externo, assim, os deslocamentos das paredes de domínios se tornam irreversíveis e a polarização não cresce de maneira linear. Aumentando ainda mais a intensidade do campo elétrico, devido ao aumento da polarização induzida, a polarização total do material também aumenta (segmento BC). A curva OABC é chamada de ramo inicial da histerese ferroelétrica. No entanto, a polarização em um material não pode continuar aumentando à medida que a intensidade do campo aumente, deve haver limites. Ela aumenta até atingir a polarização de saturação (representado na Figura 1.4 por K), que corresponde ao máximo de orientação de um domínio ferroelétrico. Como é possível observar, ao reduzir o campo elétrico a polarização não retorna pela trajetória inicial (CBA), mas, pela curva CBD, isso acontece devido ao fato de que o material permanece polarizado. A magnitude da polarização é definida pelo segmento de reta OD e é conhecido como polarização remanescente. Ao inverter a direção do campo elétrico aplicado e aumentar, em módulo, a intensidade do campo, a polarização decresce chegando a zero. O valor do campo cuja polarização é igual a zero é conhecido como campo coercitivo. Em seguida, a polarização volta a aumentar até atingir novamente uma polarização de saturação que ocorre na direção oposta.

Na Figura 1.5 é apresentada uma esquematização do ciclo de histerese com a orientação dos domínios ferroelétricos à medida que o campo elétrico varia. Dessa maneira, observa-se que a aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios numa mesma direção (próximo à região de saturação), polarizando o material como um todo. Ao remover o campo elétrico, grande parte dos domínios tende a permanecer orientados, produzindo o efeito memória (saturação remanescente).



Fig. 1.5: Orientação dos domínios ferroelétricos num ciclo de histerese ferroelétrica [27].

Há diversas classes de materiais ferroelétricos. Aqui destacamos algumas propriedades gerais [18]:

• A polarização espontânea desaparece no ponto da  $T_c$ . Acima deste ponto o material se comporta como um dielétrico normal. Isso não quer dizer que todos os materiais atingem a  $T_c$ , em alguns materiais que se fundem ou sofrem um determinado tipo de decomposição química, este ponto pode não ser atingido;

• Ao atingir a  $T_c$  o material passa por transição de fase, de maior simetria. Esta fase de altas temperaturas, onde a polarização deixa de existir, é geralmente chamada de fase apolar ou paraelétrica;

• Nas regiões próximas a  $T_c$ , os materiais apresentam uma anomalia em seu comportamento dielétrico, já que passa de um estado polarizado, em temperaturas abaixo de  $T_c$ , para uma fase apolar, em temperaturas acima de  $T_c$ . Essa anomalia corresponde ao valor de máxima permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica.

• Acima de  $T_c$ , na fase paraelétrica, a constante dielétrica de um material ferroelétrico diminui com o aumento da temperatura e, geralmente, é descrito pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \tag{1.2}$$

onde,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica, *C* é a constante de Curie, *T* é a temperatura e  $T_0$  é a temperatura de Curie-Weiss, sendo esta diferente da temperatura de Curie.

#### 1.1.5 – Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

Na família de materiais com estrutura perovskita, derivadas do Titanato de Cálcio (CaTiO<sub>3</sub>) conhecido como perovskita, que em geral apresentam propriedades ferroelétricas, estão incluídos muitos titanatos como BaTiO<sub>3</sub> e PbTiO<sub>3</sub>; além de compostos como LaAlO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>, entre outros [25]. Isso não significa que os materiais ferroelétricos, necessariamente, apresentam somente a estrutura perovskita, mas, que estas são as mais simples estruturas com propriedades ferroelétricas [23].

Os compostos mostrados acima possuem uma fórmula estequiométrica muito simples, dada na forma  $ABO_3$ , sendo  $A \in B$  cátions metálicos e O ânions não metálicos (que aqui é o oxigênio). Os sítios A podem ser ocupados por cátions mono ou bivalente (Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>,...) e o átomo B pode ser ocupado por cátions bi, tetra ou pentavalente (Nb<sup>5+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>,...). Na Figura 1.6 pode-se observar a estrutura perovskita ideal para o BT.



Fig. 1.6: Estrutura perovskita típica do BaTiO<sub>3</sub> [22].

Na estrutura apresentada acima, os átomos *A* (neste caso representado pelo Ba) ocupam os vértices; os átomos *B* (aqui, Ti) estão localizados no centro da cela unitária; já os átomos de *O* estão no centro da face do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro ao redor dos átomos do sítio *B*. A estrutura cúbica é observada, na maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita, apenas na fase paraelétrica, ou seja, para temperaturas acima de  $T_c$ . Para temperaturas abaixo de  $T_c$  este tipo de simetria é alterado em função de deslocamentos do cátion menor em relação ao eixo do octaedro. Vale evidenciar que, para o BT, os átomos do centro do octaedro são os que sofrem o deslocamento que dá origem à ferroeletricidade nesses materiais, como é ilustrado na Figura 1.6 (à direita). Portanto, a redução da simetria nas celas unitárias é de extrema importância, pois isso causa uma polarização espontânea no material, proporcionado a ocorrência do fenômeno da ferroeletricidade [13,17].

Muitas vezes é conveniente verificar a estrutura apresentada na Figura 1.6 a partir do ponto de vista do cátion *B*, que ilustra unidades de octaedro ( $BO_6$ ) compartilhando os vértices, como pode ser verificado na Figura 1.7 (a). Os octaedros têm seus eixos orientados aos das arestas da cela e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional, possuindo grandes buracos que são preenchidos por átomos *A*. O cátion *A* é o maior dos dois cátions e ocupa a posição de corpo centrado estando rodeado por 12 ânions *O* numa coordenação dodecaêdrica. Cada átomo *B* está rodeado por 6 ânions *O* e quatro cátions *A*.



**Fig. 1.7**: A mesma estrutura da Figura 1.6 visualizada a partir dos octaedros  $BO_6$  [25] (**a**), esquematização dos eixos coordenados x, y e z mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) estabelecidos para caracterizar uma cela unitária (**b**).

Mesmo que as estruturas apresentem algum tipo de modificação em relação à sua estrutura cúbica ideal elas ainda assim fazem parte da família das perovskitas. Existem muitos componentes com diferentes formas de simetrias dadas por deslocamentos na rede que são estruturas perovskitas<sup>2</sup>. Esta modificação pode estar relacionada à rotação do octaedro de oxigênio ou a ausência de algum dos átomos da rede ou ainda pelo deslocamento do cátion em relação ao centro de simetria do octaedro de oxigênio, levando ao aparecimento de dipolos permanentes na cela unitária [26].

Entre os compostos formados por este tipo de estrutura está o BT, que foi o primeiro material cerâmico a ser identificado com a estrutura perovskita [26]. Na fase paraelétrica, temperaturas acima da  $T_c$  (que para o BaTiO<sub>3</sub> é de 120 °C), este material apresenta uma estrutura cúbica ideal. No entanto, conforme é mostrado na Figura 1.8, para temperaturas abaixo de  $T_c$  o BaTiO<sub>3</sub> pode apresentar outras três estruturas: abaixo de -90 °C o material encontra-se na simetria romboédrica; para temperaturas entre -90 e 0 °C, torna-se estável com simetria ortorrômbica; já para temperaturas entre 0 e 120 °C, observa-se uma fase com simetria tetragonal.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Existem muitas estruturas cristalinas diferentes, por isso elas foram divididas em grupos de acordo com a geometria de suas celas unitárias e arranjos atômicos. A geometria é definida em termos dos parâmetros da rede: os comprimentos dos eixos e os ângulos entre os eixos; já o arranjo atômico é estabelecido conforme o sistema de coordenadas (Figura 1.7 (b)). Desta forma, definiram-se sete combinações diferentes para os parâmetros de rede, cada uma das quais representa um sistema cristalino diferente. Para o caso do BaTiO<sub>3</sub>, por exemplo, a estrutura de maior grau de simetria é a cúbica na qual a = b = c e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ . E a simetria do sistema tetragonal é  $a = b \neq c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ . Para saber mais consulte a referência [30].



Fig. 1.8: Esquema das transições de fase do BaTiO<sub>3</sub> [20].

As transições de fase relacionam-se à elongação da cela unitária cúbica. Na fase tetragonal o deslocamento ocorre na direção [001], sendo também esta a direção de polarização. Na fase ortorrômbica o deslocamento se orienta através de dois eixos em uma direção diagonal da face [011]. Já para a fase romboédrica a direção de polarização se dá na diagonal do corpo [111]. Observe as possíveis direções de polarização na Figura 1.9 abaixo. Estas distorções resultam em um deslocamento dos cátions em relação ao octaedro de oxigênio resultando em uma polarização espontânea.



**Fig. 1.9**: Modelo esquemático da estrutura do composto BaTiO<sub>3</sub> em função de sua estrutura. A seta indica o vetor polarização dentro da cela. As simetrias aqui apresentadas são válidas para os mais diversos materiais com estrutura perovskita [26].

### 1.1.6 - Materiais ferroelétricos: normais e relaxores

Os materiais ferroelétricos são classificados como normais ou relaxores. Esta classificação se dá de acordo com o tipo de transição de fase que ocorre no material.

Os ferroelétricos normais, ou clássicos, tais como o titanato de bário e o titanato de chumbo, apresentam transições de fase que ocorrem em temperaturas bem definidas. Esses materiais na fase polar, abaixo de  $T_c$ , apresentam uma polarização espontânea; enquanto que acima de T<sub>c</sub> a polarização espontânea desaparece e o material deixa de ser ferroelétrico, sofrendo uma transição de fase e passa a ser denominado de paraelétrico. Esta transição de fase, de ferroelétrico para paraelétrico, está associada a uma mudança de estrutura cristalina de menor para maior simetria do material [15]. Portanto, a propriedade ferroelétrica de um material ocorre devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de tal forma que na fase ferroelétrica a simetria do material é menor que na fase paraelétrica. O fato citado em relação à simetria da estrutura pode ser constatado na estrutura perovskita: para temperaturas acima do ponto de Curie, o material possui uma estrutura cúbica centrada e, à medida que há um decréscimo na temperatura, ocorre uma distorção na cela unitária com os átomos deslocando-se de sua posição simétrica centrada, fazendo com que o material assuma estruturas passíveis de polarização, caracterizando assim a ferroeletricidade do material. A Figura 1.10 ilustra as configurações possíveis na estrutura perovskita devido à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.



Fig. 1.10: Uma possível configuração da polarização em um material de estrutura perovskita devido ao deslocamento dos cátions do sítio B para baixo (A), para cima (B) e centro simétrico (C) [14].

Em temperaturas próximas de  $T_c$ , o material ferroelétrico apresenta uma anomalia em seu comportamento dielétrico, uma vez que passa de um estado polarizado para um estado

não polarizado neste ponto. A anomalia em questão corresponde ao valor máximo da permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica em torno de  $T_c$ . Na fase paraelétrica a dependência da constante dielétrica em termos da temperatura pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \tag{1.3}$$

onde,  $\varepsilon_0$  é o valor da constante dielétrica em  $T_c$ .

O termo independente da temperatura na equação (1.3),  $\varepsilon_0$ , pode ser desprezado na maioria das vezes [19]. Dessa maneira, retoma-se a equação (1.2). Como dito ao definir a equação (1.2), a temperatura de Curie-Weiss ( $T_0$ ) é diferente do ponto de Curie ( $T_c$ ). Porém, eles se tornam iguais apenas quando a transição de fase em questão é classificada como de segunda ordem, enquanto que em transições de fase de primeira ordem  $T_0$  é menor que  $T_c$ [13]. Nas Figuras 1.11 e 1.12 é possível identificar as principais diferenças entre estas duas transições.



**Fig. 1.11**: Transição de fase de primeira ordem de um ferroelétrico: energia livre em temperaturas superiores, igual e inferior ao ponto de Curie (A); polarização espontânea em função da temperatura (B); Permissividade e o recíproco da permissividade com a temperatura. Neste caso,  $T_c > T_0$  [27].



Fig. 1.12: Transição de fase de segunda ordem de um ferroelétrico: energia livre em temperaturas superiores, igual e inferior ao ponto de Curie (A); polarização espontânea em função da temperatura (B); Permissividade e o recíproco da permissividade com a temperatura. Neste caso,  $T_c = T_0$  [27].

Nota-se que com o aumento da temperatura, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia, como já citado; enquanto a curva de polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente (neste caso,  $T_c > T_0$ ), na transição de fase de primeira ordem (Figura 1.11) e, um pouco mais lentamente na transição de fase de segunda ordem (Figura 1.12)<sup>3</sup>.

Os *ferroelétricos relaxores*, diferentemente dos materiais ferroelétricos normais que possuem uma transição de fase em uma temperatura bem definida, a temperatura de Curie, não possuem uma temperatura bem definida para a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, mas sim uma larga faixa de temperatura para a transição de fase onde a constante dielétrica é máxima ( $T_m$ ). Esta transição tem sido denominada na literatura de transição de fase difusa (TFD). Atualmente, sabe-se que não necessariamente ocorre uma transição de fase para alguns materiais [13]. Outra característica relacionada aos ferroelétricos relaxores é a dependência da temperatura de máximo da constante dielétrica com a frequência do campo elétrico aplicado (relaxação dielétrica). De forma geral, os materiais relaxores são caracterizados por uma *transição de fase difusa* e uma dispersão na constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) em função da frequência e temperatura [14]. A Figura 1.13 ilustra o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A distinção entre transição de fase de primeira e segunda ordem é estabelecida em razão da natureza termodinâmica da transição a partir da teoria de Landau para transições de fase.



**Fig. 1.13**: Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para um dado ferroelétrico relaxor [22].

O componente da parte real ( $\epsilon$ ') e imaginária ( $\epsilon$ '') da curva de permissividade ocorre de maneira distinta. Com o aumento da freqüência, dentro da região de dispersão dielétrica, o valor de  $\epsilon$ ' diminui enquanto o valor de  $\epsilon$ '' e  $T_m$  aumentam.

Os ferroelétricos relaxores não podem ser descritos pela lei de Curie-Weiss, exceto em altas temperaturas onde é observado um desvio nesse comportamento de algumas dezenas de graus acima da temperatura de  $T_m$  [26]. Dessa forma, a permissividade dielétrica para temperaturas acima de  $T_m$  nos relaxores pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss modificada:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{C'}, \qquad (1.4)$$

onde,  $\varepsilon_m$  é o valor máximo da permissividade dielétrica, C' é a constante de Curie para os ferroelétricos relaxores, T é a temperatura,  $T_m$  é a temperatura em  $\varepsilon_m$  e,  $\gamma$  é descrito como o grau de difusidade da transição.

Em relação à aplicação da equação (1.4) há algumas situações a considerar:

- 1. Para  $\gamma = 1$  o material corresponde a um ferroelétrico normal;
- 2. Para  $\gamma = 2$  o material corresponde a um ferroelétrico relaxor;
- 3. Para  $1 < \gamma < 2$  o material exibe um grau intermediário de difusidade.

Nos materiais ferroelétricos relaxores a polarização remanescente decresce para valores desprezíveis em temperaturas muito menores que a temperatura de máximo da permissividade dielétrica, ao passo que nos materiais ferroelétricos normais, em  $T_c$ , a polarização é nula. A Figura 1.14 apresenta as diferenças entre a polarização em função da temperatura para um ferroelétrico normal e um relaxor.



Fig. 1.14: Polarização em função da temperatura na transição de fase para ferroelétricos normais (a) e relaxores (b) [18].

Nesses materiais, o comportamento da polarização em função da temperatura apresenta características semelhantes aos ferroelétricos normais somente para temperaturas muito inferiores a  $T_m$ .

O ciclo de histerese ferroelétrica, polarização em função do campo elétrico, também apresenta consideráveis distinções quando feita comparações entre os ferroelétricos normais e relaxores. Como pode ser observado na Figura 1.15, o ciclo de histerese dos materiais relaxores se mostra bastante estreito e apresenta um pequeno valor para a polarização remanescente. Para campos suficientemente elevados, os nanodomínios do material relaxor podem ser orientados de modo a produzir uma grande polarização. No entanto, alguns desses nanodomínios podem readquirir seu estado aleatório quando o campo elétrico for removido, resultando em um pequeno valor para a polarização remanescente que, por sua vez é mantida graças a interação de cooperação das orientações dipolares (nanodomínios) [18].



Fig. 1.15: Ciclo de histerese típica para ferroelétricos normais (a) e relaxores (b) [26].

A evidência da natureza relaxora em materiais ferroelétricos de estruturas perovskitas tem sido atribuída à existência de uma ordem-desordem local da estrutura cristalina, dando origem a nano regiões polares (nanodomínios). Estas flutuações composicionais em escala nanométrica resultam no surgimento de pequenas regiões de polarização ferroelétrica (nano regiões polares) com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase. A substituição de íons de diferentes tamanhos, valências e polaridade nos sítios  $A \in B$  da rede, produz defeitos dipolares e introduz um grau de desordem composicional, levando a uma descontinuidade nas interações de longo alcance que levam a formação do estado ferroelétrico [15].

# 1.1.7 – A influência do tamanho das partículas nas propriedades ferroelétricas

O tamanho das partículas que compõem o material exibe muitas influências sobre suas propriedades ferroelétricas. O efeito do tamanho das partículas tem despertado grande interesse dos pesquisadores desde a década de 1950 [26]. Nesse período, a síntese de obtenção de partículas reduzidas e os métodos empregados para isso apresentavam dificuldades em conseguir partículas com dimensões abaixo do mícron. A saber, o método de sinterização utilizado levava a um aumento do tamanho dos grãos após a sinterização. Atualmente, o uso de diferentes métodos de síntese de materiais nanoparticulados e de métodos de sinterização que não aumentam o tamanho das partículas durante o processo, permitem o estudo da influência do tamanho das partículas em um número grande de materiais ferroelétricos.

O tamanho das partículas de um material pode ser modificado através da mudança da composição ou da variação do método de síntese. A preparação na forma de filmes, por exemplo, pode levar a uma alteração drástica no tamanho das partículas do material. Também, o emprego de alguns métodos químicos de preparação (método de Pechini, sol-gel, hidrotermal, gel de ácido esteárico, entre outros), possibilita uma redução do tamanho das partículas [13].

Estudos conduzidos por Martirena e Burfoot [28] no sistema BT, com amostras preparadas na forma de cerâmica e com partículas da ordem de micrômetros (1-5  $\mu$ m), apontam no sentido de que a diminuição do tamanho do grão provoca um aumento do valor da temperatura de Curie, um decréscimo no máximo da constante dielétrica e um alargamento do pico da constante dielétrica em função da temperatura.

Quando o tamanho das partículas é reduzido ainda mais, para valores abaixo de 1 µm situando-se na faixa de dezenas a centenas de nanômetros, as influências nas propriedades ferroelétricas são ainda mais acentuadas. Na Figura 1.16 é apresentada uma esquematização na estrutura de domínios em relação aos tamanhos críticos das partículas de materiais ferroelétricos.



Fig. 1.16: Esquematização do efeito do tamanho da partícula na estrutura de domínios [29].

Quando a partícula é menor que 1 µm acontece uma transição de uma estrutura de multidomínios para nanodomínios, sendo que para cada composição o tamanho é diferenciado [13]. Se o tamanho crítico das partículas torna-se nanométrico, observa-se o desaparecimento do comportamento ferroelétrico do material, já que ocorre uma mudança estrutural dos

sistemas de perovskita tetragonal para uma simetria cúbica, caracterizando uma fase paraelétrica. Buscaglia et al. [10], relata que para o BT é possível que, considerando cerâmicas densas, o tamanho crítico de partículas, onde haja uma perda do comportamento ferroelétrico, seja abaixo de 50 nm.

#### **1.2 – ESTADO DA ARTE DO BATIO**<sub>3</sub>

O Titanato de Bário apresenta uma estrutura perovskita. Tal estrutura pode ser descrita como uma cela unitária cúbica, onde os íons de oxigênio ocupam o centro da face, os cátions de bário estão nos vértices e o cátion de titânio no centro da cela unitária. Quando o BT apresenta uma fase cristalina cúbica, com o Ti ocupando o centro da cela unitária, o material se encontra numa fase paraelétrica. No entanto, o deslocamento dos íons de Ti no interior da cela unitária faz com que o material apresente um momento de dipolo permanente, podendo ter seu sentido invertido com a aplicação de um campo elétrico externo. Esta característica, além do fato de possuir polarização remanescente na fase tetragonal, mesmo na ausência de um campo elétrico externo, classifica o BT como um material ferroelétrico.

Desde a descoberta da ferroeletricidade em materiais do tipo perovskita, o BaTiO<sub>3</sub>, devido às suas excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas, tem sido um dos materiais mais estudados [4,31,32]. Este material possui uma extensa gama de aplicação comercial, podendo citar seu uso como sensores e atuadores [4,31], dispositivos eletro-óticos [4,31], termistores [4,31,33], capacitores de circuito integrado [4,31], sensores de gás, umidade e temperatura [4,31,32], condensadores multicamadas de cerâmicas [24,31,33], entre outros. Na literatura, ainda não há evidencias de bio-aplicações para o BT, porém, testes de citocompatilidade e interações celulares com partículas de BT mostraram que este material possui potencial para aplicações em nanomedicina [33].

A síntese tradicionalmente empregada para a obtenção do BaTiO<sub>3</sub> é a reação em estado sólido entre o BaCO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> que envolve temperaturas de calcinação superiores a 1000 °C [6,31,32]. Esta síntese gera grãos com grande tamanho cristalino, superiores a 1  $\mu$ m, e não homogêneos [4,6]. Esforços têm sido realizados com o objetivo de obter nanopartículas de BT, tais como o uso de moagem de alta energia [11], método de Pechini [3], método dos precursores poliméricos [6,31,34], sol-gel hidrotérmico [31], sol-gel protéico [35],

solvothermal [36], entre outros. Cada método apresenta vantagens e desvantagens de acordo com a aplicação requerida, tais como aglomeração de partículas, elevado custo dos componentes químicos e geração de resíduos tóxicos [4].

Nos últimos anos, devido aos constantes avanços da microeletrônica, e a miniaturização desses dispositivos, a produção de material com tamanho de partícula com dimensões nanométricas tornou-se uma tendência. Com isso, estudos que investigam a influência do tamanho das partículas nas propriedades e características do material tornaram-se importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Assim, por exemplo, Chaisan et al. [9], usando a reação em estado sólido via uma técnica de vibro-moagem, avaliam que o tempo de moagem influencia o tamanho, a morfologia das partículas e a temperatura de calcinação utilizada para a obtenção da fase. Nath et al. [11], utilizando moagem de alta energia para a obtenção de BT, também constataram modificações interessantes relacionadas ao tamanho de partícula no material obtido. Os autores verificaram que após 25 h de moagem a 300 rpm o tamanho das partículas começa a aumentar. Este aumento, segundo os autores, sugere um mecanismo no sistema que tenta reverter o aumento dos microstrains e a energia de superfície específica dos grãos. Ainda, abordam que a ferroeletricidade nos materiais, tais como o BT, decresce com a diminuição do tamanho de partículas e desaparece abaixo de um tamanho crítico. Para o BT, é possível que, considerando cerâmicas densas, o tamanho crítico de partículas seja abaixo de 50 nm, nesse caso o comportamento ferroelétrico é perdido [30,32].

O uso de síntese via reação em estado sólido, por apresentar um produto final com tamanho médio de partícula em torno ou acima de 1 µm, era considerado insuficiente para a produção de nanopartículas [6]. No entanto, com o aperfeiçoamento de técnicas, como a moagem de alta energia, é possível a obtenção de nanopartículas de BT com tamanho médio de cristalito da ordem de 16 nm [11], o que possibilita alcançar cerâmicas com reduzido tamanho de grãos.

Outro método que tem sido bastante empregado para a obtenção de nanopartículas de BT é o dos precursores poliméricos, que é uma evolução do método de Pechini. Baseado neste método, Cho [37] obteve nanopartículas de BT, com simetria cúbica a temperatura ambiente, da ordem de 20 nm. Já Vinothini et al. [34], obtiveram partículas com tamanho de cristalito da ordem de 15 nm e com simetria tetragonal. Observa-se que, aparentemente, os autores não fazem distinção entre tamanho de partícula e tamanho de cristalito.

Ao tratar do tamanho das partículas em cerâmicas de BT, Buscaglia et al. [38], relatam a dificuldade de obter cerâmicas de  $BaTiO_3$  com tamanho de grão menor que 300 nm. No

entanto, com o aperfeiçoamento das técnicas de sinterização já é possível obter grãos menores que 100 nm e com alta densidade. O uso da técnica de Sinterização por plasma (SPS) permite obter cerâmicas com grãos menores que 50 nm [38]. Porém, a tetragonalidade (c/a) do material decresce à medida que o tamanho de grão diminui [37,38]. Além disso, a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, temperatura de Curie determinada a partir de medidas dielétricas, diminui progressivamente com a diminuição do tamanho de grão, chegando a aproximadamente 90 °C para cerâmicas com tamanho de grão de 50 nm [38]. A técnica de SPS é um processo que torna possível a sinterização de pós nanométricos sob aquecimento uniforme com alta densidade e pequeno crescimento de grãos [39,40].

Os materiais ferroelétricos, caracterizados por apresentar polarização espontânea, que possuem estrutura perovskita e fórmula estequiométrica do tipo ABO<sub>3</sub>, são importantes do ponto de vista científico e tecnológico. No entanto, caso a polarização pudesse também estar acoplada ao campo magnético, o leque de aplicações deste tipo de material aumentaria consideravelmente. Este tipo de acoplamento, denominado magneto-elétrico, é característico de materiais multiferróicos que exibem comportamento ferroelétrico e ferromagnético nas mesmas condições físicas [5].

Sabe-se que o fenômeno da ferroeletricidade é suprimido para partículas menores que o tamanho crítico [5]. No entanto, estudos recentes verificaram a ocorrência de ferroeletricidade em partículas de BT menores que 20 nm [8,41]. Por outro lado, descobertas recentes afirmam que o ferromagnetismo ocorre em nanopartículas de óxidos não-magnéticos, mas que decai com o aumento do tamanho de partícula. Além do mais, estes estudos retratam que a origem do magnetismo nestes materiais é assumida como sendo de interações de troca entre os momentos localizados de spin dos elétrons resultantes das vacâncias de oxigênio na superfície das nanopartículas [42].

Considerando as relações com o tamanho das partículas para as naturezas ferroelétricas e ferromagnéticas, Mandalam et al. [5], estudaram a ocorrência simultânea destas duas propriedades em nanopartículas de BT preparadas pelo método dos precursores poliméricos e observaram a ocorrência do ferromagnetismo à temperatura ambiente, bem como o fenômeno da ferroeletricidade. Neste estudo, as medidas magnéticas foram realizadas em amostras de BT com um tamanho médio de 300 nm.

Apesar de ser um material ferroelétrico tradicional, como se pode notar, o BT ainda apresenta grandes possibilidades de novos estudos e aplicações.

CAPÍTULO 2

# Técnicas Experimentais e Métodos de Síntese do BaTiO<sub>3</sub>

## 2.1 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta parte do trabalho serão descritas todas as técnicas empregadas para a caracterização do pó ou das cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> obtidas. Serão descritas também as sínteses dos precursores poliméricos e a de moagem de alta energia, métodos usados no processamento do pó de BaTiO<sub>3</sub>.

#### 2.1.1 – Difração de Raios X

Muito da compreensão que se tem em relação aos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos deve-se às investigações da difração de raios X. Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923) e foi assim nomeado devido à sua natureza desconhecida na época [43]. Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, ou seja, 1 Å ( $10^{-10}$  m) [30].

Medidas experimentais utilizando raios X são possíveis devido ao fenômeno de difração que ocorre quando um feixe incidente atinge o material sólido. Esse fenômeno ocorre quando uma onda incidente encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersá-la e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda incidente [30]. Cada sólido cristalino possui um padrão de difração de raios X único, permitindo sua caracterização e identificação [44]. O uso desta técnica possibilita analisar a formação de fases em materiais, bem como determinar os parâmetros estruturais relativos ao material analisado.

A técnica de difratometria de raios X consiste no espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de um material cristalino, que apresenta periodicidade em sua rede cristalina, e na detecção do feixe difratado. Assim, suponha a incidência de um feixe de raios X sobre um material sólido cristalino, regularmente espaçado e que o comprimento de onda seja da ordem deste espaçamento. Após a interação entre o feixe e os elétrons do material, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. Na Figura 2.1 observa-se um feixe paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  sobre um conjunto de planos cristalinos com espaçamento *d*.



Fig. 2.1. Difração de raios X por um cristal [45].

A condição para que ocorra uma interferência construtiva é que a diferença percorrida pelo feixe difratado pelo segundo e terceiro plano, por exemplo, seja igual a um múltiplo inteiro, n, de comprimento de onda em relação ao feixe do primeiro plano. Assim, a condição para a difração é

$$n\lambda = PO + OQ$$
  $n = 1, 2, 3, ...$  (2.1)

ou

$$n\lambda = 2d \, \operatorname{sen}\theta \tag{2.2}$$

A equação 2.2 é a lei de Bragg, que é satisfeita apenas para comprimentos de onda  $\lambda \le 2d$ . Esta lei é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. No entanto, apesar
de necessária, ela não é suficiente para a difração em cristais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para celas unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da cela. Entretanto, os átomos situados em outras posições, como nas faces e no interior das celas unitárias, atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg [30].

Vale ressaltar que os métodos de difração de raios X empregados para estudos em materiais monocristais (método de Laue) e policristais diferem-se, basicamente, quanto à fixação do ângulo de incidência e a radiação incidente [45]. Para o estudo de material policristalino é comum a utilização de um aparelho conhecido como difratômetro. Este aparelho é usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras analisadas; na Figura 2.2 são mostradas as características de um equipamento como este. Conforme apresentado, uma amostra S é posicionada de maneira que sejam permitidas rotações ao redor do eixo identificado por O. No ponto T é gerado o feixe monocromático de raios X e as intensidades dos feixes difratados são detectadas por meio de um contador C. O contador, por sua vez, é montado sobre uma plataforma móvel que também pode girar ao redor de O. É necessário garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam iguais um ao outro, por isso a plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de tal modo que uma rotação da amostra de um ângulo  $\theta$  é acompanhada de uma rotação de 2 $\theta$  do contador.



**Fig. 2.2**. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; onde *T* é a fonte de raios X, *S* é a amostra, *C* é o detector e *O* é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector [30].

O contador pode se mover a uma velocidade constante e, com auxílio de um programa, é plotado automaticamente a intensidade do feixe difratado em função de  $2\theta$ , chamado de ângulo de difração. Os picos de alta intensidade, como mostrado na Figura 2.3, resultam quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos [30].



Fig. 2.3. Padrão de difração (difratograma) para uma amostra de chumbo (adaptado de [30]).

#### 2.1.2 - Refinamento Rietveld

O método de Rietveld realiza o refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. Ele é baseado na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede.

A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o padrão calculado, com base na estrutura cristalina, se ajuste ao padrão observado, fornecendo, com isso, dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento de 2θ [46]. Na Figura 2.4 é mostrado um padrão de difração de raios X após o refinamento.

O método de refinamento Rietveld permite realizar refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial, determinação do tamanho aparente do cristalito e

microdeformação. Vale ressaltar que, apesar de existirem diversos programas, comerciais e acadêmicos, de refinamento Rietveld (FULLPROF, DBWS, GSAS, TOPAS, entre outros), o método Rietveld não é um programa. Os programas são úteis para realizar os cálculos requeridos pelo método [46]. Já o termo refinamento, neste método, refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado [47].

O refinamento é conduzido pela minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração do pó. Após o refinamento de estrutura, o método Rietveld nos fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM), mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos [48].



Fig. 2.4: Refinamento de uma amostra de NiO tratada a 500 °C. (adaptado de [48]).

Nesta figura observa-se um padrão de difração de raios X de uma determinada amostra, ou seja, os pontos experimentais (círculos pretos), o ajuste desses pontos feitos em um programa de refinamento (linha vermelha) e a diferença entre os valores experimentais e calculado (linha verde).

#### 2.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica importante e muito utilizada para a análise das características microestruturais dos materiais. Dentre as propriedades e características que podem ser analisadas, vale citar a distribuição de tamanhos de grãos, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias. Esta técnica consiste em varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, com um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Nesse caso, a resolução do microscópio é determinada pelo alcance efetivo de interação do feixe com a estrutura do material e não pelo comprimento de onda do elétron [49]. A maioria dos equipamentos de MEV utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração que podem variar de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão aplicada entre o filamento e o anôdo e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas e fendas que garantem um feixe extremamente colimado.

Durante a interação do feixe de elétrons com os átomos da superfície da amostra, diferentes sinais podem ser emitidos, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos e luz Visível. Porém, os mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários, resultantes da interação inelástica do feixe eletrônico com o material da amostra, são de baixa energia (< 50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3 – 5 nm). Já os elétrons retroespalhados, resultantes de interação elástica ocorrida mais para o interior da amostra, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário, ou seja, a do feixe incidente [50]. Durante a varredura, o número de elétrons retroespalhados e/ou secundários provenientes da amostra depende da composição e topografia do material.

Os equipamentos de MEV, para uso em laboratórios de pesquisa, podem chegar a uma resolução de até 1 nm, tornando-o uma ferramenta essencial para estudos das propriedades e características de diversos materiais.

#### 2.1.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

O esquema básico do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é similar ao microscópio ótico. No entanto, a natureza, a operação e a resolução são diferentes. O MET utiliza feixe de elétrons focalizado por diferentes tipos de lentes, denominadas eletromagnéticas, e o microscópio ótico, por sua vez, utiliza feixe de luz focalizado por lentes de vidro. No MET, o canhão eletrônico, responsável pela emissão do feixe de elétrons, e o sistema de lentes estão encerrados em uma coluna de alto vácuo com uma pressão de cerca de 10<sup>-5</sup> mm de Hg [45]. A imagem produzida pelo MET aparece em uma tela fluorescente atingida pelos elétrons após a passagem pelas lentes.

Dentre os elétrons que atravessam a amostra, temos os elétrons transmitidos (que não sofrem desvio ou são desviados em pequenos ângulos) e os elétrons difratados, desviados ou espalhados de sua direção inicial pela interação do feixe com a amostra. Alguns destes elétrons espalhados passam pela lente objetiva e estão relacionados com a formação da imagem no MET, pois carregam, se a amostra for cristalina, informação estrutural. O MET possibilita que sejam analisados dois tipos de imagens: 1) a imagem da amostra ou 2) o padrão de difração do material. Esta última análise permite estudar o arranjo dos átomos em materiais cristalinos e os defeitos em sua estrutura [51]. Na Figura 2.5 é apresentado estes dois tipos de imagens obtidas por MET.



Fig. 2.5. Imagens obtidas por MET de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>.
(a) Morfologia do material; (b) padrão de difração [31].

O MET apresenta-se como uma técnica importantíssima para o estudo dos materiais. Sua alta resolução, cerca de 1000x melhor que um microscópio ótico, permite analisar a miscroestrutura interna da amostra observada e ainda obter informações relativas à interação do feixe de elétrons com o material analisado.

#### 2.1.5 – Calcinação

A calcinação, muito utilizada na produção de óxidos, é um processo que envolve reações em temperaturas relativamente elevadas, sendo capaz de eliminar a água,  $CO_2$  e outros gases que estão "fortemente ligados" ao material [52]. Este processo pode produzir mudanças físicas e químicas na amostra [30], pois a morfologia, a estrutura e os átomos que compõem o material sofrem modificações quando expostos ao calor. Tais mudanças estão diretamente relacionadas com a temperatura de calcinação e o tempo de tratamento além, é claro, do material a ser calcinado.

As fases nos materiais geralmente são alcançadas por meio da calcinação. No caso do BaTiO<sub>3</sub>, tradicionalmente, a síntese se dá por reação em estado sólido a partir da calcinação de uma mistura de precursores tais como BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. No entanto, para obtenção da fase é necessário temperaturas elevadas de calcinação da ordem de 1000 a 1200 °C [6]. Por outro lado, ao empregar outro tipo de síntese, o método dos precursores poliméricos, por exemplo, é possível obter o BaTiO<sub>3</sub> já a 600 °C [34].

#### 2.1.6 – Sinterização

A sinterização é um processo que ocorre durante o cozimento do material, geralmente conformado no formato de discos, após sofrerem uma prensagem. A sinterização se realiza quando as partículas do pó estão em estreito contato e a temperatura do ambiente supera aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material em cozimento. Durante este processo a amostra se contrai e apresenta redução de porosidade e uma melhora na sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem pela aglutinação das partículas de pó em uma massa mais densa e a este processo denomina-se sinterização [30]. Na Figura 2.6 é

apresentado de maneira esquemática o mecanismo de sinterização. Vale ressaltar que vários são os parâmetros que influenciam no processo de sinterização, entre eles: características do pó (morfologia, tamanho dos grãos, grau de pureza, etc.), tratamento (temperatura utilizada, pressão aplicada, tempo de aquecimento) e atmosfera (vácuo, oxidantes ou inertes [Ar, N<sub>2</sub>]) [39].



Fig. 2.6. Esquematização das mudanças microestruturais que ocorrem durante o cozimento de pós compactados. (a) Partículas de pó após a prensagem. (b) Início da sinterização: aglutinação das partículas e formação de poros. (c) Alteração na forma e tamanho dos poros com o avanço da sinterização. (adaptado de [30]).

Durante o estágio inicial de sinterização, as partículas que estão em contato, sofrem um estrangulamento ou o que se chama de formação de "pescoço", gerando um contorno de grão entre essas partículas. À medida que a sinterização avança os poros tornam-se menores. A fase final da sinterização caracteriza-se pelo fechamento dos poros e total densificação do material. O processo de sinterização, realizado a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material envolvido, ocorre acompanhado de um fluxo de massa entre as partículas em contato. O transporte de massa necessário para que ocorram as mudanças mostradas na Figura 2.6 é obtido por difusão dos átomos a partir das partículas no interior do material para as regiões de estrangulamento [30].

Um estágio anterior ao processo de sinterização é a conformação das amostras em uma peça cerâmica a partir do pó. Uma técnica bastante empregada para a conformação de cerâmicas é a prensagem de pós. Esta técnica consiste, essencialmente, na compactação de uma pequena quantidade de pós por aplicação de pressão, sendo que a forma da cerâmica é dada pelo uso de moldes.

Para a prensagem de pós existem três métodos básicos, sendo eles: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico mediante a aplicação de pressão em uma única direção. Já na prensagem isostática o material está contido em um invólucro de borracha e a pressão é aplicada por meio de um fluido, possuindo a mesma intensidade em todas as direções. Na prensagem a quente, a compactação e o processo de sinterização são realizados simultaneamente. As vantagens deste último método em relação aos anteriores citados é o seu curto tempo para obtenção e sinterização da cerâmica e, consequentemente, pequeno crescimento de grãos.

### 2.1.7 - Sinterização por Plasma

A sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS) é um processo que permite que o pó seja compactado sob aquecimento uniforme, com alta densidade devido à pressão uniaxial aplicada, sinterizado sob temperaturas relativamente mais baixas quando comparado ao método convencional e em um curto período de tempo. Estes efeitos associados podem diminuir o crescimento de grãos durante o processo de sinterização [39,40]. Hungría et al. [53] ressalta que estes efeitos limitam o crescimento de grão devido ao fato de que a sinterização por SPS permite que a amostra "pule" o regime de baixa temperatura durante o processo e prossiga diretamente para o regime de temperatura elevada onde os mecanismos de densificação (limite de grão e volume de difusão) estão ativos.

A sinterização por SPS faz uso de descargas elétricas microscópicas entre as partículas como uma combinação de calor, pressão e gerador de plasma [54]. Nesta técnica o pó é prensado unixialmente em um molde de grafite sob alto vácuo; as correntes são aplicadas diretamente no molde e no pó. Na Figura 2.7 abaixo é mostrado esquematicamente o princípio básico de operação de uma unidade de SPS. Ela consiste em um dispositivo de pressão uniaxial, onde o "perfurador" também serve como eletrodos, uma câmara que pode ser evacuada, um gerador de corrente pulsada (DC) e sistemas de controle de pressão, temperatura e posição [39].



Fig. 2.7. Desenho esquemático de um equipamento de SPS (adaptado de [39]).

Um dos maiores interesses neste método, depois de dominado os parâmetros de sinterização, é o curto período de tempo empregado no processo como uma consequência da alta taxa de aquecimento, por efeito Joule, e a alta taxa de resfriamento. Assim, o tempo total do processo é reduzido de horas, no caso da sinterização convencional, para minutos, na sinterização por SPS. Outro fator importante, conforme mostrado na Figura 2.8, é que a temperatura de sinterização pode ser diminuída por algumas centenas de graus em comparação com a sinterização convencional.



**Fig. 2.8**. Comparação dos perfis de sinterização da cerâmica de BaTiO<sub>3</sub> efetuada pelos métodos convencional e SPS [39].

Com a miniaturização dos dispositivos eletrônicos e da necessidade de investigar os efeitos do tamanho de grãos nas características e propriedades dos materiais na escala submicrométrica e nanométrica, o método de SPS torna-se extremamente importante por possibilitar a obtenção de cerâmicas com grãos menores que 50 nm [38].

#### 2.1.8 – Sinterização Rápida

O método de sinterização rápida seguida por choque térmico (*fast sintering* - FS) consiste em manter a amostra em um processo de sinterização com elevadas taxas de aquecimento e, em seguida, submetê-la a um rápido resfriamento ao ser colocada em uma superfície que se encontra à temperatura ambiente. Neste trabalho, por exemplo, a taxa de aquecimento utilizada foi de aproximadamente 100 °C/s. Após o intervalo de sinterização, a amostra sofre um rápido resfriamento, passando da temperatura de sinterização à temperatura ambiente em alguns poucos segundos (choque térmico).

Na Figura 2.9 é possível visualizar o arranjo empregado pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Funcionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) para o processo de FS. O arranjo é formado por um forno resistivo utilizado em sinterização convencional, mas adaptado para o método de FS, uma porta adaptada na entrada central para a inserção de uma gaveta de concreto refratário onde a amostra é inserida e um Termopar acoplado a um multímetro por onde é realizado o controle da taxa de aquecimento e da temperatura de sinterização.

No processo de FS, a amostra, pressionada uniaxialmente e conformada na forma de discos, é inserida no forno quando este já está na temperatura requerida de sinterização. Assim, a amostra atinge o patamar de sinterização rapidamente, permanecendo nesta temperatura por poucos minutos. Após o processo de sinterização, a amostra é imediatamente retirada do forno e transferida para uma superfície à temperatura ambiente, sofrendo um choque térmico.



Fig. 2.9. Arranjo experimental utilizado pelo GDDM para o método de sinterização rápida. Componentes: (1) forno resistivo convencional, (2) multímetro para observação da temperatura, (3) porta adaptada para uso do método e (4) gaveta onde a amostra é colocada para a sinterização [55].

#### 2.1.9 - Medidas de Densidade pelo Método de Arquimedes

O método de Arquimedes [56] permite determinar a densidade de um material cerâmico ao ser mergulhado em um líquido de densidade conhecida ( $\rho_{liq}$ ), geralmente, água destilada. Para o uso do método deve-se conhecer ainda o volume do corpo cerâmico, utilizar amostras limpas em ultrassom e secas em estufa. Uma vez seca, a amostra é então colocada sobre a parte superior do sistema (conforme esquema da Figura 2.10), a fim de estabelecer sua massa seca ( $m_s$ ). Em seguida, mergulha-se a amostra no líquido e mede-se a massa submersa ( $m_{sub}$ ), por estar submersa, a amostra sofre ação do empuxo. A última medida, massa úmida ( $m_u$ ), é realizada retirando o excesso de água da cerâmica com um papel toalha e colocando a amostra sobre a parte superior da balança. Utilizando os três valores obtidos da massa do material, sujeito a diferentes condições, e usando a equação 2.3 abaixo, obtém-se a densidade aparente total ( $\rho_s$ ) [56]:

$$\rho_s = \frac{m_u}{m_s - m_{sub}} \rho_{liq} \tag{2.3}$$

Na eq. 2.3 é comum que, para corpos não porosos, o valor de  $m_s$  coincida com o valor de  $m_u$ .

A densidade relativa ( $\rho_r$ ), por sua vez, que apresenta o valor da densidade máxima para a amostra analisada, é calculada a partir do valor da razão entre a densidade aparente total e a densidade teórica do material e pode expressa pela equação abaixo.

$$\rho_r = \frac{\rho_s}{\rho_t} \tag{2.4}$$



Fig. 2.10: Desenho esquemático do sistema para medida de densidade pelo Método de Arquimedes.

## 2.1.10 - Histerese Ferroelétrica

Conforme discutido anteriormente, a histerese ferroelétrica é um fenômeno que caracteriza os materiais ferroelétricos e é determinada pela dependência da polarização em função de um campo elétrico oscilante. Para determinar a curva de histerese ferroelétrica, como a da Figura 1.4, comumente, utiliza-se um circuito Sawyer-Tower. Este circuito,

esquematizado na Figura 2.11, consiste basicamente de dois ramos, um capacitivo e outro resistivo, ligados em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão. No ramo capacitivo, a amostra é representada por um capacitor ferroelétrico ( $C_F$ ) ligada em série com um capacitor comum ( $C_c$ ) de referência ao qual são realizadas as medidas de alta tensão,  $V_y(t)$ , sendo esta proporcional à polarização, P(t), da amostra. Já no ramo resistivo, têm-se duas resistências,  $R_1$ e  $R_2$ , ligadas em série, sendo que a  $R_1$ , de alta resistividade, simula o efeito de corrente de deslocamento através de um capacitor ferroelétrico (amostra) com resistência finita, e a  $R_2$ , com resistência menor, é a que permite realizar a leitura da tensão de saída,  $V_x(t)$ , que é proporcional ao campo, E(t), aplicado na amostra.



Fig. 2.11: Representação esquematica de um circuito Sawyer-Tower [55].

Quando, inicialmente, a tensão de entrada da fonte  $V_i(t)$  é nula, as tensões de saída observadas,  $V_x(t)$  e  $V_y(t)$ , também são nulas. No entanto, ao aumentar a tensão de entrada da fonte, a tensão de saída será proporcional à resposta do capacitor ferroelétrico e dos resistores. Assim, ao remover a tensão de entrada, a tensão de saída observada sobre o capacitor de referência será proporcional à polarização remanescente no capacitor ferroelétrico.

Como podem ser observados na Figura 2.11, neste circuito, os capacitores estão ligados em série. Desta forma a carga é dada por:

$$Q = C_F V_F = C_c V_{\rm v} \tag{2.5}$$

Assim,

$$Q = C_c V_y \tag{2.6}$$

A polarização, P, devido à presença do dielétrico, pode ser entendida como:

$$P = \frac{Q}{A} \tag{2.7}$$

Usando a equação 2.6, temos que a polarização é dada por:

$$P = \frac{C_c V_y}{A} \tag{2.8}$$

onde A é a área da amostra.

O campo elétrico aplicado sobre a amostra é proporcional à tensão  $V_x(t)$  medida no resistor  $R_2$ , sendo sua intensidade calculada através da seguinte equação:

$$E(t) = \frac{R_2 V_x(t)}{R_1 d}$$
(2.9)

onde, d é a espessura da amostra.

## 2.2 - MÉTODOS DE SÍNTESE DO BaTiO<sub>3</sub>

### 2.2.1 – O Método dos Precursores Poliméricos

A rota de síntese química conhecida como método dos precursores poliméricos, nada mais é que uma evolução do método de Pechini. O método de Pechini consiste, basicamente, na preparação de niobatos e titanatos misturados com chumbo ou metais alcalinos terrosos, por meio de uma resina orgânica intermediária [57]. Na síntese há a mistura de um poliálcool,

geralmente o Etileno Glicol, com um ácido carboxílico, normalmente é usado o Ácido Cítrico. O ácido carboxílico promove a complexação dos cátions metálicos; já o poliálcool gera a reação de poliesterificação [58]. Na Figura 2.12 é apresentado, de maneira esquemática, o método patenteado por Pechini.



**Fig. 2.12**. Esquematização, utilizando modelos moleculares, da reação de esterificação entre o Ácido Cítrico e o Etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico [57].

As soluções obtidas pelo método de Pechini são estáveis, transparentes e com relações estequiométricas altamente controladas, sendo que estas são condições necessárias. Além disto, após a calcinação é desejado que o material esteja macio e de fácil desaglomeração [57].

Ao longo das últimas décadas algumas modificações têm sido propostas no método de Pechini, tais como a proporção dos materiais orgânicos usados na síntese (relação de ácido cítrico : etileno glicol) e no pH inicial da solução [57]. Estudos realizados na síntese de SrTiO<sub>3</sub> mostraram que a variação na proporção de ácido cítrico : etileno glicol, não acarreta grandes mudanças no material obtido, mas apenas variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico e ainda que tal variação influencia diretamente nos valores da viscosidade da solução precursora. Contudo, nenhuma outra reação foi observada [59]. Observa-se que a proporção molar empregada no método não segue um padrão, pois há autores que utilizam uma proporção de 1:4 [3,6,34] e outros que usam uma proporção de 1:10 [32]. Outra modificação ocorrida no método proposto por Pechini advém da adição de água na resina polimérica, o que altera sua viscosidade e possibilita uma maior solubilidade dos sais na resina [57].

No método dos precursores poliméricos, que é um aperfeiçoamento do método de Pechini, a reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol pode ocorrer em qualquer um dos sítios do ácido carboxílico, e as reações posteriores não são previsíveis. Além disto, tal método exige um controle mais rigoroso das etapas de síntese dos compostos em estudo [57]. O método se baseia na formação de compostos organometálicos, que envolve cátions metálicos (dissolvidos geralmente com sais em uma solução aquosa), com ácido carboxílico, usualmente é empregado o ácido cítrico. Após a formação da solução de citrato (um complexo organometálico), é acrescentado a esta síntese um poliálcool, geralmente é usado o etileno glicol, que promoverá a reação de polimerização entre o citrato e o etileno glicol. Vale ressaltar que a reação de complexação e polimerização não concorrem entre si, pois, se dão em etapas distintas [57]. As etapas citadas são realizadas sob aquecimento, com temperatura controlada, e agitação constante. Para a obtenção do óxido, o material resultante desta mistura é calcinado para que a parte orgânica seja eliminada.

O uso deste método para a obtenção do BaTiO<sub>3</sub> apresenta algumas vantagens em relação à síntese tradicional (reação em estado sólido) tais como a obtenção de pós manométricos com alta pureza e a baixa temperatura de calcinação empregada na síntese [6,34]. No entanto, uma das dificuldades relatadas na literatura durante a síntese de BaTiO<sub>3</sub> via método dos precursores poliméricos tem sido na eliminação de fase residual de BaCO<sub>3</sub>, considerada um contaminante [3,6]. Brito e Gouvêa [6], no intuito de caracterizarem superficialmente as nanopartículas de BT, prepararam o pó e calcinaram o material a temperaturas entre 500 e 950 °C durante 10 h, e observaram que, após análises de DRX, os picos de difração da fase residual do BaCO<sub>3</sub> diminuem com o aumento da temperatura, mas, não ocorre a eliminação total do contaminante, sendo este fato constatado com o uso da técnica de espectroscopia de FT-IR. Os autores propõem que esta fase residual seja um contaminante de superfície e verificam que a formação do BT não ocorre a 500 °C, sendo necessárias temperaturas superiores. Na tentativa de eliminar a fase residual do BaCO<sub>3</sub>, Perdomo et al. [60] prepararam uma solução de 6 M de ácido clorídrico lavando o pó nesta solução durante 6h e, com isso, segundo eles, obtiveram um material livre de impurezas de BaCO<sub>3</sub>.

### 2.2.2 – O Método da Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia é um método que permite o processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, reunidos em um vaso de moagem juntamente com esferas de alta dureza, feitas, geralmente, do mesmo material que o vaso. Esta técnica permite que,

através de um movimento enérgico, por vibração ou rotação, haja no pó uma combinação de impacto e forças de atrito entre as esferas e o vaso de moagem. A interação entre essas forças é responsável pela redução do tamanho das partículas [11].

No processo de moagem, devido às colisões, o pó é repetidamente soldado, fraturado e ressoldado numa ação contínua de transferência de energia. Ao ser pressionado, por exemplo, por duas esferas, o pó é deformado plasticamente, fraturando-se. Tal processo é esquematicamente apresentado na Figura 2.13. Ao sobreporem várias dessas superfícies deformadas as partículas agregam-se num mecanismo de solda a frio, aumentando de tamanho. Devido à fragilidade do processo de moagem, as partículas podem juntar-se formando, por meio da fratura das superfícies soldadas, aglomerados de diferentes tamanhos e estruturas. Por meio do processo contínuo de deformação, o pó torna-se mais rígido sofrendo assim fraturas devido ao mecanismo de fadiga. Os fragmentos resultantes desse processo tendem a diminuir de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Este é o ponto em que a tendência em sofrer fraturas predomina sobre a soldagem a frio. Devido aos constantes impactos sofridos pelas esferas, as partículas atingem um tamanho de saturação [61].



Fig. 2.13. Esquematização da colisão entre esfera-pó-esfera durante o processo de moagem de alta energia (adaptado de [61]).

Diversos são os parâmetros capazes de influenciar nas propriedades do material obtido após o processo de moagem, tais como: a velocidade de rotação ou a freqüência de vibração do moinho, tempo de moagem, razão entre a massa das esferas e a massa do pó, atmosfera de moagem, entre outros. Estudos apontam que os parâmetros utilizados durante o processo de moagem podem influenciar a fase e a microestrutura do material obtido. Chaisan et al. [9], usando a reação em estado sólido via uma técnica de vibro-moagem, avaliam que o tempo de moagem influencia não apenas o tamanho e a morfologia das partículas, mas também a temperatura de calcinação para a obtenção da fase. Neste sentido, Nath et al. [11], utilizando moagem de alta energia, investigaram a influência dos parâmetros de moagem no tamanho das partículas de BT e verificou que após 25 h de moagem a uma velocidade de 300 rpm o tamanho das partículas começa a aumentar. Este aumento, segundo os autores, sugere um mecanismo no sistema que tenta reverter o aumento dos microstrains e a energia de superfície específica dos grãos. Além do mais, abordam que a ferroeletricidade nos materiais tais como o BT diminui com a diminuição do tamanho de partículas e desaparece abaixo de um tamanho crítico. Para o BT é possível que, considerando cerâmicas densas, o tamanho crítico de partículas seja menor que 50 nm, nesse caso o comportamento ferroelétrico é perdido [10,11].

A técnica da moagem de alta energia é bastante empregada devido à sua simplicidade e ao baixo custo de preparação, podendo ser usada para compostos sintetizados em escala manométrica [11]. No entanto, o material obtido não apresenta grãos com tamanho uniforme [6,9].

CAPÍTULO 3

# **Procedimentos Experimentais**

Devido ao uso de dois métodos distintos empregados neste trabalho, os procedimentos experimentais apresentados abaixo serão divididos em duas partes: obtenção do pó e cerâmicas via método químico e suas caracterizações e obtenção do pó e cerâmicas via moagem de alta energia e suas caracterizações.

# 3.1 – OBTENÇÃO DO PÓ E CERÂMICAS VIA MÉTODO QUÍMICO E SUAS CARACTERIZAÇÕES.

Conforme já apresentado no capítulo 2, um dos métodos de síntese usado neste trabalho foi o chamado método dos precursores poliméricos, que é um aperfeiçoamento do método de Pechini.

O pó de BT foi obtido utilizando sempre a mesma composição de síntese. A razão molar da mistura de Ba:Ti:ácido cítrico:etileno glicol é similar à empregada por Ianculescu et al. [32] que é de 1:1:3:30.

A Tabela 3.1 mostra os reagentes utilizados na síntese química do nanopó de BT.

Precursor	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	NUCLEAR
Etileno glicol	$C_2H_4(OH)_2$	99	NUCLEAR
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	99	VETEC
Isopropóxido de Titânio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	97 +	ALFA-AESAR

Tab. 3.1. Reagentes usados na síntese.

Na Figura 3.1 é apresentado um esquema da rota seguida para a obtenção do nanopó de BT. Conforme se observa, os citratos foram obtidos separadamente. Primeiramente preparouse uma solução de água destilada, aquecida a 70 °C, com ácido cítrico. A essa solução foi adicionado o Nitrato de Bário, permanecendo sob agitação constante a 70 °C durante 10 min, formando assim o citrato de Bário. Após a homogeneização, a fim de promover a polimerização entre o citrato e os íons metálicos, foi adicionado o etileno glicol. A solução obtida apresentou-se translúcida.

O citrato de Titânio foi obtido de maneira análoga à descrita anteriormente. Porém, devido às dificuldades relatadas por outros autores quanto à solubilidade do isopropóxido de Titânio, este foi adicionado lentamente na solução de água destilada e ácido cítrico. Com a precipitação de alguns compostos formados com o Ti, a solução obtida torna-se turva. Após 10 min de agitação a uma temperatura de 70 °C foi adicionado o etileno glicol.



Fig. 3.1: Síntese dos precursores poliméricos para a obtenção do nanopó de BT.

Após a obtenção dos citratos e sua homogeneização, misturou-se o citrato de Bário e o citrato de Titânio em um mesmo recipiente, obtendo uma solução com pH em torno de 1. Nesta parte do processo a solução ficou sob agitação constante e, com o intuito de eliminar a

água, foi mantida a uma temperatura de aproximadamente 100 °C. Procedimento este que durou cerca de 5 h apresentando, ao final, uma solução de coloração amarelada e mais viscosa. A fim de promover a polimerização, a solução, que agora possui o volume reduzido em virtude da evaporação da água, foi levada a forno convencional para tratamento térmico durante 12 h a uma temperatura de 130 °C em ar. No entanto, após este período a amostra não apresentava o aspecto requerido, por isso, o material foi mantido, na mesma temperatura, por mais 5 h. Após este período obteve-se uma resina bem viscosa e com uma tonalidade de cor marrom escuro.

Com o intuito de promover a decomposição total do polímero, a resina obtida após o tratamento térmico foi pré-calcinada a uma temperatura de 300 °C durante 2 h em ar. Em seguida, o polímero foi desaglomerado em um almofariz de ágata com maceração leve por cerca de 10 min, de forma a obter um pó fino. Após esta etapa, uma parte do pó foi levada para o forno convencional a fim de dar continuidade à decomposição do polímero e obtenção de fase cristalina. Para posterior análise, o material ficou sob calcinação durante 10 h com temperaturas que variaram de 500, 600 e 700 °C, sempre com a mesma taxa de aquecimento, 5 °C/min (conforme esquema da Figura 3.2).



Fig. 3.2: Ciclo esquemático do processo de calcinação do material para os diferentes patamares de temperaturas empregados.

Após a calcinação foi obtido um pó extremamente fino e com coloração branca. Para verificar a obtenção de fase cristalina, o pó foi submetido à análise de Raios X usando um Difratômetro Shimadzu XRD7000 (radiação de Cu K<sub> $\alpha$ </sub>). Conforme relatam Brito e Gouvêa

[6], a calcinação a 500 °C não é suficiente para obtenção da fase cristalina de BT, por isso, neste trabalho, foram feitos os testes a 600 e 700 °C. Através da comparação com fichas pelo banco de dados cristalográficos JCPDS (*Joint Committe of Powders Diffraction Standards*), observou-se a formação de fase do BT a 700 °C.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer [62]. Este cálculo leva em consideração a medida da largura de um pico de difração onde a intensidade máxima cai pela metade. Esta medida é chamada de *Full Width at Half Maximum* (FWHM) ou, simplesmente, *half width* (largura a meia altura,  $\varepsilon_{1/2}$ ), representado pela Figura 3.3.



**Fig. 3.3**: Representação de um pico de difração, bem como a máxima intensidade e a largura a meia altura (FWHM).

A equação de Scherrer é dada por [62]:

$$FWHM = 2\varepsilon_{1/2} = \frac{k.\lambda}{D.\cos\theta}$$
(3.1)

onde, *k* é um fator de forma (o valor usado para este trabalho foi k = I);  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética do feixe usado nas medidas de DRX; *D* é o tamanho do cristalito (em angstrom, Å);  $\theta$  é o ângulo de difração.

A largura a meia altura (FWHM) é modelada como função de  $tan\theta$ , conforme o ângulo de difração:

$$FWHM = \beta = \sqrt{U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W}$$
(3.2)

onde,  $\beta$  é o alargamento da linha de difração; *U*, *V* e *W* são parâmetros instrumentais obtidos pelo refinamento estrutural.

Antes de calcular o tamanho de cristalito é necessário realizar uma correção devido ao feixe de difração, utilizando a Eq. 3.2 e uma amostra padrão (neste caso, LaB<sub>6</sub>) que possui partículas da ordem de  $\mu$ m, tal que a largura do pico de difração seja bem estreita, de modo que, com boa aproximação, a contribuição da largura dos picos de difração seja devido à divergência do feixe incidente [48]. Esta correção é feita descontando a largura a meia altura da amostra analisada ( $\beta_{exp}$ ) de uma amostra padrão ( $\beta_p$ ), conforme Eq. 3.3:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_p^2} \tag{3.3}$$

Desta forma, a partir da Eq. 3.3, a Eq. 3.1 pode ser reescrita como [62]:

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \tag{3.4}$$

Os pós de BT foram também submetidos à caracterização morfológica em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550. Os pós de BT calcinados a 600 e 700 °C/10 h foram ainda analisados por meio de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEOL 120 kV. Os equipamentos utilizados para caracterização morfológica pertencem ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP/UEM).

Após a verificação da obtenção da fase cristalina de BT, o pó calcinado a 700 °C/10 h foi submetido a uma compactação em uma prensa uniaxial a frio, formando, assim, pastilhas na forma de discos de 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Para uma melhor

compactação, as pastilhas de BT foram prensadas isostaticamente, também a frio, a 60 MPa durante 30 min.

A amostra compactada foi então submetida a um processo de sinterização rápida (FS). Técnica esta que, conforme discutido anteriormente, faz com que a amostra atinja ligeiramente a temperatura de sinterização e, em seguida, seja rapidamente resfriada à temperatura ambiente, o que permite obter uma cerâmica com baixo crescimento de grãos [55]. A temperatura de sinterização empregada foi de 1050 °C por um tempo de 3 min (a cerâmica atinge o patamar de temperatura em alguns poucos segundos, em torno de 100 °C/s, e o resfriamento é realizado por meio de choque térmico com uma superfície fria). Posteriormente, esta amostra foi analisada por meio de difratograma de Raios X e também por MEV.

A sinterização via SPS foi efetuada utilizando um *Dr. Sinter Spark Plasma Sintering* (Fuji Electronic Industrial), pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr-UFSCar). Este equipamento permite que a cerâmica seja compactada e sinterizada em um mesmo processo associativo, onde temperatura e pressão são parâmetros extremamente controlados. A amostra em pó foi colocada dentro de um molde de grafite de 10 mm de diâmetro. Enquanto a amostra estava sendo pressionada, a temperatura era elevada a uma taxa constante de 250 °C/min até um patamar de 1150 °C. A amostra permaneceu nesta temperatura de sinterização durante 3 min e com uma pressão uniaxial de 50 MPa, sob vácuo de 10<sup>2</sup> Pa. Após o período de sinterização a amostra é resfriada a uma taxa de 100 °C/min. Detalhes dos parâmetros utilizados serão apresentados no decorrer do texto.

A cerâmica obtida por SPS foi então polida para a eliminação do grafite, que fica impregnado na superfície do material, e oxidada a uma temperatura de 800 °C durante 2 h, em ar. A temperatura de oxidação é a mesma utilizada pó Buscaglia et al. [63], onde citam que este tratamento permite, além da remoção do carbono, aliviar as tensões residuais promovidas pela sinterização e pelo polimento. Após o polimento a espessura da amostra obtida era de 0,75 mm. Esta amostra foi posteriormente analisada via DRX e MEV.

A densidade aparente total das amostras sinterizadas foram medidas por meio do Método de Arquimedes. Para cada cerâmica obtida pelas distintas técnicas de sinterização, foram realizadas três medidas de densidade e efetuada a média aritmética dessas medidas. Já a medida da densidade teórica foi realizada através da análise do difratograma de Raios X obtido para cada amostra.

A fim de realizar caracterizações ferroelétricas nas cerâmicas obtidas via SPS e sinterização rápida, as amostras foram submetidas a testes de histerese ferroelétrica, que estabelece uma relação entre a polarização elétrica e o campo elétrico externo aplicado ( $P \ge E$ ). Para isto utilizou-se um dispositivo com um circuito Sawyer-Tower, elaborado pelo próprio GDDM-UEM, uma fonte Trek 610E, um gerador de funções da marca Agilent, modelo 33220A, um osciloscópio, também da Agilent, DSO3202A, e um microcomputador para aquisição e processamento dos dados. As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas a 15 k e a 300 k, com uma frequência de 30 Hz.

O circuito Sawyer-Tower, já reportado na seção 2.1.10, permite que, através de um campo elétrico externo oscilante, possa-se avaliar o comportamento ferroelétrico dos materiais. Para esta etapa, nas superfícies das cerâmicas foi depositada uma fina camada de ouro a fim de que, durante as medidas ferroelétricas, houvesse um contato elétrico entre as superfícies, formando assim um capacitor de placas paralelas separadas por um meio dielétrico. No entanto, devido provavelmente a processos condutivos, não foi possível realizar medidas de histerese ferroelétrica na amostra sinterizada via SPS. Esta análise carece de estudos futuros que permitam o entendimento das causas que impossibilitaram a obtenção da histerese ferroelétrica.

## 3.2 – OBTENÇÃO DO PÓ E CERÂMICAS VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUAS CARACTERIZAÇÕES.

Para a síntese do pó de  $BaTiO_3$ , esquematizada na Figura 3.4, utilizou-se como precursores o  $BaCO_3$  e o  $TiO_2$ , numa razão molar de 1:1. No entanto, antes de misturá-los estequiometricamente, os precursores foram colocados em um vaso de moagem de Zircônia de 125 ml, juntamente com pequenas bolas do mesmo material, para que fossem moídos separadamente em um moinho de bolas planetário da marca Retsch, modelo PM 100, a uma velocidade de 400 RPM durante 1 h. A razão massa pó: massa bola utilizada foi de 1:3.



Fig. 3.4: Síntese em estado sólido usada para a obtenção de nanopartículas de BT.

A Figura 3.5 mostra o moinho empregado neste trabalho para a síntese em estado sólido de BT, bem como o vaso de moagem de Zircônia. O equipamento pertence ao GDDM-UEM.



Fig. 3.5: (a) Moinho de bolas planetário, Restch PM100. (b) Vaso de moagem de Zr, 125 ml.

Após a moagem prévia dos precursores, eles foram pesados em uma balança analítica e misturados seguindo proporções estequiométricas, de forma a obter um material com 6 g de

pó. Este pó foi moído a 400 rpm durante 3 h, com intervalos de 20 min a cada 1 h. Em seguida o pó moído foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado, em forno convencional, a temperaturas que variaram de 900 a 1100 °C/1 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Para verificação da formação de fase cristalina de BT, o pó calcinado foi analisado por meio de DRX. Desta forma, observou-se que o pó calcinado a 1100 °C era aquele que apresentava uma fase livre de contaminantes (2ª fase).

Assim, seguiu-se com uma análise para verificação da influência do tempo de moagem na diminuição do tamanho de grão, conforme realizou Nath et al. [11]. O pó calcinado a 1100 °C foi então remoído a 400 rpm durante 1, 6, 12 e 24 h, mantendo-se as mesmas condições anteriores: mesmo intervalo e razão massa pó:massa bola. Em cada um dos tempos de moagem considerados, o pó era retirado do vaso de moagem, desaglomerado em almofariz de ágata e retirado uma pequena porção do pó para análise de DRX e MEV, observando-se assim, possíveis mudanças na fase cristalina do BT. Posteriormente, o pó foi avaliado por MEV, verificando-se assim a evolução do tamanho de grão do material de BT.

Encerrada a síntese e caracterização do pó de BT, deu-se início à fase de conformação do pó em cerâmica e sinterização do BT. Primeiramente, para realizar a sinterização via FS, o pó de BT calcinado a 1100 °C/1 h e remoído durante 24 h, foi compactado em uma prensa uniaxial a frio, obtendo o formato de discos de 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Em seguida, foi prensado em uma prensa isostática, a 60 MPa durante 30 min. Esta amostra foi então levada a forno convencional para uma sinterização a um patamar de temperatura de 1050 °C/3 min (sofrendo um rápido aquecimento seguido de choque térmico). Posteriormente, a amostra foi analisada por DRX.

O pó de BT calcinado a 1100 °C e remoído por 24 h foi submetido também a uma sinterização pela técnica de sinterização por plasma, como citado anteriormente. Para esta amostra a temperatura de sinterização foi de 1150 °C/3 min, com taxa de aquecimento de 375 °C/min e taxa de resfriamento de 50 °C/min, com 50 MPa de pressão e sob vácuo a 10<sup>2</sup> Pa. A cerâmica obtida possuía um formato de disco com diâmetro de 10 mm e espessura de 1 mm. Esta cerâmica foi então polida e oxidada em ar a uma temperatura de 800 °C por 2 h.

Para a definição dos parâmetros utilizados acima foram realizados testes anteriores que resultaram em cerâmicas extremamente quebradiças e não densificadas adequadamente. Tais parâmetros são similares aos estudados por Li et al. [54], em que avalia a influência da taxa de aquecimento e tempo de sinterização com a densificação das cerâmicas e o crescimento de grãos. No entanto, após estudos mais aprofundados acredita-se que a temperatura e,

principalmente, o tempo adotados neste trabalho para a oxidação da cerâmica podem não terem sido suficientes (800 °C/2 h), visto que, enquanto Li et al. [54] oxidou a amostra em ar a 900 °C por 2 h, Li et al. [64] utilizou uma temperatura de 850 °C por 24 h, Valdez-Nava et al. [65] empregou uma temperatura de 850 °C por 20 h e Licheri et al. [66] oxidou a amostra a 800 °C por 24 h. De acordo com Buscaglia et al. [38], o processo de oxidação (recozimento) da cerâmica após a sinterização tem o papel de aliviar as tensões residuais que surgem com a sinterização via SPS ou pelo polimento e, ainda, o papel de eliminar as vacâncias de oxigênio produzidas durante o processo de sinterização.

Por meio do método de Arquimedes foi possível determinar a densidade das cerâmicas obtidas por SPS, adquirindo valores superiores a 97 % de densidade relativa.

Depois de polidas e oxidadas as amostras tiveram sua morfologia avaliada por meio de um microscópio eletrônico de varredura, da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao GCFerr-UFSCar. Foram retiradas micrografias de MEV tanto da superfície quanto da fratura da amostra.

Com o intuito de avaliar a fase cristalina do material após o processo de sinterização, parte da cerâmica foi moída e o pó obtido foi analisado por DRX, o que permitiu comparações com o pó apenas moído e calcinado a 1100 °C.

A fim de examinar as propriedades ferróicas das cerâmicas de BT, através da dependência  $P \ge E$ , conformou-se as cerâmicas em retângulos de 3,35 x 2,40 mm e, em seguida, depositou-se eletrodos de ouro nas superfícies da amostra e submeteu-as a medidas de histerese ferroelétrica usando um circuito Sawyer-Tower, com temperatura de 300 k e frequência de 5 Hz. Já as propriedades dielétricas foram medidas utilizando uma ponte da Agilent, modelo E4980 LCR, um criostato da JANIS APD204E, além de um controlador de temperatura da Lake Shore 331, do GDDM-UEM, em que a temperatura de resfriamento empregada nas medidas foi de 2 K/min.

CAPÍTULO 4

# **Resultados e Discussões**

## 4.1 MÉTODO DE PECHINI

Nesta parte do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto ao uso do método de Pechini para a preparação do nanopó de BaTiO<sub>3</sub>, bem como a obtenção de cerâmicas através de diferentes técnicas e as caracterizações destes materiais.

Os resultados e discussões serão divididos em duas partes: Análise do pó de BT e caracterização de cerâmicas de BT. Esta última tratará das cerâmicas obtidas por duas técnicas distintas de sinterização: Sinterização por plasma e Sinterização rápida.

# 4.1.1 Análise do pó de BT a) Análise por DRX

Com o objetivo de avaliar a evolução da formação de fase ocorrida no material analisado, o pó foi submetido, durante 10 h em ar, a diferentes temperaturas de calcinação: 500, 600 e 700 °C, e avaliado através dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.1. Inicialmente, como já ressaltado no trabalho elaborado por Brito e Gouvêa [6], o tratamento térmico a 500 °C não foi suficiente para a obtenção da fase, pois, existem muitos subprodutos residuais formados a essa temperatura, como pode ser observado na Figura 4.1. Nesta figura, a partir da comparação com as fichas do banco de dados internacional JCPDS, são identificados os picos característicos do BT.

Na Figura 4.1 é possível constatar ainda que com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se uma discreta diminuição da largura dos picos de difração, o que sugeriria um aumento do tamanho médio do cristalito [9]. Utilizando a fórmula de Scherrer, o

tamanho médio do cristalito calculado para a amostra de 700 °C foi de aproximadamente 30 nm.

O difratograma mostrado na Figura 4.1, quando comparado com as fichas do banco de dados cristalográficos, indica a formação de fase com simetria predominantemente cúbica para a amostra de BT calcinada a 600 °C (JCPDS 074-1964). Já na amostra calcinada a 700 °C, apesar da impossibilidade de observar a separação dos picos em torno de 45°, o que sugere a existência de uma estrutura tetragonal [2,67], apresenta a predominância de fase com simetria tetragonal (JCPDS 081-2201).



**Fig. 4.1**. Difratogramas para os pós de BT calcinados em ar a 500, 600 e 700 °C/10 h. No detalhe, o pico de difração de raios X entre 44,5° e 46° para o pó calcinado a 700 °C.

A impossibilidade de visualizar a estrutura tetragonal no difratograma da Figura 4.1 pode ser explicada com o trabalho de Cho e Hamada [67], em que verificaram a completa transformação tetragonal, indicada pela separação dos picos em (002) e (200), ocorrendo apenas quando a amostra foi calcinada a 900 °C durante 8 h. O resultado de Cho e Hamada [67] é também compartilhado por Vinothini et al. [34], porém, neste caso, a transformação completa se deu após 5 h de calcinação a uma temperatura de 900 °C.

Para melhor entendimento da estrutura que compreende o BT preparado a partir da calcinação a 700 °C/10 h, realizou-se refinamento estrutural pelo método de Rietveld utilizando o *software* denominado FullProf, usando o grupo estrutural *P4mm*. A Figura 4.2 mostra que a partir dos dados obtidos no refinamento é possível estabelecer um ajuste teórico

feito pelo programa (linha vermelha) sobrepondo os dados experimentais (pontos pretos) calculados a partir das medidas dos padrões de DRX do material apresentado na Figura 4.1.



Fig. 4.2. Refinamento pelo método de Rietveld na amostra de BT calcinada 700 °C/10 h.

Os parâmetros de rede obtidos foram a = b = 4,0013(4) Å e c = 4,0245(6) Å, evidenciando a simetria tetragonal do pó de BT ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ), com grupo espacial *P4mm*. Tais valores são muito próximos quando comparados aos obtidos por Kwei et al. [68]. Conforme se observa na Figura 4.2, a curva calculada a partir do Fullprof se aproxima dos dados experimentais, o que pode ser observado por meio do erro (linha azul). Isso mostra um bom refinamento estrutural.

**Tab. 4.1**. Comparação entre as características estruturais encontradas na ficha cristalográfica e as verificadas neste trabalho (BT calcinado a 700 °C/10 h).

Parâmetros	Kwei et al. (1993) [68]	Calcinada a 700 °C/10 h
a = b (Å)	3,9970	4,0013(4)
<i>c</i> (Å)	4,0314	4,0245(6)
$R_{wp}$ (%)		16,4
$R_{exp}$ (%)		3,8
$\chi^2$		18,6
Tetragonalidade $(c/a)$	1,0086	1,0058(2)
Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	64,41	64,43

Na Tabela 4.1 nota-se um valor considerável para o índice  $R_{wp}$  quando comparado com o índice  $R_{exp}$ . O índice  $R_{wp}$  é utilizado para verificar se o refinamento está convergindo, já o índice  $R_{exp}$  determina o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ . Uma consequência da diferença entre estes dois índices é a obtenção de um alto valor para o índice de qualidade do refinamento ( $\chi$ ). Neste refinamento o índice  $\chi$  foi igual a 4,32 (onde,  $\chi = R_{wp}/R_{exp}$ ), quando o ideal é que este valor se aproxime de 1. A discrepância avaliada pode ser resultado da alta intensidade do difratograma analisado, o que fornece um baixo valor para  $R_{exp}$ , e a estreita largura da raia de difração medida ( $20 - 60^{\circ}$ ,  $2\theta$ ) [69]. De acordo com Fancio [69], bons resultados para  $R_{wp}$  variam entre 2 e 10%, porém os valores tipicamente obtidos para este índice variam de 10 a 20%. Desta forma, apesar dos altos valores para os índices mostrados na Tabela 4.1, o refinamento de forma geral é adequado e, conforme visualizado na Figura 4.2, os parâmetros refinados apresentaram boa convergência.

Retomando o difratograma da Figura 4.1, verifica-se a impossibilidade de visualizar claramente nas amostras calcinadas a 700 °C a presença residual do BaCO<sub>3</sub>, resíduo de extrema dificuldade de eliminação [3]. No entanto, por meio da Figura 4.3 percebe-se que, tanto na temperatura de calcinação de 600 °C quanto na de 700 °C, picos de difração referentes ao BaCO<sub>3</sub> ainda permanecem nas amostras tratadas nestas temperaturas. Porém, há um indicativo de que a elevação do patamar da temperatura de calcinação ou o emprego de altas taxas de aquecimento podem contribuir com a eliminação ou a redução da fase residual do BaCO<sub>3</sub> [3,6].



**Fig. 4.3**. Detalhe da Figura 4.1 dos difratogramas de DRX obtidos para o pó de BT calcinado em ar a 600 e 700 °C/10 h, evidenciando o aparecimento e a diminuição da fase residual de BaCO<sub>3</sub>.

A fase residual de  $BaCO_3$  identificada nos difratogramas de raios X da Figura 4.3, quando comparada a trabalhos similares encontrados na literatura [6,34,60], possui uma incidência muito reduzida.

#### b) Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.4 são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras calcinadas a 500, 600 e 700 °C/10 h. A ampliação das imagens pelo MEV são de 16.000X (a) e (b), 8.000X (c) e 20.000X (d).



**Fig. 4.4**. Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a 500 °C/10 h (**a**), 600 °C/10 h (**b**), 700 °C/10 h (**c**), e 700 °C/10 h (**d**).

Na Figura 4.4 (a), amostra calcinada a 500°C e sem formação de fase de BT, observa-se uma morfologia formada por aglomerados de placas irregulares com aspecto rígido [70] e com tamanhos variados. Já na Figura 4.4 (b), amostra calcinada a 600 °C, há a presença de grandes aglomerados de partículas de BT e outros aglomerados menores. Porém, nota-se uma

aparente diminuição do tamanho de partículas em relação à Figura 4.4 (a). As imagens de MEV da amostra calcinada a 700 °C durante 10 h são mostradas nas Figuras 4.4 (c) e 4.4 (d). A morfologia verificada na amostra de 700 °C apresenta forma predominantemente esférica e alto grau de aglomeração. No entanto, nestas imagens, é possível constatar a presença de partículas com formato alongado. Apesar da limitação das técnicas de caracterização empregadas, acredita-se que as partículas alongadas verificadas nas Figuras 4.4 (a) e 4.4 (b), não estão relacionadas à fase residual de BaCO<sub>3</sub>, já que tais imagens não se assemelham às do BaCO<sub>3</sub> obtidas na literatura, onde é reportado que essa fase residual tem formato de bastonetes característicos para este material [6,71].

A observação de diferentes formatos para as partículas que compõem o material se deve, provavelmente, ao método empregado na síntese. Este método, apesar de apresentar inúmeras vantagens em relação à síntese tradicional (reação em estado sólido), devido às reações químicas imprevisíveis, é relativamente complexo.

#### c) Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4.5) é possível verificar a predominância do formato esférico das partículas de BT obtidas via método dos precursores poliméricos. Estas partículas encontram-se bastante aglomeradas e parcialmente sobrepostas umas às outras. No entanto, ainda assim é possível visualizar o tamanho médio das partículas e o seu formato.

As Figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) referem-se ao pó calcinado a 600 °C. Estas imagens revelam a obtenção de partículas razoavelmente uniformes, com tamanho médio da ordem de 30 nm e bastante aglomeradas.

As imagens de TEM da amostra calcinada a 700 °C estão mostradas na Figura 4.5 (c) e 4.5 (d). Da mesma forma, as partículas apresentam grãos aglomerados e aproximadamente esféricos, porém, nota-se um pequeno crescimento de grão com o aumento da temperatura de calcinação. O tamanho médio observado é da ordem de 40 nm.

(c)

**Fig. 4.5**. Imagens do MET da amostra de BT calcinada a 600 °C/10 h (**a**) e (**b**) (Barra: 20nm) e 700 °C/10 h (**c**) e (**d**) (Barra: 100 nm e 50 nm, respectivamente).

# 4.1.2 Caracterização de cerâmicas de BT a) Análise por DRX

O pó de BT obtido a partir da calcinação à temperatura de 700 °C por 10 h foi utilizado para a preparação de cerâmicas na forma de discos, com diâmetros de 10 mm e espessuras de 1 mm. As cerâmicas de BT foram sinterizadas utilizando dois métodos distintos: Sinterização por plasma (SPS) e Sinterização rápida (FS).

Estas técnicas foram escolhidas por utilizarem temperaturas relativamente baixas e curtos períodos de tempo (alguns minutos) durante o processo de sinterização, já que a alta temperatura de tratamento e o longo período de tempo utilizado na sinterização convencional são fatores que contribuem com o aumento do tamanho de grão durante a sinterização [39].

O pó de BT foi sinterizado por SPS a uma taxa de aquecimento constante de 250 °C/min e resfriado a uma taxa constante de 100 °C/min, permanecendo na temperatura de sinterização, 1150 °C, durante 3 min. O difratograma da cerâmica é mostrado na Figura 4.6. O padrão apresentado é característico para o BaTiO<sub>3</sub>, permitindo identificar, através do banco de dados JCPDS, uma fase com simetria tetragonal e sem a presença da fase residual de BaCO<sub>3</sub>.

Em detalhe, na Figura 4.6, observa-se o padrão de DRX entre os ângulos de 44,5° e 46°. Nesta imagem é possível identificar um indício de separação dos picos devido a tetragonalidade típica para este material (grupo espacial *P4/mmm*, JCPDS 079-2264), que, devido à temperatura de sinterização, é muito mais evidente do que para o pó de BT calcinado a 700 °C (Fig. 4.1). De fato, a separação dos picos neste intervalo indica um aumento na tetragonalidade c/a (onde  $a \in c$  são parâmetros de rede) decorrente do aumento do tamanho de grão durante a sinterização [38].



**Fig. 4.6**. Difratograma de DRX obtido a partir da cerâmica sinterizada via SPS a 1150 °C/3 min. No detalhe, os picos de difração de DRX entre 44,5° e 46°. A cerâmica foi preparada a partir do pó de BT calcinado em ar a 700 °C/10 h.
Na Figura 4.7 estão mostrados os padrões de DRX para o material em pó do BT, calcinado a 700 °C/10 h, e para a cerâmica de BT obtida via técnica de FS, sinterizada a uma temperatura de 1050° durante 3 min. Já no detalhe estão apresentados os picos padrões do BaTiO<sub>3</sub> entre os ângulos de 44,5° e 46°, permitindo observar que neste intervalo há um indicativo dos picos devido a tetragonalidade para este material (JCPDS 081-2201).

Em relação à amostra de BT em pó, o padrão de DRX da cerâmica apresenta um aumento na intensidade das raias de difração, o que, de acordo com Brito e Gouvêa [6], sugere um aumento do tamanho de grãos durante a elevação de temperatura sofrida no processo de sinterização.



Fig. 4.7. Difratograma de raios X obtido a partir da cerâmica sinterizada via FS a 1050 °C/3 min, seguida de choque térmico. No detalhe, os picos de difração entre 44,5° e 46°. A cerâmica foi preparada a partir do pó de BT calcinado em ar a 700 °C/10 h.

#### b) Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos grãos de BT, a partir da superfície das cerâmicas obtidas, foi analisada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.8 (a) mostra o tamanho médio de partículas para a cerâmica sinterizada por SPS e a Figura 4.9 (a) para a cerâmica obtida por FS. Já as Figuras 4.8 (b) e 4.9 (b) possibilitam uma visualização

geral da densificação a partir da superfície destas cerâmicas. Vale resaltar que tais cerâmicas foram preparadas a partir do pó mostrado na Figura 4.4 (c) e (d).

As partículas mostradas na Figura 4.7 (a) são de forma irregular se aproximando do formato esférico e apresentam grãos com tamanho médio menor que 400 nm. Assim, devido à temperatura e o tempo de sinterização, observa-se um crescimento de grão considerável quando comparado com o pó de BT das imagens de TEM apresentadas nas Figuras 4.5 (c) e (d). Na Figura 4.8 (a) é possível notar também algumas partículas com elevado tamanho de grão, aproximadamente 800 nm.

Na Figura 4.8 (b) não é possível visualizar poros na superfície da cerâmica de BT o que sugere uma boa densificação da cerâmica obtida por SPS.



Fig. 4.8. Imagens de MEV de superfície da cerâmica de BT sinterizada por SPS a 1150 °C durante 3 min. A cerâmica foi obtida a partir do pó de BT calcinada a 700 °C/10 h. (Barra (a): 500 nm e Barra (b): 2 μm)

A morfologia da cerâmica obtida por FS é mostrada na Figura 4.9 (a), onde observa-se uma distribuição uniforme das partículas, com formato predominantemente esférico e com tamanho médio de grãos da ordem de 100 nm. Em relação ao pó de BT, verifica-se que houve um aumento do tamanho médio de grão ocasionado pela sinterização.

A superfície da cerâmica sinterizada por FS apresentou muita porosidade, como é mostrado na Figura 4.9 (b). Vale lembrar que não há estudos relativos ao uso desta técnica na sinterização de cerâmicas de BT. Desta forma, as condições utilizadas durante a sinterização provavelmente não são as ideais, o que resultou numa amostra com alta porosidade e, possivelmente, baixa densidade.



Fig. 4.9. Imagens de MEV de superfície da cerâmica de BT sinterizada por FS a 1050 °C durante 3 min. A cerâmica foi obtida a partir do pó de BT calcinada a 700 °C/10 h. (Barra (a): 500 nm e Barra (b): 2 μm)

A densidade relativa das cerâmicas de BT sinterizadas por SPS e FS foi analisada por meio do Princípio de Arquimedes. Para cada amostra foram realizadas três medidas de densidade e a média aritmética foi obtida a partir destas medidas. Assumindo uma densidade teórica de 6,02 g/cm<sup>3</sup>, a cerâmica fabricada via SPS apresentou uma densidade relativa de 97% e a amostra sinterizada por FS possuiu uma densidade relativa de 90%. Através destes resultados e com base nas Figuras 4.8 e 4.9, constata-se uma maior densificação da cerâmica preparada a partir da técnica de SPS em relação à de FS.

Em relação ao crescimento do tamanho médio de grãos de BT, a cerâmica obtida via SPS apresenta um crescimento maior dos grãos do que as de FS. A diferença observada nas imagens de MEV estão relacionadas à temperatura de sinterização (1150 °C, para SPS e 1050 °C, para FS) e ao tempo utilizado no processo, já que na técnica de SPS a cerâmica atinge o patamar de sinterização seguindo uma taxa de aquecimento (250 °C/min) e de resfriamento (100 °C/min), enquanto que na técnica de FS, conforme descrito no item 2.1.8, o aquecimento do material se dá em alguns poucos segundos e o resfriamento ocorre por meio de choque térmico ao ser colocado em contato com uma superfície à temperatura ambiente.

Li et al. [54], ao estudarem os efeitos da sinterização via SPS em nanopartículas de BT preparado por diferentes métodos (sol-gel, ácido oxálico, ácido cítrico e metanol), verificaram que o emprego de altas taxas de aquecimento durante o processo de sinterização faz com que o crescimento do tamanho de grãos seja reduzido. Ao sinterizarem a amostra com uma taxa de aquecimento a 50 °C/min o tamanho médio do grão era de 300 nm,

permanecendo constante até 250 °C/min, enquanto que a 450 °C/min o tamanho do grão era de 250 nm. Em relação ao patamar da temperatura de sinterização, os autores verificaram que quanto mais alto, maior é o crescimento de grãos. Quanto à densificação das amostras de BT estudadas, Li et al. [54] constataram que taxas menores de aquecimento aumentam a densidade da cerâmica (sendo que para taxas acima de 150 °C/min a densidade das amostras permaneceram constantes); por outro lado, baixas temperaturas de sinterização resultam em cerâmicas com baixa densidade (a densidade das cerâmicas permanece inalterada até um patamar de 1050 °C, a partir deste ponto começa a aumentar). Outra analise efetuada pelos autores se refere ao tempo que a amostra permanece na temperatura de sinterização, desta forma avaliaram que quanto maior o tempo na temperatura de sinterização, maior o crescimento de grãos e maior o grau de densificação das cerâmicas (sendo que de 1 a 3 min a densidade se mantém constante).

No mesmo sentido, Deng et al. [8], utilizando nanopartículas de BT sintetizadas pelo método de precipitação de oxálico modificado, avalia que, para um mesmo patamar de temperatura de sinterização via SPS e mesmo intervalo de tempo de tratamento, a taxa de aquecimento influencia tanto o tamanho de grãos quanto a densidade da cerâmica. Seus estudos mostraram que altas taxas de aquecimento proporcionam uma cerâmica com maior densidade, porém com elevado tamanho médio de grãos.

Apesar de empregar uma síntese diferente para obtenção do pó, o tamanho médio de grãos das cerâmicas de BT encontrados neste trabalho (~ 400 nm) são bastante superiores aos de Li et al. [54] (~ 100 nm). Esta diferença nos resultados se deve, provavelmente, aos parâmetros utilizados na sinterização por plasma. De acordo com Li et al. [54], as condições "ideais" para a sinterização de cerâmicas de BT por meio da técnica de SPS é a utilização de patamares de temperatura abaixo de 1100 °C, com um tempo de tratamento não superior a 2 minutos e com taxa de aquecimento acima de 250 °C/min. Tais condições permitem a obtenção de cerâmicas densas e com reduzido crescimento de grãos.

#### c) Medida de Histerese Ferroelétrica

Com o intuito de estudar as propriedades ferroelétricas da cerâmica de BT obtida por FS, foram realizadas medidas de histerese ferroelétrica. A Figura 4.10 mostra a polarização elétrica (*P*) dependente do campo elétrico (*E*) aplicado. Considerando-se os ciclos de histerese ferroelétrica, como se observa na figura abaixo, mesmo com a alta porosidade da cerâmica verificada na imagem de MEV (Figura 4.9 (b)), é evidente o comportamento ferroelétrico apresentado pelo material cerâmico de BT, tanto à temperatura de 15 K quanto para a temperatura ambiente. Os ciclos de histerese ferroelétrica mostrados na Figura 4.10 foram realizados utilizando uma frequência (f) de 15 Hz para as medidas à temperatura de 15 K, e de 30 Hz para as medidas à temperatura ambiente.

Por meio da Figura 4.10 é possível determinar a polarização de saturação ( $P_s$ ) e a polarização remanescente ( $P_r$ ) do material, que foi de 4,8 µC/cm<sup>2</sup> e 2,1 µC/cm<sup>2</sup>, respectivamente, para a medida a 15 K, e de 4,4 µC/cm<sup>2</sup> e de 1,5 µC/cm<sup>2</sup>, respectivamente, para a medida de histerese ferroelétrica realizada à temperatura ambiente. Já o campo coercitivo ( $E_c$ ), para a medida a 15 K foi de 13,8 kV/cm e para a histerese medida à temperatura ambiente foi de 12,2 kV/cm. Além disso, a cerâmica foi capaz de suportar altos campos elétricos aplicados (50 kV/cm). Os resultados aqui apresentados não são factíveis de comparação com a literatura devido à escassez de trabalhos com o uso desta técnica de sinterização.



**Fig. 4.10**: Curva de histerese ferroelétrica da cerâmica de BaTiO<sub>3</sub> sinterizada a 1050 °C/3 min pela técnica de FS.

Medidas de histerese ferroelétrica também foram efetuadas para a cerâmica de BT sinterizada por meio da sinterização por plasma, conformadas em formato retangular de 3,80 x 2,45 mm e com espessura de 0,75 mm. Porém, devido à alta condutividade da amostra, não foi possível obter uma curva de histerese satisfatória. Assim, é necessário repetir os processos experimentais e realizar novos estudos a fim de avaliar os processos condutividade do material.

#### **4.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Agora serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio da técnica de moagem de alta energia. Da mesma forma como para o Método de Pechini, os resultados serão mostrados em duas partes: análise do pó de BT e caracterização de cerâmicas de BT. As cerâmicas aqui apresentadas foram obtidas utilizando a técnica de Sinterização por plasma e Sinterização rápida.

# 4.2.1 Análise do pó de BT a) Análise por DRX

Na Figura 4.11 são mostrados os resultados das medidas de DRX realizadas para diferentes temperaturas de calcinação. O padrão de DRX apresentado, típico para o BaTiO<sub>3</sub>, foi obtido a fim de avaliar a formação de fase e a estrutura cristalina do material para as temperaturas de 900, 1000, 1050 e 1100 °C durante 1 h de calcinação. Conforme se observa nesta figura não há distinção clara quanto à largura e à intensidade das raias de difração entre os difratogramas das distintas temperaturas de calcinação, indicando que as temperaturas analisadas são insuficientes para provocarem um crescimento de grãos considerável (resultados similares aos encontrados por Kong et al. [72]).



**Fig. 4.11**. Difratograma de raios X para o pó de BT calcinado a diferentes temperaturas. Padrão de DRX (20° a 60°, 2θ) para temperaturas a partir de 900 °C/1 h (**a**). Detalhe do pico de difração entre os ângulos 44,5° e 46,0° mostrando a abertura do pico característico da fase tetragonal para o BT (**b**).

A calcinação a 900 °C/1 h da mistura de BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (numa razão molar de 1:1), após moagem a 400 rpm durante 1 h, conforme se verifica na Figura 4.11 (a), foi insuficiente para a obtenção de um composto monofásico e com simetria tetragonal para o BT. Nessa temperatura é possível verificar a presença de BaCO<sub>3</sub> residual. No entanto, ao calcinar o material a temperaturas superiores a 1000 °C, à medida que o pico padrão começa a se separar em torno de 45° (Figura 4.11 (b)), observa-se um indício da presença da fase tetragonal para o composto. A obtenção de um material monofásico e com completa simetria tetragonal (grupo espacial *P4mm* – JCPDS 074-2491) foi alcançada ao proporcionar à amostra uma calcinação a 1100 °C durante 1 h, como requer os processos de reação em estado sólido convencional [21].

Os resultados de DRX apresentados na Figura 4.11 são comparáveis e/ou melhorados em relação aos obtidos por Kong et al. [72], em que, utilizando moagem de alta energia, avalia a formação de fase do BT variando a temperatura de calcinação de 900 a 1150 °C durante 2 horas de tratamento, os autores obtém um composto de BT com simetria cúbica a uma temperatura de calcinação de 1000 °C/2 h e um indicativo de uma estrutura tetragonal a 1050 °C/2 h. Porém, para suas amostras, a fase tetragonal está bem definida, a partir de difratogramas de raios X, apenas quando o pó é calcinado a 1150 °C/2 h. Estes resultados, quando comparados aos obtidos neste trabalho, sugerem que o tempo de calcinação não é fator determinante para a obtenção de uma fase tetragonal para o pó de BT.

Após o estudo da obtenção da fase tetragonal para o BT, o pó calcinado a 1100°C durante 1 h foi remoído por 1, 6, 12 e 24 h, seguindo os mesmos critérios de moagem da amostra padrão (velocidade de 400 rpm, intervalos de 20 min a cada 1 h de moagem e razão massa pó : massa bola de 1:3). Os resultados são apresentados na Figura 4.12 (a) de tal forma que é possível visualizar a evolução do difratograma de raios X para os diferentes tempos de moagem e comparar com o DRX da amostra padrão (1100 °C/1 h).



Fig. 4.12. Difratograma de raios X para o pó de BT calcinado a 1100 °C/1 h e remoídos por 1, 6, 12 e 24 h (a). Detalhe do pico de difração entre os ângulos 44° e 46,5° (2θ) para a amostra padrão e remoída durante tempos diferentes de moagem (b).

Na Figura 4.12 (b) é dado destaque aos picos característicos mostrando a tetragonalidade para o BT entre os ângulos 44,0° a 46,5°, já que a combinação de tais picos (002) e (200) sugerem uma estrutura tetragonal [2,65]. Pela figura verifica-se que 1 h de moagem praticamente não foi suficiente para alterar o padrão de DRX observado. Porém, a partir de 6 h de moagem é possível notar algumas alterações na característica do pico: sem separação clara e aumento na largura das raias de difração. Após 24 h de moagem percebe-se um grande alargamento no pico de difração e já não é mais possível verificar separação no pico observado, mas, ainda assim, há indícios de estrutura tetragonal do material. Assim, todos os difratogramas mostrados na Figura 4.12 apresentaram estrutura perovskita tetragonal. Por meio desta figura constata-se ainda que, à medida que o tempo de moagem aumenta, os picos tornam-se mais largos, o que indica uma redução do tamanho do cristalito [9,73]. Além do mais, os picos de separação da estrutura tetragonal, mostrados em detalhe na Figura 4.12 (b), tornam-se mais evidentes para grãos com escalas micrométricas [8].



**Fig. 4.13**. Variação do tamanho médio de cristalito como uma função do tempo de moagem. Cálculos efetuados pela equação de Scherrer a partir do pico de maior intensidade, em torno de 32° 2θ.

O tamanho médio do cristalito<sup>4</sup>, calculado a partir da equação de Scherrer e dos difratogramas da Figura 4.12 (a), é mostrado na Figura 4.13 como uma função do tempo de moagem. Como apresentado na Figura 4.13 o tamanho médio do cristalito decai gradualmente à medida que aumenta o tempo de moagem, variando de 63 nm para o pó padrão moído a 400

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Na literatura não há, de maneira clara, uma distinção conceitual entre cristalito e partícula. No entanto, acredita-se que a partícula seja formada por cristalitos.

rpm/1 h e calcinado a 1100 °C/1 h, a 20 nm para o pó remoído a 400 rpm/24 h. Portanto, notase que o tratamento prolongado com moagem de alta energia indica que tal processo afeta o tamanho das partículas [9].

Conforme se observa na curva do gráfico acima, há um indício de que deve haver um limite para a redução do tamanho médio das partículas e que, após certo intervalo de moagem, o tamanho médio das partículas começa a aumentar. Tais resultados são apresentados por Nath et al.[11] em que verifica que após 25 h de moagem o tamanho médio de partículas<sup>5</sup> começa a aumentar, passando de 16 nm a 25 h para 38 nm a 40 h de moagem, isto, segundo ele, se deve aos processos complexo que envolvem energia de superfície e *microstrains* das partículas. Por outro lado, os autores observaram que o menor tamanho médio de partículas se dá submetendo o material a uma moagem com velocidade de 400 rpm, obtendo partículas com tamanho médio de 18 nm, tamanho de saturação. Contrariando tais resultados, Kim et al. [73], verificaram que o tamanho médio das partículas são submetidas a 48 h de moagem.

#### b) Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas dos precursores usados na mistura para a posterior obtenção do BT, foram efetuadas medidas de MEV. As imagens obtidas estão mostradas na Figura 4.13. A Figura 4.14 (a) mostra aglomerados de partículas de BaCO<sub>3</sub> com tamanhos variados, nesta imagem é possível identificar partículas de 250 nm até pouco maiores que 1  $\mu$ m. Além disso, tais partículas possuem formato alongado. Já a Figura 4.14 (b) apresenta partículas com formato completamente diferentes, pois, apesar de bem aglomeradas, as partículas de TiO<sub>2</sub> possuem um formato aproximadamente esférico e tamanho homogêneo, menores que 200 nm.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> O autor emprega o termo "partícula" ao tratar do resultado obtido para o tamanho médio de cristalito, calculado a partir da equação de Scherrer.



**Fig. 4.14**. Imagens de MEV dos precursores usados na moagem para a obtenção do BT. BaCO<sub>3</sub> (**a**) e TiO<sub>2</sub> (**b**) (Barra: 500 nm).

O tamanho da partícula e a morfologia do pó de BT obtido a partir de diferentes tempos de moagem foram avaliados por MEV. A Figura 4.15 (a) mostra a imagem do pó de BT obtido por meio da calcinação a 1100 °C/1 h, chamado por ora de padrão. As imagens posteriores, 4.15 (b)-(e), respectivamente, mostram os pós de BT remoídos por 1, 6, 12 e 24 h. Como se observa nessas imagens, o nanopó de BT é formado por partículas aglomeradas e aproximadamente esféricas. O elevado grau de aglomeração advém do uso da síntese em estado sólido, que exige altas temperaturas de calcinação [44].

As imagens da Figura 4.15, de acordo com o tempo de moagem, permitem observar uma diminuição gradual do tamanho de partícula. Fato também avaliado por meio do cálculo do tamanho de cristalito mostrado na Figura 4.13. Para a amostra moída durante 24 h, o pó de BT possui um tamanho de partículas, observado nas imagens de MEV, entre 50 a 100 nm. Kim et al. [73], ao estudar os efeitos da moagem em grãos de BaTiO<sub>3</sub>, obtiveram, para as nanopartículas de BT moídas por 24 h, um tamanho de grãos da ordem de 300 nm. Desta forma, os resultados apresentados neste trabalho mostram grãos bem menores do que os apresentados na literatura.



Fig. 4.15. Imagens de MEV de nanopartículas de BT da amostra calcinada a 1100 °C por 1 h. Pó padrão (a), remoído por 1 h (b), 6 h (c), 12 h (d) e 24 h (e). (Barra: 500 nm).

#### c) Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de TEM mostradas nas Figuras 4.16 (a) e 4.16 (b), apesar da difícil visualização, mostram aglomerados de nanopartículas de BT menores que 20 nm. Este resultado está de acordo com o gráfico da Figura 4.13 que mostra o tamanho médio de cristalito por tempo de moagem.



**Fig. 4.16**. Imagens de MET de nanopartículas de BT calcinadas a 1100 °C/1 h e remoídas durante 24 h (Barra: 10 e 20 nm, respectivamente).

## 4.2.2 Caracterização de cerâmicas de BT a) Análise por DRX

O pó calcinado a 1100 °C/1 h e remoído durante 24 h a 400 rpm foi utilizado para a preparação de cerâmicas na forma de discos, com diâmetros de 10 mm e espessuras de 1 mm. As cerâmicas foram obtidas por meio de duas técnicas: SPS e FS. Ambas já foram discutidas anteriormente.

Para o BT sinterizado por meio da técnica de SPS, as condições foram as seguintes: aquecimento a uma taxa constante de 375 °C/min e resfriamento a uma taxa constante de 50 °C/min; o patamar de temperatura de sinterização foi de 1150 °C durante 3 min.

Na Figura 4.17 é mostrado o difratograma de DRX da cerâmica obtida por SPS. Como critério de comparação, na mesma imagem estão apresentados os difratogramas do pó calcinado a 1100 °C/1 h e o do pó remoído durante 24 h. Como se observa, o difratograma da cerâmica via SPS apresentado é típico para o BT. Este padrão permite identificar, através do banco de dados cristalográficos (JCPDS 074-2491), uma fase com simetria tetragonal e sem a presença da fase residual de BaCO<sub>3</sub>. Além disso, a Figura 4.17 mostra, em detalhe, o padrão de DRX entre os ângulos de 44° e 46,5°. Neste detalhe pode-se observar que o pico que mostra a tetragonalidade é similar ao obtido do pó apenas calcinado, já que, ao remoê-lo durante 24 h este pico diminui consideravelmente sua intensidade. Apesar de identificar um possível aumento na tetragonalidade na cerâmica via SPS, observa-se também um estreitamento dos picos de difração característicos do BT, o que indica um aumento do tamanho do cristalito e consequentemente aumento do tamanho de grãos durante o processo de sinterização [9].



Fig. 4.17. Padrão de difração de raios X de BaTiO<sub>3</sub> do pó calcinado a 1100 °C/1 h, do pó remoído durante 24 h e da cerâmica obtida por SPS. Em detalhe é apresentado o pico que mostra a tetragonalidade entre os ângulos 44° e 46.5°.



**Fig. 4.18**. Padrão de difração de raios X, refinado pelo método de Rietveld, para a cerâmica de BT sinterizada a 1150 °C/3 min via SPS.

**Tab. 4.2**. Comparação entre as características estruturais encontradas na ficha cristalográfica e as verificadas neste trabalho (cerâmica de BT sinterizada a 1150 °C/3 min via SPS).

Parâmetros	Venevtsev et al. (1961) [74] Cerâmica via Si	
a = b (Å)	3,9924	3,9953(5)
<i>c</i> (Å)	4,0309	4,0243(6)
R <sub>wp</sub> (%)		19,6
R <sub>exp</sub> (%)		3,7
$\chi^2$		28
Tetragonalidade $(c/a)$	1,0096	1,0073(2)
Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	64,25	64,24

A partir do difratograma obtido para a cerâmica sinterizada a 1150 °C/3 min via SPS, foi realizado o refinamento estrutural pelo método Rietveld, utilizando o grupo espacial *P4mm*, no qual foi possível construir um gráfico que sobrepõe a curva teórica aos dados experimentais (Fig. 4.18). Os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento estão mostrados na Tabela 4.2, bem como os dados comparativos da ficha cristalográfica.

Na Tabela 4.2 observa-se que os valores encontrados (a = b = 3,9953(5) Å e c = 4,0243(6) Å) evidenciam a simetria tetragonal da cerâmica. Estes valores são também próximos aos obtidos por Mangalam et al. [5] (a = b = 3,9968(1) Å e c = 4,0298(1) Å). Notase ainda que o índice  $R_{wp}$  possui alto valor comparado ao  $R_{exp}$  e que o  $\chi$  é de 5,3. Da mesma forma como anteriormente citado, tal discrepância pode estar relacionado com os parâmetros utilizados na análise de DRX. Porém, conforme Figura 4.18, a curva calculada a partir do Fullprof se aproxima dos dados experimentais, o que pode ser observado por meio do erro (linha azul). Isso mostra um bom refinamento estrutural.

A técnica de FS também foi empregada para a obtenção de cerâmicas de BT (Fig. 4.19). Da mesma forma como já relatado anteriormente, a cerâmica foi obtida a partir do pó remoído por 24 h. Com o uso da técnica de FS, a cerâmica foi sinterizada durante 3 min a uma temperatura de 1050° C. Da mesma forma que anteriormente citado, tais parâmetros podem não ser os mais indicados para esta técnica de sinterização. A Figura 4.19 mostra o difratograma obtido para esta cerâmica. De acordo com os dados do JCPDS (079-2264), o material possui uma fase tetragonal. Enquanto que, no detalhe, estão apresentados os picos padrões do BaTiO<sub>3</sub> entre os ângulos de 43,5° e 47°, permitindo observar os picos que indicam a simetria tetragonal para este material.



**Fig. 4.19.** Difratograma do pó (1100 °C/1 h e remoído por 24 h) e a cerâmica sinterizada via FS. No detalhe é mostrado a separação dos picos indicando a tetragonalidade da cerâmica de BT via FS.

Em relação ao pó de BT, conforme se observa no detalhe da Figura 4.19, o difratograma da cerâmica apresenta certo estreitamento na largura dos picos de difração indicando que, durante o processo de sinterização, houve crescimento no tamanho dos grãos de BT [9].

#### b) Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura da cerâmica sinterizada a 1150 °C/3 min via SPS foi avaliada por meio de MEV, conforme Figura 4.20. Na Figura 4.20 (a) é mostrada a micrografia de fratura cerâmica, enquanto que na Figura 4.20 (b) é apresentada a micrografia da superfície polida da cerâmica de BT.



**Fig. 4.20.** Imagens de MEV das cerâmicas obtidas via sinterização por SPS. Cerâmicas sinterizadas a 1150 °C/3 min (50 MPa), (**a**) imagens de fratura e (**b**) imagens da superfície (Barra: 1 μm).

Como é possível observar na Figura 4.20 (b) a superfície polida da cerâmica apresentou pouca porosidade com um tamanho médio de grãos da ordem de 150 nm, atestando assim a alta densificação do material que, para as medidas de densidade por meio do Método de Arquimedes, foi de 98 %. Da mesma maneira, avaliando a superfície de fratura mostrada na Figura 4.20 (a) verifica-se que o tamanho médio dos grãos da cerâmica nanoestruturada é da ordem de 500 nm, semelhante aos valores encontrados na literatura [38,75]. Além disso, devido a alta densificação, observa-se que a imagem de fratura da cerâmica é majoritariamente transgranular.



**Fig. 4.21.** Imagens de MEV de superfície da cerâmica de BT obtida via técnica de sinterização por FS. A temperatura de sinterização foi de 1050 °C/3 min (Barra: 2 μm e 500 nm).

As micrografias de MEV de superfície da cerâmica de BT sinterizada via FS são mostradas nas Figuras 4.21 (a) e (b). Conforme pode ser observado, a cerâmica apresenta grãos aproximadamente esféricos e com tamanho médio de grãos menor que 300 nm. No entanto, devido ao elevado número de poros visualizados na superfície da amostra da Figura 4.21 (b) constata-se a baixa densificação da cerâmica sinterizada via FS.

#### c) Medida de Histerese Ferroelétrica

As propriedades ferroelétricas da cerâmica obtida via SPS, mostrada na Figura 4.20 (b), foram avaliadas a partir de medidas de  $P \ge E$ , viabilizadas por um circuito Sawyer-Tower. Para essa medida à cerâmica, ajustada em um formato retangular de 3,35 x 2,40 mm e com espessura de 1 mm, foi depositado, a vácuo, eletrodos de ouro. A curva de histerese ferroelétrica característica do BT, obtida à temperatura ambiente e com uma frequência de 5 Hz, é mostrada na Figura 4.22.

Esta curva apresenta elevado valor para a polarização de saturação ( $P_s$ ), cujo valor, bem como os valores da polarização remanescente ( $P_r$ ) e do campo coercitivo ( $E_c$ ), está mostrado na Tabela 4.3. Como se observa, a polarização remanescente obtida para a cerâmica apresentada neste trabalho possui valor próximo aos de filmes finos de BT e a polarização de saturação é próxima aos valores obtidos por Sharma et al. [76]. Além disso, tais resultados são superiores àqueles obtidos com o uso da mesma técnica de sinterização (SPS). Outro fator bastante interessante para esta amostra, mostrado apenas na Figura 4.22, o que indica sua elevada resistividade elétrica [77], foi o alto campo elétrico suportado pela cerâmica (50 kV/cm).



Fig. 4.22: Curva de histerese ferroelétrica da cerâmica de BT sinterizada a 1150 °C/3 min pela técnica de SPS, obtida à temperatura ambiente.

Amostra	$P_r(\mu C/cm^2)$	$P_S(\mu C/cm^2)$	$E_c (\mathrm{kV/cm^1})$	Referência
Cerâmica BT (moagem) <sup>6</sup>	3,7	20,0	3,0	Este trabalho
Cerâmica BT (mecanosíntese) <sup>7</sup>	1,8	~ 4,0	0,5	[53]
Cerâmica BT (mecanosíntese) <sup>8</sup>	4,9	~ 8,0	0,8	[53]
$BaTi_{0,87}Sn_{0,13}O_3$ (co-precipitação) <sup>9</sup>	-	13,07	12,3	[75]
Cerâmica BT (Sol-gel) <sup>10</sup>	12,6	19,0	-	[76]
Filme BT (Sol-gel)	3,2	14,0	-	[76]

Tab. 4.3. Propriedades ferroelétricas da amostra de BT obtida neste trabalho via SPS em comparação com os trabalhos encontrados na literatura.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Sinterização por SPS, parâmetros: 50 MPa, taxa de aquecimento de 100 °C/min, sinterização a 1150 °C/3 min.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Sinterização por SPS, parâmetros: 50 MPa, sinterização a 1100 °C/3 min.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Sinterização por SPS, parâmetros: 100 MPa, sinterização a 1300 °C/3 min.

 <sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Sinterização por SPS, parâmetros: 95 MPa, taxa de aquecimento de 100 °C/min, sinterização a 1200 °C/10 min.
 <sup>10</sup> Sinterização convencional, parâmetros: sinterização a 1300 °C/2 h.

#### d) Medidas Dielétricas

Medidas de permissividade elétrica e da tangente de perda em função da temperatura e da frequência foram realizadas na amostra de BT sinterizada via SPS (1150 °C durante 3 min). Para esta medida, assim como para a caracterização ferroelétrica citada anteriormente, à amostra, com formato retangular, foi depositado eletrodos de ouro tornando-a como um capacitor. As medidas de permissividade real e imaginária foram efetuadas com o auxilio de um analisador de impedância (Agilent E4980A *Precision LCR Meter*), um criostato, sistema de refrigeração, controlador de temperatura (LakeShore 331 *Temperature Controller*) e um computador utilizado para aquisição dos dados.

A técnica que permite realizar tais medidas consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico (neste caso, utilizou-se uma tensão alternada com frequência variável) observando a resposta do material. A partir dos dados coletados pelo computador, que integra todos os equipamentos, é possível encontrar os valores da permissividade elétrica real ( $\varepsilon'$ ) e imaginária ( $\varepsilon''$ ) da amostra e construir um gráfico em função das temperaturas medidas. Além disso, a partir dos valores de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ , é possível encontrar a tangente de perda ( $tan\delta$ ).

$$tan\delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \tag{4.1}$$

onde,  $\delta$  é o ângulo de perda.

A tangente de perda, também denominada perda dielétrica ou fator de dissipação, se refere à absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado. Todos os mecanismos de polarização são dependentes da frequência e do tempo mínimo de reorientação dos dipolos elétricos devido à inversão no sentido do campo elétrico aplicado (o inverso do tempo mínimo de reorientação é chamado de frequência de relaxação) [30]. Um material dielétrico levará certo intervalo de tempo para responder aos estímulos oriundos do campo elétrico aplicado. Essa defasagem temporal entre o campo elétrico e a polarização do material provoca uma diferença de fase na corrente induzida no dielétrico, definida em termos do ângulo  $\delta$ . Assim, a tangente de perda indica uma "perda" de energia ao tempo necessário para a polarização do material [30].

Na Figura 4.23 é mostrada a medida da permissividade dielétrica real e imaginária da cerâmica de BT sinterizada por SPS e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 100 Hz a 300 kHz e de 250 a 400 K, respectivamente.

Podemos observar na Figura 4.23, por meio da dependência com a frequência aplicada, uma resposta de relaxação típica de materiais com comportamento ferroelétrico. Este comportamento, apesar da necessidade de estudos mais aprofundados do comportamento dielétrico de cerâmicas nanoestruturadas de BT, pode ser atribuído a fatores extrínsecos, tais como a deficiência de oxigênio [78], o efeito de Maxwell-Wagner-Sillars [79] ou a relaxação relacionada ao contorno do grão e não exclusivamente à dinâmica de domínios, como no caso de um material relaxor [80].



**Fig. 4.23**. Permissividade dielétrica real e imaginária como função da frequência e da temperatura da cerâmica de BT obtida por SPS.

Observando os resultados obtidos para as medidas dielétricas, nota-se que houve uma redução significativa da temperatura da constante dielétrica máxima ( $T_m = 335$  K a 100 Hz), atribuído, possivelmente, à pequena distribuição do tamanho médio de grãos da cerâmica de BT (Figura 4.20). Entretanto, são necessários mais estudos no futuro para evidenciar esta hipótese. Além disso, verificam-se valores para a permissividade dielétrica em torno de 3000

em 300 K e a 100 Hz, muito superiores ao obtido por Aldica et al. [75], com uma tangente de perda inferior a 5 % para as temperaturas e frequências exploradas neste trabalho (Figura 4.24 (b)). Levando-se em consideração que o tamanho médio de grão, tanto do pó quanto da cerâmica de BT, situa-se abaixo de 1  $\mu$ m, a alta constante dielétrica e a pequena tangente de perda à temperatura ambiente, pode-se sugerir que estas amostras possuem potencial para aplicações em condensadores multicamadas baseados em BaTiO<sub>3</sub>.



Fig. 4.24. Medidas dielétricas da Cerâmica obtida por SPS. (a) Permissividade dielétrica como função da frequência e da temperatura. (b) Tangente de perda em função da temperatura.

As anomalias dielétricas identificadas na Figura 4.24 (a) estão, geralmente, associadas às transições estruturais do BT [80]. Desta forma, a primeira, ocorrendo em torno de 220 K, pode estar associada a uma transição romboédrica/ortorrômbica para uma fase tetragonal

identificada, a partir da análise de DRX, pertencente ao grupo espacial *P4/mmm*. A segunda anomalia identificada, em torno de 330 K, deve estar associada, provavelmente, a uma transição de grupo espacial: tetragonal *P4/mmm* para *P4mm*, sendo que este último grupo geralmente é relatado para monocristais de BT [21]. Enquanto que a terceira anomalia, observada em torno de 430 K, pode corresponder a uma transição de fase tetragonal para cúbica. É possível dizer que os efeitos do tamanho dos grãos são os responsáveis pela elevação do valor da temperatura de transição de fase, tetragonal para cúbica, já que esta mudança é maior que a relatada por Kinoshita e Yamaji [81], por exemplo. Este aumento da temperatura de transição de fase pode também ter relação com os *strains* nos grãos como resultado das condições extremas empregadas para o processamento das amostras de BT. Conforme citado por Arlt et al. [82], a existência de *strains* faz com que a temperatura de transições de fase do BT, romboédrica para ortorrômbica e ortorrômbica para tetragonal, aumente. Além disso, de acordo com Forsbergh [83] a aplicação da temperatura de Curie, uma vez que o *strain* da rede é aumentado impedindo que a amostra torne-se cúbica. No mesmo sentido, a moagem de alta energia é uma técnica de *síntese* de pó conhecida por

mesmo sentido, a moagem de alta energia é uma técnica de síntese de pó conhecida por produzir *strain* nos materiais. Além disso, a técnica SPS, por causa do curto intervalo de tempo de sinterização, não proporciona um alívio de *strain* [75]. Assim, devido ao processo de remoagem do pó de BT e ao uso de sinterização via SPS, as cerâmicas obtidas neste trabalho tendem a possuir bastante *strain*, mesmo com a oxidação a 800 °C/2 h.

Os espectros da tangente de perda (Fig. 4.24 (b)) é composto por dois picos bem definidos e uma diminuição abrupta, relacionados com as anomalias dielétricas ocorrendo em torno de 220 K, 330 K e 430 K, respectivamente. A mudança em direção a picos de temperaturas mais elevadas e a redução de valores de máximo com o aumento de frequência, exibe um comportamento de um material do tipo relaxor. Vale a pena citar que nenhum pico de condutividade elétrica foi verificado nesta figura. Além disso, apesar de que os valores da permissividade são altamente dependentes da temperatura, o comportamento observado na imagem em detalhe na Figura 4.25 (a) é o mesmo para todas as temperaturas avaliadas.



Fig. 4.25. Permissividade elétrica como função da frequência (a) e da tangente de perda como função da frequência (b).

A tangente de perda (Fig. 4.25 (b)) apresenta frequência alta e comportamento dependente da temperatura. Em baixas temperaturas o espectro é composto por três picos intercalados. Como esperado, esses picos mudam para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura, uma vez que o aumento da temperatura reduz o tempo de relaxação dos processos de relaxação dielétrica. Como é possível notar, as formas dos picos são também muito dependentes da temperatura.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Apesar da dificuldade relatada por alguns autores na obtenção de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>, neste trabalho foi possível processar, utilizando duas rotas de síntese distintas: moagem de alta energia e método dos precursores poliméricos, nanopartículas com tamanho médio de cristalitos da ordem de 30-50 nm. Em associação à síntese do pó foram obtidas cerâmicas nanoestruturadas com tamanho médio de grãos menores que 500 nm, tanto para o material sinterizado por Sinterização rápida quanto para aqueles sinterizados via Sinterização por plasma. O pequeno tamanho dos cristalitos, calculados pela equação de Scherrer, a partir dos difratogramas de raios X, foi verificado por meio de MEV e MET.

As cerâmicas sinterizadas por SPS mostraram-se bem densificadas. A cerâmica obtida a partir do pó processado por moagem de alta energia, apresentou densidade relativa de 98 %. Enquanto que a cerâmica obtida a partir do pó produzido pelo método dos precursores poliméricos, apresentou um valor de densidade relativa de 97 %. Já as cerâmicas sinterizadas por FS, devido ao patamar de temperatura utilizado no processo, apresentaram valores de densidade relativa menor, 90 %.

As caracterizações ferroelétricas efetuadas na cerâmica sinterizada por Spark Plasma (a partir do pó via moagem de alta energia) e por Sinterização rápida (a partir do pó via método dos precursores poliméricos) apresentaram resultados muito próximos àqueles encontrados para monocristais, suportando alto campo elétrico aplicado (50 kV). Em relação à polarização de saturação e a polarização remanescente, a cerâmica via SPS apresentou valores de 20,0  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> e 3,7  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, respectivamente; enquanto que a cerâmica sinterizada via FS apresentou valores de 4,4  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> e 1,5  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Sendo que em ambas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Estes valores são similares aos encontrados na literatura e, em alguns casos, melhores do que os reportados.

As investigações das propriedades dielétricas para a cerâmica nanoestruturada de BT via SPS revelaram um alto valor da resposta dielétrica (3000) e baixa tangente de perda (~5%) à temperatura ambiente. O que permite considerar que estes materiais podem ser utilizados para miniaturização de dispositivos eletrônicos a fim de comporem uma nova geração de capacitores cerâmicos multicamadas com alta eficiência.

As técnicas utilizadas neste trabalho permitiram que as cerâmicas fossem sinterizadas com temperaturas elevadas e durante curtos intervalos de tempo, quando comparadas com os métodos convencionais. Desta forma, com o intuito de obter materiais com escalas nanométricas foi necessário associar processos de síntese e processos de sinterização adequados como os realizados neste trabalho. No entanto, apesar dos resultados aqui obtidos serem de bastante importância por apresentar a eficiência da técnica de SPS na compactação de cerâmicas com alta densidade e reduzido crescimento de grãos, infelizmente, devido à natureza condutiva das cerâmicas obtidas, não se pôde avaliar de maneira comparativa as propriedades elétricas das cerâmicas nanoestruturadas processadas a partir das duas sínteses de pós empregadas (método dos precursores poliméricos e moagem de alta energia). Além disso, não foi possível estabelecer comparações possíveis em relação às duas técnicas empregadas para a sinterização do BT (FS e SPS). Assim, são necessários estudos posteriores que dêem continuidade a estas comparações no intuito de verificar as razões da condutividade na cerâmica de BT obtida a partir da síntese dos precursores poliméricos, o tempo ideal de sinterização via FS e efetuar novas medidas de caracterizações ferróicas.

## **PUBLICAÇÕES**

A seguir estão listados todos os trabalhos publicados e apresentados decorrentes dos resultados obtidos durante a realização do mestrado.

**1.** ALVES, M.F.S.; GOTARDO, R.A.M.; CÓTICA, L.F.; SANTOS, I.A.; NASCIMENTO, W.J.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A. High density nanostructured BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained under extreme conditions. *Scripta Materialia*, 66 (2012) 1053-1056.

**2.** SILVEIRA, L.G.D.; ALVES, M.F.S.; CÓTICA, L.F.; SANTOS, I.A.; GOTARDO, R.A.M.; NASCIMENTO, W.J.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A. Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2012. (Artigo submetido).

**3.** ALVES, M. F. S. ; DIAS, G. S. ; FREITAS, V. F. ; GOTARDO, R. A. M. ; SANTOS, I. A. ; COTICA, L. F. Ferroic Properties Of Batio<sub>3</sub> Nanoparticles. In: MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY, 2011, Pittsburgh, USA. *Anais*... Pittsburgh, USA: MS&T'11, 2011.

**4.** ALVES, M.F.S., BONADIO, T.G.M., SANTOS, G. M., SANTOS, V. F., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by the Pechini method: synthesis and characterization. In: ENCONTRO DE FÍSICA 2011, Foz do Iguaçu. *Anais*... Foz do Iguaçu, ENFMC, 2011.

**5.** ALVES, M.F.S., GOTARDO, R. A. M., DIAS, G. S., SANTOS, G. M., SANTOS, I. A., GARCIA, D., EIRAS, J. A., COTICA, L. F. Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Nanopowders. In: INTERNATIONAL WOKSHOP ON ADVANCES IN MULTIFUNCTIONAL, MULTIFERROIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS, 2011. Rio de Janeiro. *Anais*... Rio de Janeiro, IWA3M, 2011.

**6.** ALVES, M.F.S., GOTARDO, R. A. M., DIAS, G. S., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. Synthesis, structural and microstructural Investigations of BaTiO3 powders prepared by high energy ball-milling. In: ENCONTRO DE FÍSICA 2011, Foz do Iguaçu. *Anais*... Foz do Iguaçu, ENFMC, 2011.

## REFERÊNCIAS

[1] NANNI, P.; VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, V. *Synthesis of dielectric ceramic materials. In*: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications. Volume 1. San Diego, CA: Academic Press, 1999. 429–455.

[2] LEE, E.J.H. et al. Preparation and properties of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films produced by the polymeric precursor method. *Journal of Materials Science Letters*, 19 (2000) 1457-1459.

[3] RAMAJO, L. et al. Heating rate and temperature effects on the BaTiO3 formation by termal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process. *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 110-114.

[4] JHA, A.J.; PRASAD, K. Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: Biosynthesis and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75 (2010) 330-334.

[5] MANGALAM, R.V.K. et al. Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 149 (2009) 1-5.

[6] BRITO, S.L.M.; GOUVÊA, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> preparado pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica*, 56 (2010) 228-236.

[7] LEE, B.I.; QI, L.; COPELAND, T. Nanoparticles for materials design: present & future. *Journal of Ceramic Processing Research*, 6 (1) (2005) 31-40.

[8] DENG, X. et al. Phase Transitions in Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of American Ceramic Society*, 89 (3) (2006) 1059–1064.

[9] CHAISAN, W.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S. Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of barium titanate nanopowders. *Ceramics International*, 35 (2009), 173-176.

[10] BUSCAGLIA, M.T. et al. Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Nanotechnology*, 15 (2004) 1113–1117.

[11] NATH, A. K.; JITEN, C.; SINGH, C. Influence of ball milling parameters on the particle size of barium titanate nanocrystalline powders. *Physica B* 405 (2010) 410-434.

[12] UCHINO, K.; SADANAGA, E.; HIROSE, T. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989) 1555-1558.

[13] MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$  em escala nanométrica. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Interunidades em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[14] FELIX, A.A. *Estudo de estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos*. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2009.

[15] SANTOS, V.B. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição  $Bi_4Ti_3O_{12}$  contendo Lantânio e Érbio. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

[16] PEDREIRA, A.M. *Estudo estrutural e eletro-óptico da fase B2 de materiais com moléculas banana*. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[17] NAHIME, B.O. Síntese e caracterização estrutural de filmes finos  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Interunidades em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[18] NEVES, P.P. *Caracterização estrutural de cerâmicas*  $Pb_{1-x}La_XTiO_3 e Pb_{1-x}Ba_XZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$  por espectroscopia de absorção e difração de raios X. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[19] GUARANY, C.A. Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância. Tese (Doutorado em ciências dos materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2009.

[20] UCHINO, K. Ferroelectric Devices. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000.

[21] JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press Inc. Ltd., 1971.

[22] GUERRA, J.S. *Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[23] KITTEL, C. Introducción a la Física del estado sólido. Madrid: Nuevas Gráficas, 1965.

[24] PÃES, C. *Transições de fases estruturais do sistema PZT por espectroscopia no infravermelho*. In: SANTOS, V.B. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> contendo Lantânio e Érbio. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

[25] FALCÃO, E.A. Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da temperatura e do campo elétrico externo. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

[26] FAVARIM, H.G. *Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição*  $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-X}Zr_XO_3$  (R=Ca, Sr). Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

[27] FERROELETRICOS.COM. Disponível em <a href="http://ferroeletricos.com/">http://ferroeletricos.com/</a>. Acesso em: 05 dez. 2010.

[28] MARTIRENA, H.T.; BURFOOT, J.C. *Journal Physics*, 7 (1974) 3182. In: MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Pb<sub>1-X</sub>La<sub>X</sub>TiO<sub>3</sub> em

escala nanométrica. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Interunidades em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[29] BERGER, S. *Transactions Indian Institute of Metals*, 58 (6) (2005) 1141. In: MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição  $Pb_{1-X}La_XTiO_3$  em escala nanométrica. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Interunidades em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[30] CALLISTER Jr., Willian D. *Ciência e Engenharia de Materiais*: Uma introdução. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

[31] FUENTES, S. et al. Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in oxygen atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 568–572.

[32] IANCULESCU, A. et al. Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by soft chemistry routes. *Journal Electroceramics* 24 (2010) 46–50.

[33] CIOFANI, G. et al. Preparation of stable dispersion of barium titanate nanoparticles: Potential applications in biomedicine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 76 (2010) 535–543.

[34] VINOTHINI, V.; PARAMANAND SINGH; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. *Ceramics international*, 32 (2006) 99-103.

[35] SAMPAIO, D. V. et al. Síntese de BaTiO<sub>3</sub> e Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> pelo método sol-gel proteico. *Scientia Plena*, 5 (11) (2009) 1-6.

[36] PARK, J. et al. Synthesis, Structure and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 49 (2006) S680-S683.

[37] CHO, W. Structural evolution and characterization of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from polymeric precursor. *Journal Physics Chemistry Solids*, 59 (5) (1998) 659-666.

[38] BUSCAGLIA, V. et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 2889–2898.

[39] HUNGRÍA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials. *Advanced Engineering Materials*, 11 (8) (2009), 615-631.

[40] TAKEUCHI, T. et al. Dieletric properties of spark-plasma-sintered BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 917-924.

[41] NURAJE, N. et al. Room Temperature Synthesis of Ferroelectric Barium Titanate Nanoparticles Using Peptide Nanorings as Templates. *Advanced Materials*, 18 (2006) 807–811.

[42] SUNDARESAN, A. et al. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B*, 74 (2006) 161306(R).

[43] CULLITY, B.C. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

[44] KONG, L.B. et al.Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 207–322.

[45] PADILHA, Â.F. *Materiais de Engenharia*: microestrutura e propriedades. Curitiba: Editora Hemus, 2000.

[46] SANTOS, C.O.P. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. Maio 2009. Disponível em: <a href="http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\_do\_Metodo\_de\_Rietveld.pdf">http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\_do\_Metodo\_de\_Rietveld.pdf</a>>. Acesso em: 24 jan. 2011.

[47] FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X.* (dissertação de mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1999.

[48] MAIA, A.O.G. *Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. Programa de Pós-Graduação em Física (dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

[49] KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

[50] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de Varredura*: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007.

[51] FARINA, M. *Uma introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*. CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. (Coleção Tópicos em Física). São Paulo: Editora Livraria da Física, 2010.

[52] HECK, Nestor Cezar. *Calcinação*. Disciplina de Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A, DEMET – UFRGS. Disponível em:

<a href="http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf">http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf</a>>. Acesso em: 24 jan. 2011.

[53] HUNGRÍA, T. et al. Dense, fine-grained Ba-SrTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering. *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6205-6212.

[54] LI, X. et al. Densification of uniformly small-grained BaTiO<sub>3</sub> using spark-plasmasintering. *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 173–180.

[55] G.S. DIAS. *Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de Bi*<sub>(1-x</sub>) $La_xFeO_3$  obtidas por *diferentes rotas de sinterização*. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[56] ASKELAND, D.R. *The Science and Engineering of Materials*. Boston, USA: PWS Publishing Company, 1994. In: ANTONELLI, E. Preparação e estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema Ba $(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ . Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[57] ZAMPIERI, M. *Preparação dos eletrodos óxidos cerâmicos para a aplicação de filmes finos do Tipo Pb*<sub>1-x</sub>*Ca*<sub>x</sub>*TiO*<sub>3</sub>. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[58] OLIVEIRA, T. C.; ZANETTI, S. M.; THIM, G. P. Síntese e caracterização de pós nanométricos de mulita obtidos pelo método dos precursores poliméricos. In: *X encontro de iniciação científica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica*, São José dos Campos, 2004. Disponível em: <a href="http://www.bibl.ita.br/xencita/Artigos/41.pdf">http://www.bibl.ita.br/xencita/Artigos/41.pdf</a>). Acesso em: 15 nov. 2011.

[59] ZANETTI, S.M. *Filmes finos de SrTiO<sub>3</sub> obtidos através de precursores poliméricos*. In: MOTTA, F. V. Estruturas e propriedades fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos. Tese (Doutorado em Química) - Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[60] PERDOMO, C. P.; FIGUEROA, E. R.; PÁEZ, E. R. Síntese de BaTiO<sub>3</sub> cúbico por rutas químicas. *Ver. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 56 (2010) 9-19.

[61] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Material Science*, 46 (2001), 1-184.

[62] AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., *The Powder Method in X-Ray Crystallography*.
In: MAIA, A.O.G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

[63] BUSCAGLIA, M.T. et al. Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> core-shell particles and fabrication of dielectric ceramics with local graded structure. *Chemical of Materials*, 18 (2006) 4002-4010

[64] LI, B. et al. Dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> prepared by spark-plasmasintering. *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 23–28.

[65] VALDEZ-NAVA, Z. et al. Structural characterization of dense reduced BaTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> nanoceramics showing colossal dielectric values. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 17–23.

[66] LICHERI, R. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2245–2253.

[67] CHO, W., HAMADA, E. Synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> particles from polymeric precursor: their structure and surface property. *Journal of Alloys and Compounds*, 266 (1998) 118–122.

[68] KWEI, G.H. et al. Structures of the ferroelectric phases of Barium Titanate. *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 2368-2377.

[69] FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da Zircônia por difração de raios-X*. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear-Aplicações (dissertação de mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo). São Paulo, 1999.

[70] RIBEIRO, P.C. et al. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO<sub>2</sub> pelo método pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5(3) (2010) 58-64.

[71] LÓPEZ, M. C. B., FOURLARIS, G., RAND, B., RILEY, F. L. Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification. *Journal American Ceramic Society*, 82 [7] (1999) 1777–1786.

[72] KONG, L. B. et al. Barium titanate derived from mechanochemically activated powders. *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2002) 226–230.

[73] KIM, C. et al. Effects of milling condition on the formation of core–shell structure in BaTiO<sub>3</sub> grains. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2589–2596.

[74] VENEVTSEV, Y.N. et al. Kristallografiya, 6 (1961) 375-.

[75] ALDICA, G. et al. Application of spark plasma sintering to processing of dense  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  (x = 0.13) ceramic. *Journal of Alloys Compounds*, 505 (2010) 273-277.

[76] SHARMA, H.B.; SARMA, H.N.K.; MANSINGH, A. Journal Materials Science, 34 (1999) 1385-1390.

[77] ALVES, M.F.S. et al. High density nanostructured BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained under extreme conditions. *Scripta Materialia*, 66 (2012) 1053-1056.

[78] CIOMAGA, C.E. et al. Oxygen deficiency and grain boundary-related giant relaxation in Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal Applied Physics*, 110 (2011), 114110-114116.

[79] VAN BEEK, L.K.H. The Maxwell-Wagner-Sillars effect, describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media. *Physica*, 26 (1960) 66-68.

[80] LENTE, M.H. et al. Effect of the composition and sintering process on the electrical properties in Pb(Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal European Ceramics Society*, 24 (2004), 1529-1533.

[81] KINOSHITA, K.; YAMAJI, A. grain-size effects on dielectric properties in bariumtitanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 371-373.

[82] ARLT, G.; HENNINGS, D.; WITH, G. Journal Applied Physics. 58 (1985) 1619-.

[83] FORSBERGH Jr, P.W. Effect of a 2-dimensional pressure on the curie point of barium titanate. *Physical Review*, 93 (1954) 686-692.