

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CRESCIMENTO DE GRÃOS ANÔMALOS EM TITANATO DE BÁRIO

Haroldo Lhou Hasegawa

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Íris Paulin Filho

Co-orientador: Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

H346cg

Hasegawa, Haroldo Lhou.

Crescimento de grãos anômalos em titanato de bário /  
Haroldo Lhou Hasegawa. -- São Carlos : UFSCar, 2004.  
92 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2004.

1. Material cerâmico. 2. Titanato de bário. 3. Crescimento  
de grão. 4. Defeitos iônicos. 5. Perovskita. I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)

## **Dedicatória**

Aos meus pais, Fumio Hasegawa e Kazue Matsuda Hasegawa pelo apoio e amor incondicionais, a toda minha família pelo apoio e compreensão.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2000)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**HAROLDO LHOU HASEGAWA**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 05 DE ABRIL DE 2004.

BANCA EXAMINADORA

---

PROF. DR. PEDRO ÍRIS PAULIN FILHO  
ORIENTADOR  
PPG-CEM / UFSCar

---

PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI  
CO - ORIENTADOR  
PPG-CEM / UFSCar

---

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ELÍRIA M. J. A. PALLONE  
USF

---

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. RUTH H. G. A. KIMINAMI  
PPG-CEM / UFSCar



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho pela orientação, ajuda na elaboração e desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Márcio R. Morelli pela paciência, orientação, auxílio na elaboração e desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. José A. Eiras e ao Dr. Manuel H. Lente, ambos do Departamento de Física da UFSCar pelas discussões técnicas e por ter disponibilizado equipamentos necessários para a caracterização das propriedades ferroelétricas.

Aos pesquisadores da JFCC (*Japan Fine Ceramics Centre*), Dr. Akio Ikesue, Dr. Hideo Okuma e Dr. Tatsuya Yamada pela colaboração prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Walter Mariano, José Binoto, José Rodrigues, Luiz Staffa pela disponibilidade e cooperação nos experimentos.

Aos companheiros de laboratório Helder Biz, Ronaldo Corrêa, Gustavo Rocha, Vânia Trombini e Hamilton Sferra pela amizade, cooperação nos experimentos e apoio logístico.

Aos amigos Fábio Miyamoto, Oscar Yamazi, Jean Yamamoto, Leandro Kochi, Juliana Amano, Denise Okumura, Elaine Carvalho, Taís Genova e Parthena Coimbra pelo companheirismo, apoio e amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

Ao PPG-CEM pelo apoio financeiro para a participação em eventos científicos e congressos.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.



## RESUMO

O titanato de bário e seus derivados têm sido extensamente utilizados para fabricação de vários tipos de componentes eletrônicos como, por exemplo, capacitores cerâmicos em multicamadas (MLCC), termistores (PTC) e componentes eletro-óticos entre outros. A preparação de pós cerâmicos tem se tornado parte importante na fabricação de materiais cerâmicos modernos. A síntese via estado sólido do titanato de bário continua sendo estudado em função de suas características físicas e químicas e especialmente em termos de pureza, distribuição de partículas e morfologia das partículas. O titanato de bário tem sido utilizado por mais de cinquenta anos, porém o desenvolvimento microestrutural continua sendo o foco principal para o desenvolvimento de futuros componentes eletrônicos. O presente projeto de pesquisa objetivou comparar e analisar o desenvolvimento da microestrutura durante o processo de sinterização, principalmente em relação a aparição de grãos exageradamente crescidos em cerâmicas baseadas em  $\text{BaTiO}_3$  sem dopagem e dopadas com ítrio e bário. As amostras dopadas com teores superiores a 0,15% em mol de bário apresentaram grãos na ordem de  $25\mu\text{m}$  e as amostras com teores de ítrio superiores a 0,15% em mol apresentaram grãos da ordem de  $50\mu\text{m}$ . Tal fato pode estar relacionado com a presença de fases líquidas localizadas originando pontos de precipitação resultando em grãos anômalos.





## ABNORMAL GRAIN GROWTH IN BARIUM TITANATE

### ABSTRACT

Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and derived material are extensively used in the manufacture for a large range of electronic components like multilayer ceramic capacitors (MLCC), semi-conductor devices, PTCR (positive temperature coefficient resistor) and electro-optic devices. Advanced ceramic powders preparation is playing an important role in modern ceramic research. Solid state synthesis of barium titanate has been studied in turning of the physical and chemical characteristics of the raw materials with special attention to the impurity levels, particle size distribution and particle morphology. Barium titanate has been in use for more than fifty years but important of the microstructure development is still needed for electronic ceramics in the future. The present work investigates the microstructural changes, mainly abnormal grain growth during the sintering of undoped and doped  $\text{BaTiO}_3$ , with yttrium and barium. Samples doped with at least 0.15% mol of yttrium presented abnormal grain in a size around 50  $\mu\text{m}$  and samples doped with at least 0.15% mol of barium presented abnormal grain in a size around 25  $\mu\text{m}$ . Such fact can be attributed to the presence of localized liquid phase, during the sintering, leading to formed dissolution (or precipitation) sites and resulting in abnormal grain growth.



## PUBLICAÇÕES

- HASEGAWA, H.; PAULIN FILHO, P.I.; MORELLI, M.R. Study of Barium Titanate Bulk Material Sintered from Powder Obtained by Combustion Reaction. In CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, XIX., 2003, Caxambu. **Anais.**

- HASEGAWA, H.; PAULIN FILHO, P.I.; MORELLI, M.R. Study of Barium Titanate Powder Doped of Niobium and Yttrium. In POWDER TECHNOLOGY, 2., 2003, Guarujá. **Anais.**



## ÍNCICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xix
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1. Titanato de Bário.....	5
2.2. Ferroeletricidade .....	8
2.3. Piezeletricidade.....	12
2.3.1. Efeito Piezelétrico.....	13
2.4. Caracterização de Cerâmicas Piezelétricas.....	16
2.5. Processos para Obtenção de Pós de BaTiO <sub>3</sub> .....	21
2.6. Sinterização e Crescimento de Grãos.....	23
2.7. Termodinâmica do Crescimento de Grãos.....	27
2.8. Crescimento de Grãos Anômalos em Titanato de Bário .....	30
2.9. Defeitos Iônicos.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1. Preparação dos Pós de BaTiO <sub>3</sub> .....	33
3.2. Caracterização do Pó de BaTiO <sub>3</sub> .....	34
3.2.1. Difração de Raios-X .....	34
3.2.2. Distribuição do Tamanho de Partículas .....	34
3.2.3. Área Superficial Específica.....	35
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
3.3. Compactação dos Pós de BaTiO <sub>3</sub> .....	36

3.4.	Adição de Fase Líquida .....	37
3.5.	Sinterização dos Compactos de BaTiO <sub>3</sub> .....	37
3.6.	Caracterização das Amostras Sinterizadas .....	38
3.6.1.	Determinação de Porosidade Aparentes .....	38
3.6.2.	Análise Microestrutural.....	39
3.6.3.	Caracterização das Propriedades Elétricas .....	40
4.	Resultados e Discussão .....	43
4.1.	Propriedades Químicas e Físicas do Pó de BaTiO <sub>3</sub> .....	43
4.2.	Prensagem Uniaxial e Prensagem Isostática .....	46
4.3.	Estudo das Condições de Sinterização .....	47
4.4.	Estudo da Influência da Fase Líquida .....	53
4.5.	Estudo do Efeito da Dopagem.....	60
4.6.	Caracterização Elétrica .....	71
4.6.1.	Propriedades Ferroelétricas.....	72
4.6.2.	Propriedades Piezelétricas .....	80
5.	CONCLUSÕES.....	83
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	85
7.	REFERÊNCIAS .....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Posições do ions em uma estrutura do tipo provskita.....	6
Figura 2.2 - Dependência da temperatura e permissividade relativa .....	7
Figura 2.3 - Distorções da célula unitária para o BaTiO <sub>3</sub> .....	7
Figura 2.4 - Representação gráfica de uma curva de histerese típica para um material ferroelétrico (P=Polarização, E=Campo Elétrico).....	9
Figura 2.5 - Esquema da resposta dos diferentes mecanismos de polarização de acordo com a freqüência do campo aplicado .....	10
Figura 2.6 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização .....	11
Figura 2.7 - Representação esquemática de dipolos elétricos em um material piezométrico (a) sem a aplicação de tensão ou diferença de potencial (b) com a aplicação de tensões compressivas resultando no aparecimento de uma diferença de potencial (c) com a aplicação de uma diferença de potencial aplicada resultando em uma variação dimensional (d= deslocamento).....	12
Figura 2.8 - Notação dos eixos de orientações em cerâmicas ferroelétricas polarizadas .....	14
Figura 2.9 - Circuito equivalente de uma cerâmica piezométrica próximo ao ponto de ressonância.....	15
Figura 2.10 - Esquema da curva de impedância de materiais piezométricos obtidos por um impedancímetro para o modo de vibração em espessura .....	17
Figura 2.11 - Representação gráfica das posições dos coeficientes $f_m, f_n, f_s, f_p, f_r$ e $f_a$ sobre a curva de impedância.....	19
Figura 2.12 - Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa – estágio inicial da sinterização.....	24
Figura 2.13 - Relação entre a posição dos poros e da taxa de crescimento dos grãos durante o processo de sinterização .....	26
Figura 2.14 - Relação entre o tamanho de grão e diâmetro $D$ .....	26



Figura 2.15 - Esboço da variação da energia livre total do sistema ( $\Delta E$ ) em relação ao crescimento de grãos durante o processo de sinterização .....	29
Figura 3.1 – Fluxograma das principais etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho.....	41
Figura 4.1 - Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de titanato de bário da TAM <i>Ceramics</i> . .....	44
Figura 4.2 - Micrografia do pó de titanato de bário comercial.....	45
Figura 4.3 - Difractograma de raios-X do pó de titanato de bário comercial da TAM <i>Ceramics</i> .....	45
Figura 4.4 - Variação da densidade relativa com a temperatura de sinterização para amostras de titanato de bário (tempo de patamar de 1 hora).....	47
Figura 4.5 - Relação entre tamanho médio de grãos em relação a temperatura de sinterização (tempo de patamar de 1 hora).....	48
Figura 4.6 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1300°C com patamar de 1 hora. ....	48
Figura 4.7 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1400°C com patamar de 1 hora. ....	49
Figura 4.8 - Variação do tamanho médio de grãos em relação ao tempo de patamar de sinterização (temperatura de 1350°C).....	50
Figura 4.9 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	50
Figura 4.10 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1350°C com patamar de 12 horas. ....	51
Figura 4.11 - Esboço da curva de queima padronizada para sinterização de amostras de titanato de bário.....	53
Figura 4.12 - Diagrama de Equilíbrio para BaTiO <sub>3</sub> .....	54
Figura 4.13 – Micrografia da superfície polida do titanato de bário (2 mol % de TiO <sub>2</sub> ) e sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	55
Figura 4.14 - Diagrama de Equilíbrio entre BaTiO <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> .....	56

Figura 4.15 - Micrografia do titanato de bário adicionado de fluxo (teor de SiO <sub>2</sub> ajustado para 1% em mol) e sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	57
Figura 4.16 - Micrografia do fluxo após tratamento térmico .....	58
Figura 4.17 - Difratogramas de raios-X ilustrando as reflexões basais correspondentes ao fluxo e a do fluxo recristalizado a 900°C durante 1 hora. ....	58
Figura 4.18 – Relação entre densidade relativa e quantidade de dopante em mol% para o titanato de bário adicionados de íons ítrio após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	62
Figura 4.19 - Relação entre densidade relativa e quantidade de dopante em mol% para o titanato de bário adicionados de íons bário após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	63
Figura 4.20 - Superfície polida do titanato de bário (0,10% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	63
Figura 4.21 - Superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	64
Figura 4.22 - Superfície não polida do titanato de bário (0,30% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	64
Figura 4.23 - Superfície polida do titanato de bário (0,10% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	65
Figura 4.24 - Superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	65
Figura 4.25 - Superfície não polida do titanato de bário (0,30% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	66
Figura 4.26 - Esboço da variação da energia livre de $\Delta E$ para $\Delta E$ em relação ao tamanho de grão durante o processo de sinterização para amostras adicionadas de dopantes. ....	69
Figura 4.27 – Micrografia da superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de ítrio) sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	70

Figura 4.28 - Gráfico de permissividade relativa e do fator de perda versus temperatura para amostras de titanato de bário dopados com íons de ítrio. ....	72
Figura 4.29 - Gráfico de permissividade relativa e fator de perda versus temperatura para amostras de titanato de bário dopados com bário. ....	73
Figura 4.30 - Relação entre a temperatura de Curie em função da quantidade de dopantes para titanato de bário [2]. ....	75
Figura 4.31 - Difratoograma de raios-X das amostras de titanato de bário. ....	76
Figura 4.32 - Relação entre índice de tetragonalidade e tamanho da partícula para cerâmicas a base de titanato de bário [47]. ....	77
Figura 4.33 - Micrografia da superfície polida do titanato de bário sem adição de dopantes queimado a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	78
Figura 4.34 - Curva de histerese ferroelétrica Para amostras de titanato de bário sem dopagem e adicionadas de 0,05% e 0,15% em mol de íons ítrio. ....	79
Figura 4.35 – Curvas de impedância em relação a frequência para o modo de ressonância planar para amostras de titanato de bário sem dopagem e dopados com 0,05% e 0,15% em mol de íons de ítrio. ....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Matrizes de constantes elásticas, dielétricas e piezelétricas para um cristal com simetria cilíndrica .....	14
Tabela 2.2 - Relação entre o modo de vibração e bandas de frequência. ....	15
Tabela 2.3 - Condições necessárias para a análise e medição de propriedades piezoelétricas, segundo as normas <i>EMAS 6001-6005</i> .....	16
Tabela 2.4 - Tipos de mecanismos de transporte de massa durante a sinterização via fase sólida .....	23
Tabela 3.1 - Origem e pureza dos materiais e reagentes utilizados para a realização do trabalho.....	33
Tabela 4.1 - Análise química do pó de titanato de bário ( <i>TICON HPB</i> ) fornecido pela <i>TAM Ceramics</i> . ....	43
Tabela 4.2 - Resultado da análise de area superficial (por BET), densidade (por picnometria de Hélio) e tamanho médio de partícula.....	43
Tabela 4.3 - Densidade relativa (DR) das amostras de titanato de bário à verde e após sinterização (1350°C / 2h).....	47
Tabela 4.4 - Relação entre temperatura de queima (patamar de 2 horas) e suas respectivas densidades relativas e absorção de água (%). ....	61
Tabela 4.5 - Densidade relativa (DR) em relação a quantidade de íons ítrio (mol%) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	62
Tabela 4.6 - Densidade relativa (DR) em relação a quantidade de íons bário (mol%) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas. ....	62
Tabela 4.7 - Valores de constantes dielétricas das amostras de titanato de bário dopadas com íons de ítrio.....	72
Tabela 4.8 - Valores de constantes dielétricas das amostras de titanato de bário dopadas com íons de bário.....	73
Tabela 4.9 - Relação entre os parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> e seus respectivos índices de tetragonalidade.....	76
Tabela 4.10 – Valores de $f_m^1$ e $f_n^1$ extraídos da curva de impedância para o titanato de bário sem dopagem e dopados com 0,05% e 0,15% em mol de ítrio. ....	81

Tabela 4.11 - Comparação entre constantes piezelétricas do titanato de bário puro e dopados com 0,05%; 0,15% em mol de ítrio com materiais comerciais. .... 82

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PZT	Nome comercial para o Pb (Zr, Ti) O <sub>3</sub>
PTCR	<i>Positive Thermal Coefficient Resistor</i>
$r_A$	Raio iônico do elemento que ocupa o sítio A da peroviskita
$r_B$	Raio iônico do elemento que ocupa o sítio B da peroviskita
$r_O$	Raio iônico do oxigênio da peroviskita
$b$	Fator de tolerância
$T_c$	Ponto ou temperatura de <i>Curie</i>
$P$	Polarização
$E$	Campo Elétrico
$P_s$	Polarização espontânea
$E_{eff}$	Campo elétrico efetivo
$E_c$	Campo coersitivo
$\alpha$	Fator de polarizabilidade
$\alpha_e$	Polarização espacial
$\alpha_i$	Polarização iônica
$\alpha_d$	Polarização dipolar
$\alpha_s$	Polarização espacial
$T_o$	Temperatura de <i>Curie-Weiss</i>
$\varepsilon$	Permissividade
$\varepsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\beta$	Constante de proporcionalidade para equação de Curie-Weiss
$\mathcal{D}$	Deslocamento elétrico
$T$	Tensão
$d$	Coeficiente piezelétrico
$S$	taxa de deformação
$L$	Indutor
$C$	Capacitor
$R$	Resistor
$C_f$	Impedância capacitiva (medido a 1,0 Hz)
$R_1$	Impedância resistiva

$K_r$	Fator de acoplamento eletro-mecânico para o modo planar
$Q_m$	Fator de qualidade
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Permissividade relativa para piezelétricos medida na direção 33
$t$	Espessura da amostra
$l$	Diâmetro da amostra
$d_{33}$	Coeficiente piezelétrico
ppm	Parte por milhão
$X_{ab}^a$	Representação da notação de <i>Kroger-Vink</i>
$V'_K$	Vacância de potássio com uma carga efetiva negativa
$V^{X}_{Cl}$	Vacância de cloro com balanço de carga nulo
$K_i^\bullet$	Íon potássio intersticial com uma carga efetiva positiva
$Ca^{X}_K$	Íon Cálcio substancial ao íon potássio com carga efetiva nula
$[V'_K]$	Concentração de vacâncias de K com uma carga efetiva negativa
$m_i^\bullet$	Metal intersticial com uma carga efetiva positiva
$V'_m$	Vacância metálica com uma carga efetiva negativa
$V_o$	Vacância de oxigênio
$O_i$	Oxigênio intersticial
BET	Técnica para determinação de área superficial específica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PA	Porosidade aparente
DA	Densidade aparente
AA	Absorção de água
DR	Densidade relativa
$M_i$	Massa imersa
$M_u$	Massa úmida
$M_s$	Massa seca
$D$	Diâmetro médio final do grão
$D_0$	Diâmetro médio inicial do grão
$\Delta E$	Variação de energia livre
$\Delta E_s$	Variação de energia livre superficial
$S_s$	Área superficial da partícula primária
$\sigma$	Energia superficial da partícula primária

$D_p$	Diâmetro médio do grão
$\Delta E_I$	Variação da energia livre interna do grão
$\Delta G_V$	Variação da energia livre do volume do grão
$\Delta E_Q$	Variação da entropia
$k_B$	Constante de <i>Boltzman</i>
$N$	Número de átomos que formam a partícula primária
$\rho$	Densidade da partícula primária
$D_{min}$	Diâmetro médio mínimo do tamanho de grão
$D_{max}$	Diâmetro médio máximo do tamanho de grão
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
$\epsilon'$	Permissividade relativa
$\epsilon''$	Fator de perda
$\tan\delta$	Perda dielétrica
$c$	Parâmetro de rede da estrutura cristalina
$a$	Parâmetro de rede da estrutura cristalina
$c/a$	Índice de tetragonalidade





## 1. INTRODUÇÃO

Devido à evolução tecnológica dos setores da eletrônica e da microeletrônica, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no campo dos materiais cerâmicos com propriedades elétricas e eletrônicas, em função das características peculiares observadas nesta classe de materiais.

Tais características podem ser observadas nas cerâmicas com propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezelétricas. Para o caso de materiais piezelétricos, pode ser citada a família dos PZT (solução sólida entre  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ ) que são os comercialmente mais importantes.

Os piezelétricos, basicamente, convertem energia mecânica em energia elétrica e vice-versa. Tais características proporcionam um imenso leque de aplicações para esta classe de materiais cerâmicos, dentre os quais podem-se destacar os transdutores utilizados em sistemas geradores e receptores de ultra-som, sensores de aceleração por compressão, sistemas de rastreamento e mapeamento subaquáticos por ultra-som, antenas dielétricas e atuadores entre outras aplicações.

O fenômeno da piezeletricidade foi observado e pesquisado pela primeira vez em cristais de quartzo, turmalina e sal de *Rochelle* pelos irmãos *Curie* por volta de 1880 na França, porém a história das cerâmicas piezelétricas se deu início durante a década de 1940 quando *Wainer* nos Estados Unidos da América, *Wull* na antiga União Soviética e *Ogawa* no Japão conseguiram sintetizar o titanato de bário.

No final da década de 1940 *Von Hippel* estudou as propriedades ferroelétricas e durante a década de 1950, as propriedades piezelétricas do titanato de bário foram descobertas acidentalmente por *Roberts*. Este fato resultou em um enorme passo para o desenvolvimento tecnológico na área da eletrônica, uma vez que cristais de quartzo, apesar de serem abundantes na natureza possuem baixos valores de constantes piezelétricas e os sais de *Rochelle* possuem a desvantagem de serem higroscópicos e solúveis em água.

A eficiência piezelétrica de um material é medida através da razão entre a força mecânica aplicada e a força elétrica produzida (fator de acoplamento

eletro-mecânico). O monocristal de titanato de bário pré-polarizado possui este coeficiente em torno de 0,3 (enquanto que o cristal de quartzo possui o mesmo coeficiente em torno de 0,1).

Com a descoberta de novas fases piezelétricas mais eficientes, como o PZT (solução sólida entre  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ ), o titanato de bário passou a ser utilizado, principalmente, como material dielétrico e semicondutores do tipo PTCR (*Positive Thermal Coefficient Resistor*).

Contudo, a crescente preocupação com o meio ambiente, faz com que muitos órgãos governamentais e não governamentais pressionem os fabricantes e as indústrias a restringirem e até proibirem o uso de certos compostos químicos. Neste contexto é possível destacar alguns elementos que são considerados prejudiciais à saúde do ser humano e agressivo ao meio ambiente onde se destacam os metais pesados tais como chumbo, mercúrio e cádmio entre outros.

Esta decisão se tornou de fundamental importância para os materiais ferroelétricos, uma vez que, a maior parte possui chumbo (Pb) em suas respectivas composições.

Estudos se encontram em andamento para a substituir os PZT por materiais considerados ecologicamente corretos, neste contexto as cerâmicas baseadas em titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) são candidatos em potencial.

Para que o titanato de bário tenha propriedades piezelétricas adequadas, é necessário que este esteja na forma de monocristal, porém tal material possui um custo elevado e baixa produtividade, o que dificulta a produção em escala comercial.

Segundo alguns estudos, materiais policristalinos com grãos ligeiramente crescidos podem apresentar características semelhantes aos dos monocristais, existindo relatos de que cerâmicas produzidas com grãos grandes tiveram uma otimização de suas propriedades elétricas.

O titanato de bário, apesar de ser um material amplamente estudado ainda possui fenômenos que são pouco conhecidos e entre estes pode se citar a aparição de grãos anômalos.

Tais grãos anômalos produzem uma microestrutura heterogênea e este fenômeno tem se tornado um obstáculo para as indústrias de cerâmicas eletrônicas.

Nesse âmbito, o presente trabalho tem por objetivo o estudo do mecanismo de crescimento dos grãos anômalos e a possibilidade de extrapolar este fenômeno para produção de cerâmicas com grãos grandes e poder relacionar estes com o incremento ou não das propriedades piezelétricas e ferroelétricas em cerâmicas baseados em titanato de bário.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Titanato de Bário

Durante a década de 1940, *Wainer* nos Estados Unidos da América, *Wull* na antiga União Soviética e *Ogawa* no Japão conseguiram sintetizar o titanato de bário em laboratório. Após o término do conflito, *Von Hippel* estudou as propriedades ferroelétricas deste material e *Roberts* pesquisou as propriedades piezelétricas do titanato de bário [1,2].

Este material também foi à primeira cerâmica com propriedade piezelétrica a ser utilizada em grande escala até a descoberta de fases mais eficientes, como por exemplo, o PZT, contudo devido às demais propriedades ferroelétricas, mesmo passado mais de 50 anos após sua descoberta o titanato de bário continua sendo um material cerâmico estratégico do ponto de vista tecnológico e industrial [1].

Como pode ser observado na Figura 2.1 o titanato de bário possui uma estrutura do tipo perovskita ( $ABO_3$ ), apresentando uma célula cúbica de face centrada, com seus vértices ocupados por átomos de bário, os centros das faces por átomos de oxigênio e o interstício octaedral ocupado por um átomo de titânio. Na temperatura ambiente o titanato de bário se encontra na forma tetragonal, com uma configuração que permite um ligeiro deslocamento do íon  $Ti^{4+}$  do centro que é suficiente para causar a polarização espontânea do cristal [3,4].

Para que a estrutura apresente a forma de uma perovskita, os íons A e B devem obedecer à relação descrita pela equação 2.1 (onde  $r_A$  é o raio iônico de A,  $r_B$  o raio iônico de B e  $r_O$  raio iônico do oxigênio), contudo, através de valores medidos experimentalmente a relação representada pela equação 2.2 é a que se mostra mais adequada (onde  $b$  é um fator de tolerância com o valor variando entre 0,7 e 1,0) para os íons se agruparem na estrutura do tipo perovskita [2,5].

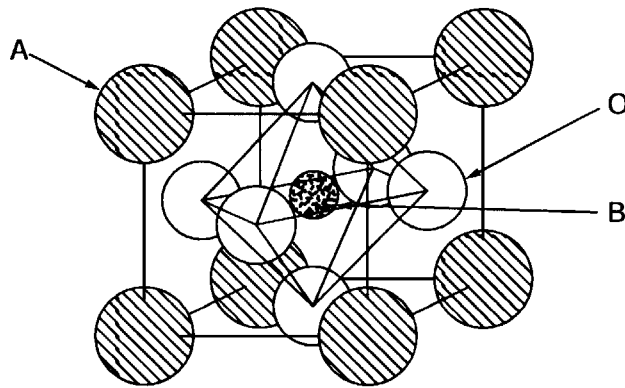


Figura 2.1 - Posições do íons em uma estrutura do tipo perovskita [1].

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.1)$$

$$r_A + r_O = b\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.2)$$

Para os materiais ferroelétricos existe uma temperatura conhecida também como temperatura crítica ou ponto de *Curie* ( $T_c$ ), acima na qual a energia térmica não permite a formação de domínios, ocasionando a perda da ferroeletricidade do material, tornando-se um dielétrico denominado paraelétrico. No caso do  $\text{BaTiO}_3$ , o  $T_c$  se localiza numa faixa de temperatura entre  $120^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  e a partir deste ponto a estrutura cristalina passa da forma tetragonal para cúbica e vice-versa. Esta transformação polimórfica cria uma forte dependência entre as propriedades elétricas do material com a temperatura como pode ser visto na Figura 2.2.

Para temperaturas entre  $0^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  o titanato de bário, na forma tetragonal, tem o íon  $\text{Ti}^{4+}$  situado em posições desalinhadas da célula unitária. Uma vez que o centro das cargas negativas não coincide com o centro das cargas positivas, logo se forma um momento dipolar intenso, o que leva o titanato de bário a apresentar um elevado valor de permissividade.

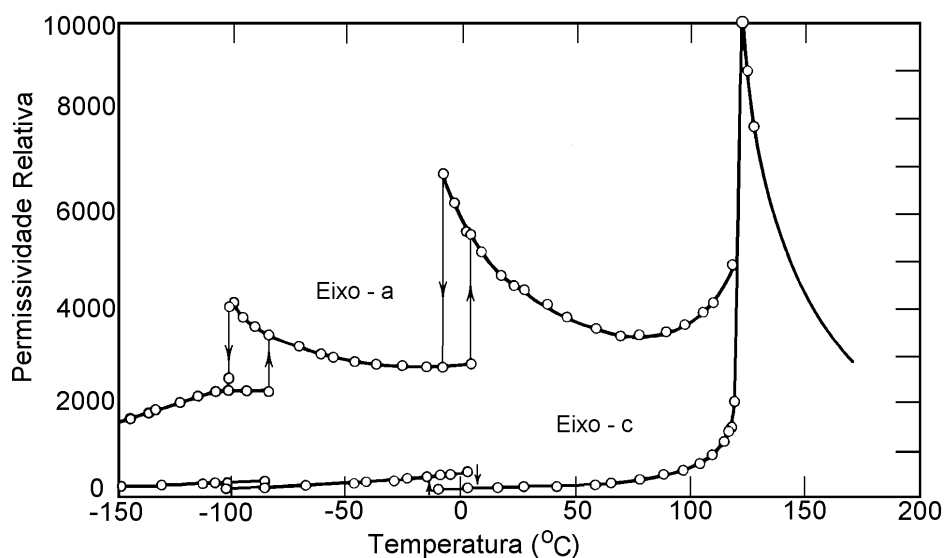


Figura 2.2 - Dependência da temperatura e permissividade relativa [4].

Outras transformações ocorrem em temperaturas na faixa de  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-90^{\circ}\text{C}$ . Abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  a célula unitária assume a forma ortorrômbica com o eixo polar paralelo a diagonal da face e abaixo de  $-90^{\circ}\text{C}$ , a estrutura passa a assumir a forma romboedral com o eixo polar ao longo da diagonal, conforme ilustra a Figura 2.3.

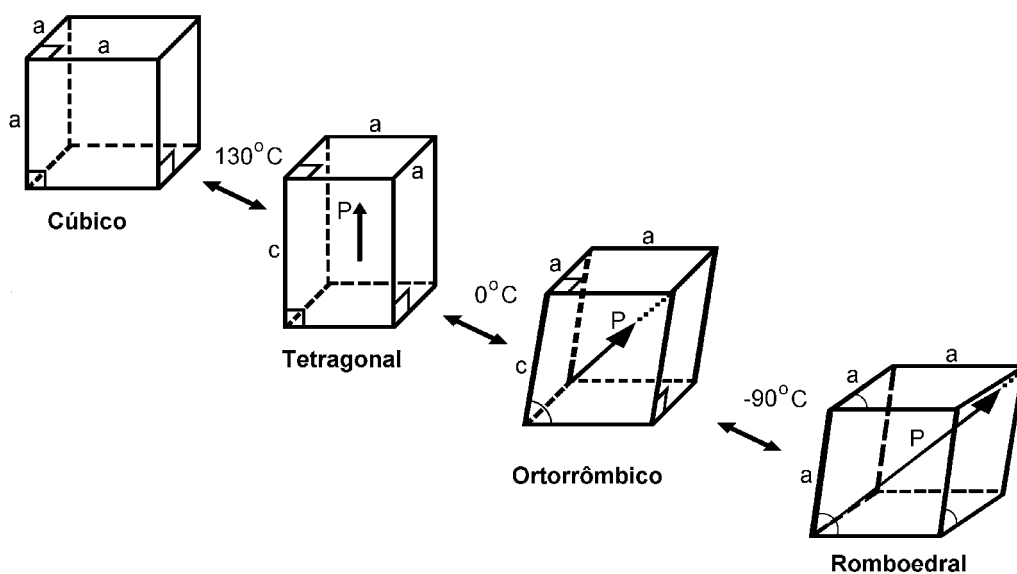


Figura 2.3 - Distorções da célula unitária para o  $\text{BaTiO}_3$  [2]



## 2.2. Ferroeletricidade

Devido às suas propriedades peculiares, as cerâmicas ferroelétricas possuem inúmeras aplicações. Esta classe de materiais possui elevada constante dielétrica, elevados valores das constantes piezelétricas, baixos valores de perda dielétrica, valores elevados de resistividade elétrica, não são sensíveis à umidade, possuem elevado coeficiente de acoplamento eletromecânico, elevada rigidez dielétrica, elevados valores de coeficientes piroelétricos, elevada transparência ótica e elevados valores de coeficientes eletro-ótico. Essas características dependem fortemente da composição e principalmente das condições de processamento na qual a cerâmica é conformada [6].

Normalmente quando os íons de materiais cristalinos são submetidos à ação de um campo elétrico externo, estes tendem a se alinharem no sentido do campo formando um dipolo elétrico. Após a retirada do campo os íons geralmente retornam as suas posições originais. No entanto, em alguns materiais, como o titanato de bário isto não ocorre, uma vez que este material apresenta um alinhamento espontâneo dos dipolos a temperaturas inferiores a 130°C. Este efeito é de grande interesse do ponto de vista tecnológico pois os ferroelétricos são largamente utilizados como dielétricos em capacitores, transdutores, filtros de ondas eletromagnéticas, motores ultrasônicos, geradores e receptores de ultra-som, resistores do tipo PTC (*Positive Temperature Coefficient*), sensores de aceleração, sensores de carga entre outras [7,8].

Cristais ferroelétricos possuem regiões na qual pequenos dipolos elétricos se encontram alinhados segundo uma direção. O momento dipolar resultante de uma fração do volume do material é a soma destes pequenos momentos dipolares conhecidas como domínios ferroelétricos [4-8]. Como consequência, cada domínio possui uma polarização espontânea macroscópica. As direções das polarizações espontâneas de domínios vizinhos formam ângulos definidos entre si.

A Figura 2.4 ilustra uma curva de histerese típica de um material ferroelétrico, sendo o formato desta curva fortemente dependente da temperatura.

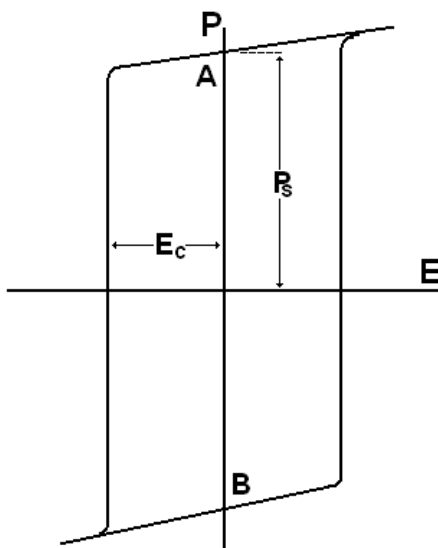


Figura 2.4 - Representação gráfica de uma curva de histerese típica para um material ferroelétrico ( $P$ =Polarização,  $E$ =Campo Elétrico) [2]

Os principais parâmetros descritos na curva da Figura 2.4 são a polarização espontânea ( $P_s$ ) quando o campo é zero ( $E=0$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ) necessário para inverter o sentido da polarização.

A polarização de átomos e moléculas envolve o conceito de campo elétrico local (ou campo elétrico efetivo). Esta conceituação indica que a polarização do material ( $P$ ) depende do campo elétrico efetivo ( $E_{eff}$ ), resultante da interação entre campo médio aplicado ( $E$ ) com o momento dipolar médio do material) e do fator de polarizabilidade ( $\alpha$ ), como mostra a equação 2.3 [2,5].

$$P = \alpha E_{eff} \quad (2.3)$$

O fator de polarizabilidade ( $\alpha$ ) é o resultado da soma de vários mecanismos de polarização, representado pela equação 2.4 , onde  $\alpha_e$  é a polarização eletrônica,  $\alpha_i$  a iônica,  $\alpha_d$  a dipolar e  $\alpha_s$  a de cargas espaciais [2-8].

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2.4)$$

Os mecanismos de polarização apresentam uma certa inércia, conhecida também como tempo de relaxação, para responder às mudanças do campo elétrico. Assim sendo, existe uma dependência da polarizabilidade com a frequência do campo aplicado como ilustram a Figura 2.5 e a Figura 2.6.

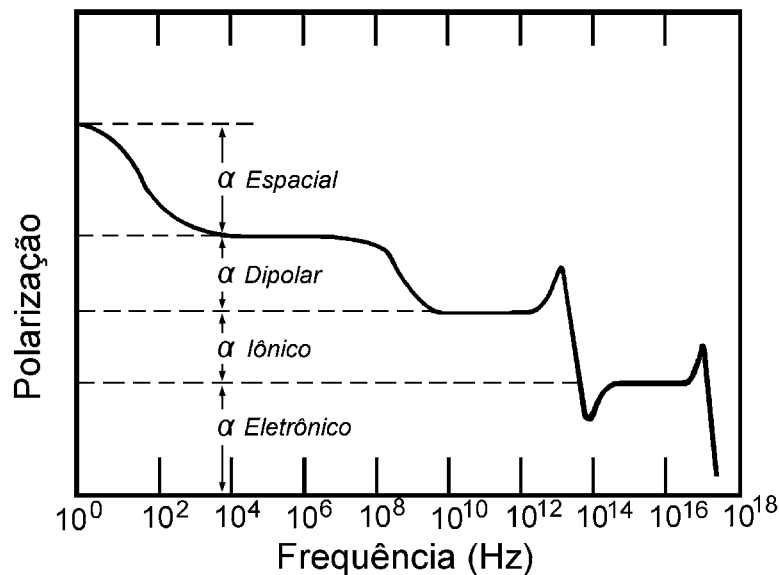


Figura 2.5 - Esquema da resposta dos diferentes mecanismos de polarização de acordo com a frequência do campo aplicado [5].

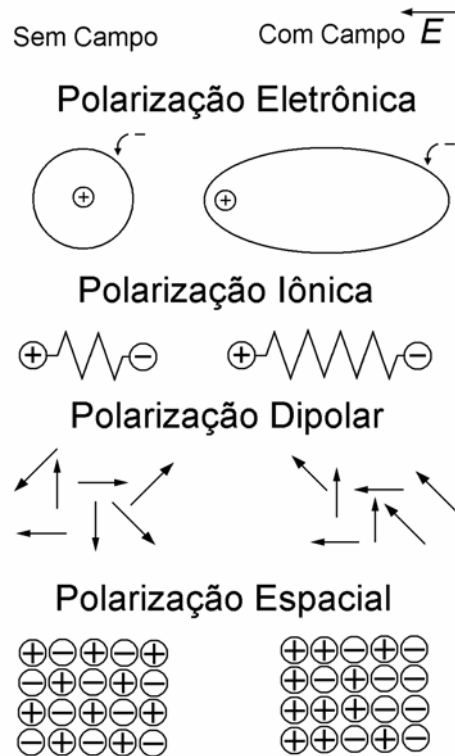


Figura 2.6 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização [4]

A estrutura de muitos cristais pode mudar com a variação da temperatura. Tais mudanças ocorrem devido à variação do equilíbrio das forças dos átomos que compõem o cristal. A mudança na simetria do cristal resulta em novas propriedades e, no caso da transformação com alteração da polarização espontânea, é conhecida como transições de fase ferroelétrica.

Para materiais ferroelétricos o caso mais simples é a aparição da polarização espontânea (formação de domínios), ou seja, a transição de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica. A temperatura na qual ocorre esta mudança é chamada de temperatura ou ponto de *Curie* ( $T_c$ ) [9,10].

Atualmente um grande número de cerâmicas ferroelétricas são utilizados na forma de piezelétricos, devido ao fato de que algumas características físicas e elétricas dificilmente são encontradas em outros tipos ou classes de materiais, como baixos valores de perda dielétrica e elevados valores de coeficientes de acoplamento eletro-mecânico [9].

### 2.3. Piezeletricidade

Os materiais piezelétricos têm como principal característica a capacidade de converter energia mecânica em energia elétrica e vice-versa. Quando se aplicam tensões compressivas sobre o material ocorre uma redução no comprimento do mesmo na direção das tensões diminuindo o momento dipolar total por unidade de volume do material. Esta variação provoca a alteração da densidade de carga nas extremidades do material, provocando a aparição de uma diferença de potencial. Ao aplicar um campo elétrico entre as extremidades do material a densidade de carga superficial sofre uma alteração que resulta em uma variação na dimensão da amostra, segundo a direção do campo aplicado como ilustra a Figura 2.7 [2,11,12].

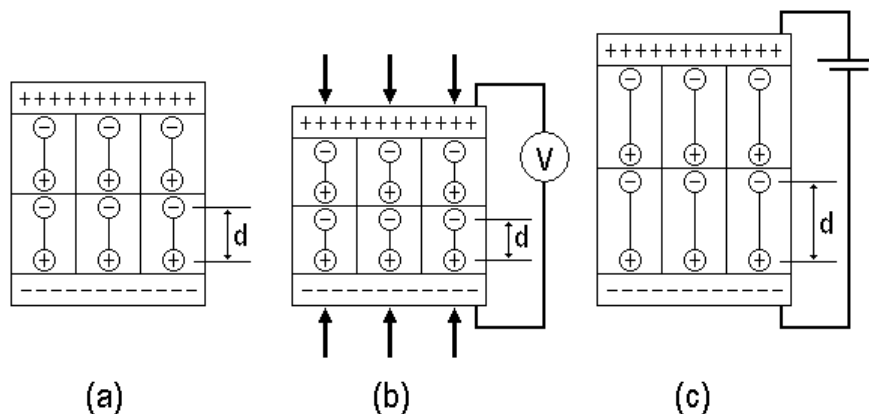


Figura 2.7 - Representação esquemática de dipolos elétricos em um material piezelétrico (a) sem a aplicação de tensão ou diferença de potencial (b) com a aplicação de tensões compressivas resultando no aparecimento de uma diferença de potencial (c) com a aplicação de uma diferença de potencial aplicada resultando em uma variação dimensional ( $d$ = deslocamento) [12].

### 2.3.1. Efeito Piezelétrico

O efeito piezoelétrico direto caracteriza-se pelo aparecimento de uma carga elétrica através da aplicação de uma tensão. Em termos de deslocamento elétrico  $\mathcal{D}$  e da tensão  $T$ , pode ser descrito como:

$$\mathcal{D} = d T \quad (2.5)$$

O efeito inverso, quando um campo aplicado  $E$  produz uma taxa de deformação  $S$ , onde a expansão e a contração dependem da polaridade, pode ser descrito como:

$$S = d E \quad (2.6)$$

As equações 2.5 e 2.6 apresentam uma constante piezoelétrica ( $d$ ), e este é numericamente igual para ambos os casos. Tais equações, do estado piezoelétrico, relacionam variáveis mecânicas (tensões elásticas, taxas de deformação) com variáveis elétricas (campo e deslocamento elétrico) e podem ser representados nas seguintes formas:

$$\mathcal{D} = dT + \varepsilon^T E \quad (2.7)$$

$$S = s^E T + d\varepsilon \quad (2.8)$$

A constante dielétrica (permissividade) é representada por  $\varepsilon$ , a constante elástica (*compliance*) é representada por  $S$  e os sobrescritos  $E$  e  $T$  representam campo e tensão constante, respectivamente. É importante salientar que as constantes elásticas, dielétricas e piezelétricas dependem da simetria cristalina e são descritas na forma de tensores e também na forma de matrizes de constante elástica  $S$ , dielétrica  $\varepsilon$  e piezelétrica  $d$ , representadas na Tabela 2.1 [3,6].

Tabela 2.1 - Matrizes de constantes elásticas, dielétricas e piezelétricas para um cristal com simetria cilíndrica [3].

$S_{11}^E$	$S_{12}^E$	$S_{13}^E$	0	0	0	0	0	$d_{31}$
$S_{12}^E$	$S_{11}^E$	$S_{13}^E$	0	0	0	0	0	$d_{31}$
$S_{13}^E$	$S_{13}^E$	$S_{33}^E$	0	0	0	0	0	$d_{33}$
0	0	0	$S_{44}^E$	0	0	0	$d_{15}$	0
0	0	0	0	$S_{44}^E$	0	$d_{15}$	0	0
0	0	0	0	0	$2(S_{11}^E - S_{12}^E)$	0	0	0
0	0	0	0	$d_{15}$	0	$\epsilon_{11}^T$	0	0
0	0	0	$d_{15}$	0	0	0	$\epsilon_{11}^T$	0
$d_{31}$	$D_{31}$	$d_{33}$	0	0	0	0	0	$\epsilon_{33}^T$

As matrizes de constante elástica ( $S$ ), dielétrica ( $\epsilon$ ) e piezelétrica ( $d$ ) correspondentes a simetria cilíndrica estão ilustrados na Tabela 2.1. Uma matriz, análoga à apresentada para os  $d_{ij}$  (onde  $i$  varia de 1 a 3 e  $j$  varia de 1 a 6), também é válida para os fatores de acoplamento mecânico e para as demais constantes piezelétricas. O subscrito 3 se refere ao eixo de polarização, onde 2 e 1 (sendo que as características do eixo 1 são semelhantes com as do eixo 2) referem se aos eixos ortogonais escolhidos, no plano normal ao 3 seguindo a orientação apresentada na Figura 2.8 [6].

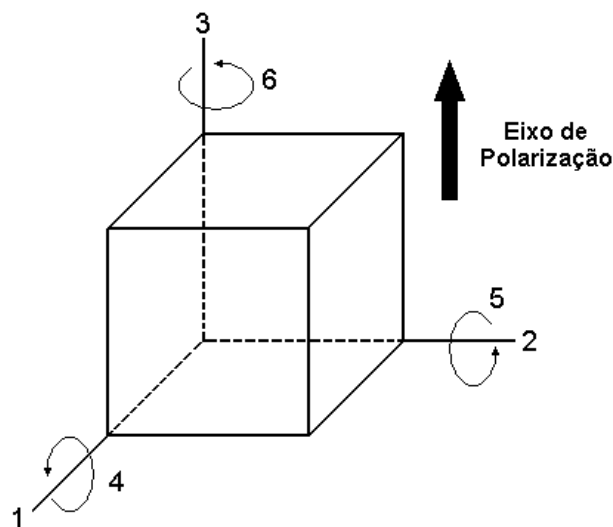


Figura 2.8 - Notação dos eixos de orientações em cerâmicas ferroelétricas polarizadas [6].

As cerâmicas piezelétricas podem ser representadas pelo circuito equivalente ilustrado na Figura 2.9, contudo é importante salientar que tal modelo só é válido para valores próximos a freqüências na qual ocorre o fenômeno da ressonância [13].

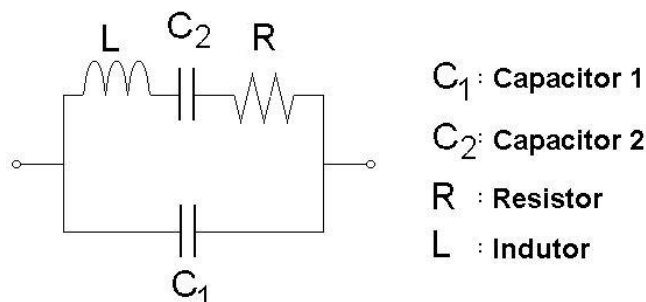


Figura 2.9 - Circuito equivalente de uma cerâmica piezelétrica próximo ao ponto de ressonância [13]

A piezeletricidade é um fenômeno fortemente correlacionado com a freqüência de um campo eletromagnético, tal fato permite classificar o uso destes de materiais em diferentes modos de vibração em relação a bandas específicas de freqüências como pode ser observado na Tabela 2.2 [14].

Tabela 2.2 - Relação entre o modo de vibração e bandas de freqüência [14].

<b>Modo de Vibração</b>	<b>Frequência (Hz)</b>						
	<b>1k</b>	<b>10k</b>	<b>100k</b>	<b>1M</b>	<b>10M</b>	<b>100M</b>	<b>1G</b>
Longitudinal	█						
Planar			█				
Cisalhante				█			
Espessura					█		



## 2.4. Caracterização de Cerâmicas Piezelétricas

As amostras de cerâmicas piezelétricas podem ser caracterizadas baseadas nas normas internacionais *EMAS 6001-6005 (Electronic Materials Manufactures Association Standards 6001-6005)* [13].

Segundo estas normas, a caracterização elétrica e dimensional do material deve respeitar as condições descritas na Tabela 2.3 [13]

Tabela 2.3 - Condições necessárias para a análise e medição de propriedades piezoelétricas, segundo as normas *EMAS 6001-6005* [13].

Parâmetro	Temperatura (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)
Dimensões da Amostra	5 a 35±2	Abaixo de 70
$f_r^{(1)}$ , $f_r^{(i)}$	25±2	Abaixo de 70
$f_m^{(1)}$ , $f_m^{(i)}$	25±2	Abaixo de 70
$C_f$	25±2	Abaixo de 70
$R_1$	25±2	Abaixo de 70

O eletrodo a ser aplicado deve ser preferencialmente de prata (podendo também ser de ouro) e este deverá ser depositado sobre as superfícies do material de forma uniforme [14].

A polarização das amostras deve ser realizada em temperaturas elevadas (normalmente acima de 100°C) e a aplicação de um campo elétrico de corrente contínua deve ser efetuado até a sua saturação. Recomenda-se que este procedimento seja realizado com o material cerâmico imerso em um banho contendo óleo isolante (óleo de silicone por exemplo), não higroscópico e livre de impurezas [13,14].

Em escala laboratorial, normalmente, materiais piezelétricos são polarizados através da aplicação de um campo elétrico da ordem de 1,0 kV/mm a 5,0 kV/mm, a uma temperatura próxima ao ponto de *Curie*, durante um período que pode variar de 10 minutos até 6 horas. Este procedimento fornece uma orientação permanente aos dipolos localizados nos domínios ferroelétricos

da cerâmica, que se encontram em um arranjo aleatório antes da polarização [13,14].

Nos processos industriais a polarização é realizada através da aplicação de um campo elétrico da ordem de 10,0 kV/mm a 15,0 kV/mm durante alguns segundos. Tal procedimento garante a eficiência de uma linha de produção e ao mesmo tempo consegue-se realizar o teste de rigidez dielétrica do material, simplesmente descartando aqueles que apresentarem falhas [13-15].

A polarização pode resultar em vários modos de vibração, porém, a mais usual devido a sua simplicidade e a facilidade de conformar amostras em escala laboratorial, é o modo de ressonância em espessura (*thickness*) e o modo de ressonância planar (*Radial*).

As propriedades elétricas destas cerâmicas normalmente são medidas utilizando-se um impedancímetro de baixa frequência ou um equipamento similar ao *vector LCR meter* [16,17]. A Figura 2.10 ilustra os pontos de ressonância e anti-ressonância típicos para uma cerâmica piezoeétrica no modo de vibração em espessura.

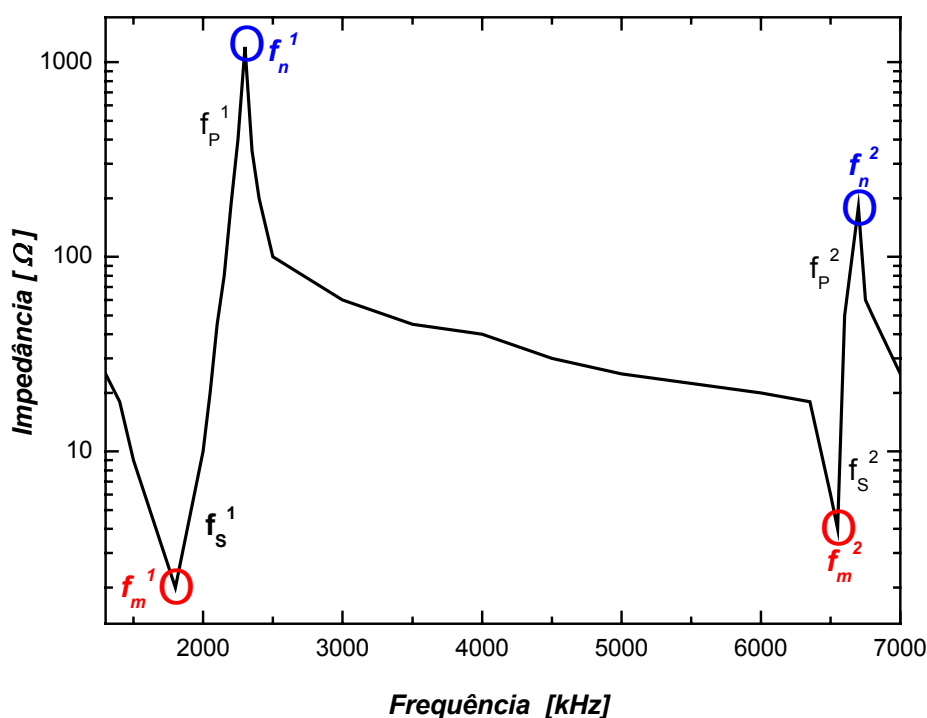


Figura 2.10 - Esquema da curva de impedância de materiais piezoeétricos obtidos por um impedancímetro para o modo de vibração em espessura [16].

Na Figura 2.1, o parâmetro  $f_s$  representa a frequência de ressonância em série,  $f_p$  a frequência de ressonância em paralelo,  $f_m$  a frequência na qual a admitância máxima e  $f_n$  a frequência na qual a admitância é mínima. Para todos os parâmetros, os sobrescritos 1 e 2 correspondem a ordem de aparição dos picos.

- Cálculo de  $K_r$

O fator  $K$  conhecido também como fator de acoplamento eletro-mecânico, basicamente mede a eficiência na qual um material piezelétrico converte energia mecânica em energia elétrica e vice-versa [18,19].

O valor de  $K_r$  (*radial mode electromechanical coupling factor*) pode ser obtido através da leitura de  $f_s^{(i)}$  (ou  $f_m^{(i)}$ ) obtidos diretamente do impedancímetro (onde  $(i)$  representa a ordem de aparição do pico em função crescente da frequência). O valor de  $K_r$  calculado através da equação 2.9 [18].

$$\frac{1}{K_r^2} = 0,395 \frac{f_s}{f_p^{(1)} - f_s^{(1)}} + 0,574 \quad (2.9)$$

A obtenção dos valores absolutos de  $f_s$  e  $f_p$  não são triviais (teoricamente estes valores podem ser obtidos através das equações 2.10 e 2.11) e para efeito prático a norma permite a aproximação destes valores utilizando se dos pontos  $f_m$  e  $f_n$  ilustrados na Figura 2.11 [18,19].

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C_2}} \quad (2.10)$$

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(1/C_2 + 1/C_1)}} \quad (2.11)$$

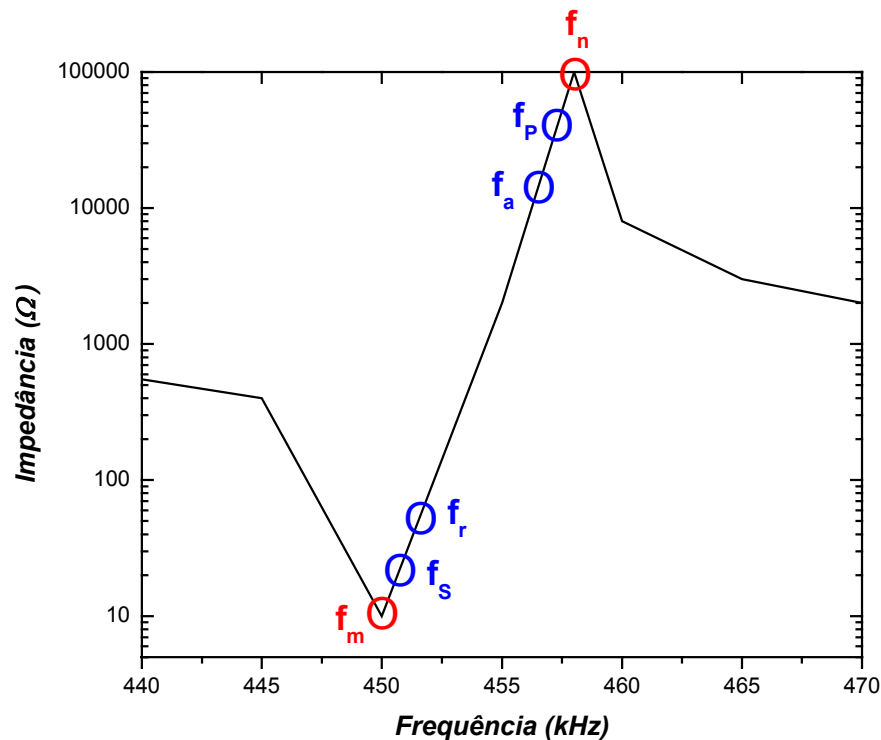


Figura 2.11 - Representação gráfica das posições dos coeficientes  $f_m, f_n, f_s, f_p, f_r$  e  $f_a$  sobre a curva de impedância [18]

Os pontos representados por  $f_r$  e  $f_a$  na Figura 2.11 correspondem a frequência de ressonância e a de anti-ressonância respectivamente

- Cálculo do Fator de Qualidade ( $Q_m$ )

O fator de qualidade ( $Q_m$ ) representa a razão da troca de energia entre o meio e o material, em um determinado espaço de tempo, com a energia mecânica armazenada na forma de ressonância. Quanto maior o valor de  $Q_m$ , maior é a possibilidade do material entrar em ressonância, e quanto menor o valor de  $Q_m$  maior será a dificuldade para o material entrar em ressonância, para uma determinada faixa de frequência. No caso de capacitores e piezoelétricos o fator de qualidade está relacionado indiretamente com a perda dielétrica [18,19].

Para calcular este parâmetro é necessário o conhecimento de  $f_s^{(1)}$  (ou  $f_m^{(1)}$ ),  $f_p^{(1)}$  (ou  $f_n^{(1)}$ ),  $R_1$  e  $C_f$ . O valor de  $C_f$  corresponde a capacitância medida a frequências da ordem de 1,0 kHz e o valor de  $R_1$  equivale a impedância resistiva correspondente a frequência  $f_s^{(1)}$  (ou  $f_m^{(1)}$ ). A equação para a determinação do parâmetro  $Q_m$  é dada por [18]:

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_m^{(1)} \cdot C_f \cdot R_1 \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{f_s^{(1)}}{f_p^{(1)}} \right)^2 \right\}} \quad (2.12)$$

#### Cálculo da Permissividade Relativa ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )

A permissividade relativa (ou constante dielétrica relativa) é um outro parâmetro importante para a caracterização de um material piezoeétrico, uma vez que dependendo do tipo de aplicação poderá ser necessária baixa ou elevada permissividade. A norma estabelece que a obtenção do valor da capacitância deve ser realizada a frequências da ordem de 1,0 kHz e executada perpendicularmente ao eixo de polarização. Além da capacitância deve se também medir as dimensões da amostra para então os dados serem aplicados na equação 2.13 [18-15]:

$$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = \frac{4t}{\epsilon_0 \cdot \pi \cdot l^2} \cdot C_f \quad (2.13)$$

onde:  $\epsilon_0$  = permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$ F/m),  $t$  = espessura da amostra (m),  $l$  = diâmetro da amostra (m) e  $C_f$  = capacitância (F).

#### • Cálculo do $d_{33}$

Para este caso, no modo de vibração Planar, a norma não especifica o cálculo do valor de  $d_{33}$ , porém fabricantes de cerâmicas piezoelétricas e laboratórios de análise têm recorrido aos equipamentos de medição direta,

conhecidos como  $d_{33}$  meter. Muitas indústrias de materiais piezelétricos possuem equipamentos de fabricação própria, criados dentro das normas internas, para a determinação deste e também dos demais coeficientes piezelétricos [18-14].

Laboratórios de pesquisa e institutos que emitem certificados de qualidade possuem equipamentos fabricados pela *Berlincourt* (modelo *Piezo  $d_{33}$  meter CPDT-3300*) ou pelo *Institute of Acoustic Academy Sinica* (modelo *Piezo  $d_{33}$  meter ZJ-3B*), sendo que atualmente, somente o ultimo se encontra disponível no mercado [1,19].

As normas *EMAS* referentes à caracterização de materiais piezoelétricos passam por uma fase de reavaliação por uma comissão formada pela *VAMAS* (*Versailles Project on Advanced Materials and Standards*) com o objetivo de adequar as normas às necessidades atuais e também para poder caracterizar as próximas gerações de materiais piezelétricos [1,19].

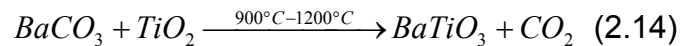
## **2.5. Processos para Obtenção de Pós de BaTiO<sub>3</sub>**

Devido à necessidade de componentes eletrônicos com grau acurado de precisão, elevada performance e confiabilidade torna-se de fundamental importância a produção de pós cerâmicos com granulometria fina, elevada cristalinidade e elevada pureza. Os pós podem ser obtidos por inúmeros métodos entre os quais podem ser citado as reações por mistura de óxidos seguida de calcinação, processo *sol-gel*, processo hidrotérmico e precipitação química entre outros [20].

Para a produção de pós de titanato de bário, o método comumente empregado pelas indústrias é a da mistura de óxidos, que permite a obtenção de pós com elevado grau de cristalinidade a um custo baixo somado a elevada produtividade, principalmente quando comparados com os demais métodos citados anteriormente [1,21].

A mistura de óxidos é caracterizada pela reação ativada termicamente a uma temperatura entre 900°C a 1200°C de uma mistura de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>), segundo a reação descrita na

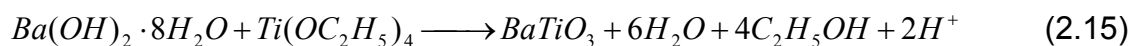
equação 2.14. Tal reação, em escala industrial, é realizada com o auxílio de fornos rotativos, o que garante uma produção do titanato de bário de uma maneira eficiente. Contudo este processo possui como principal desvantagem a limitação em controlar a quantidade de impurezas e a adição de elementos dopantes em proporções da ordem de parte por milhão (ppm) [1,2].



Atualmente, a produção de pós pelo método hidrotérmico vem ganhando destaque por permitir a obtenção de um material com elevado grau de pureza somada a uma granulometria fina e distribuição estreita do tamanho de partículas.

Esta técnica ainda favorece a adição de elementos dopantes em proporções da ordem de parte por milhão (ppm) de uma maneira precisa pois os processos de oxidação, precipitação, cristalização, decomposição, desidratação e a reação de síntese ocorrem em uma única etapa sob condições de pressão e temperatura controladas. A maior desvantagem deste processo é a baixa produtividade e o custo elevado do material, principalmente quando comparado com os pós obtidos através da técnica de mistura convencional de óxidos seguido de calcinação [20,21].

O processo hidrotérmico baseia-se na reação química dos constituintes, normalmente utilizando-se de reagentes na forma líquida, ocorrendo com temperatura na ordem de 100°C e pressão variando entre 15 atm a 65 atm como pode ser observado segundo a reação descrita na equação 2.15 [22,23].



Para que as condições sejam favoráveis para a síntese do titanato de bário, pelo método hidrotérmico, é necessário que o sistema tenha o pH ajustado para valores entre 11 e 13 logo, para anular a acidez devido a presença de íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e controlar o pH, normalmente compostos alcalinos (como por exemplo NH<sub>4</sub>OH, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ou (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH ) são adicionados ao sistema [22,23].

## 2.6. Sinterização e Crescimento de Grãos

O processo de sinterização utiliza o calor como fonte de energia para converter o pó cerâmico em um sólido policristalino através de reações ativadas termicamente.

A sinterização do titanato de bário se dá por mecanismos de difusão (reações no estado sólido), com o uso de pequenas quantidades (da ordem de 0,1% em peso) de agentes formadores de fase líquida como, por exemplo, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Estes têm com o objetivo diminuir a temperatura de sinterização e promover uma densificação mais efetiva do material [24].

Na sinterização via fase sólida, é necessária que o sistema de pó possua elevada relação área/massa. A força motriz para a sinterização origina-se da redução do excesso de energia livre superficial do pó. Em altas temperaturas o material é transportado de regiões de alto potencial químico para aqueles com potencial mais baixo. O transporte de material pode ser feito através de dos mecanismos descritos na Tabela 2.4 e Figura 2.12 [4].

Tabela 2.4 - Tipos de mecanismos de transporte de massa durante a sinterização via fase sólida [5]

Número	Mecanismo	Origem	Destino
1	Difusão pela Superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela Rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de Grão	Pescoço
6	Difusão de Discordâncias	Discordâncias	Pescoço



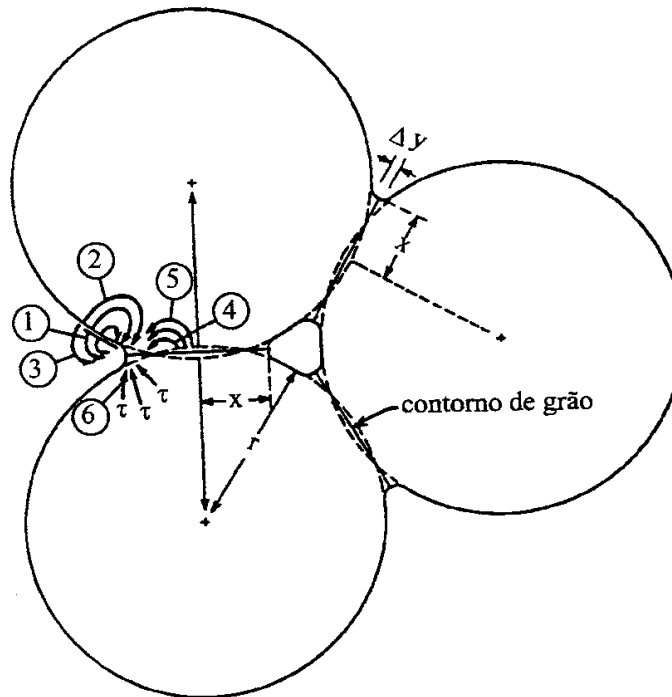


Figura 2.12 - Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa – estágio inicial da sinterização [4]

Microscopicamente os processos de transporte de material durante o processo de sinterização se baseia na diferença de pressão entre a superfícies côncavas e convexas das partículas que levam à formação dos contornos de grãos em direção ao centro da curvatura e resultam na eliminação dos poros e no crescimento de grão [4].

Analisando os mecanismos de transporte de massa citados na Tabela 2.4 é possível separar estes em dois grupos distintos, aqueles que apenas promovem o transporte de massa e os que transportam massa e promovem a densificação. Os mecanismos de difusão pela superfície e a condensação e evaporação pertencem ao primeiro grupo, e a difusão pela rede e a difusão pelo contorno são responsáveis pela densificação do corpo cerâmico e eliminação da porosidade [4,5,25].

A sinterização via fase líquida consiste na introdução de um agente formador de líquido em quantidade suficiente para criar uma camada fina que envolva todas as partículas. Esta técnica é comumente utilizada para se obter

cerâmicas densas utilizando-se de temperaturas menores de sinterização. Este efeito é possível, pois a fase líquida permite um transporte de massa mais efetivo, uma vez que eleva a difusividade do sistema. Este método aumenta levemente a taxa de retração de queima, podendo provocar deformações no corpo cerâmico [4,25].

Para anular o crescimento exagerado de grãos, o líquido deve possuir molhabilidade suficiente para cobrir todas as partículas de uma maneira uniforme. Caso o líquido não tenha viscosidade suficiente para fluir entre as partículas, poderá ocorrer o crescimento exagerado de grãos devido a formação de um ponto de nucleação ou até mesmo uma fase recristalizada durante o resfriamento, resultando em uma microestrutura heterogênea [4,25].

Independente do mecanismo de sinterização predominante, em temperaturas elevadas, o sistema procura fechar ou eliminar os poros pelas partículas que tendem a migrar para os interstícios. Este fenômeno é conhecido como densificação e o mecanismo depende fortemente do grau inicial de empacotamento das partículas e da quantidade de energia fornecido ao sistema na forma de calor e do tempo de queima do material [5,26].

Como pode ser observado na Figura 2.13, a formação de poros no interior dos grãos pode ocorrer através do crescimento rápido e exagerado dos grãos. A cinética para a eliminação dos poros é extremamente lenta e necessita da aplicação de elevados níveis de energia externa e de tempo durante o processo de sinterização. Quando a cinética do crescimento de grãos é muito superior a cinética da eliminação dos poros ocorre o aprisionamento do mesmo no interior dos grãos [1,2,26].

Os poros localizados no interior dos grãos são difíceis de serem eliminados, uma vez que o sistema necessita de elevados níveis de energia para promover a movimentação dos átomos e íons de sua posição original e deslocar os poros em direção aos contornos de grão. Muitas vezes torna-se impossível a eliminação dos poros intergranulares, pois o equilíbrio de energia entre o contorno de grão e o grão ocorre antes que seja fornecido energia suficiente para expulsar o poro de dentro do grão [26].

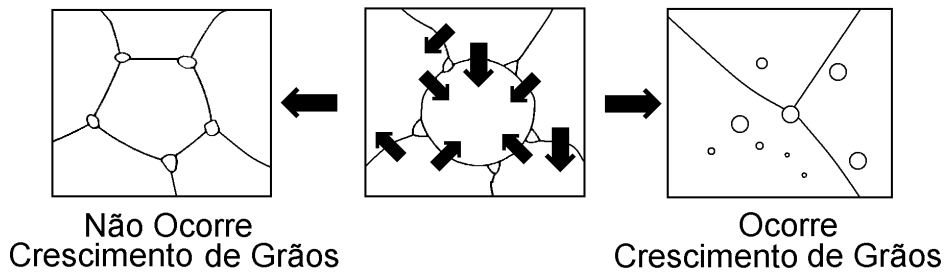


Figura 2.13 - Relação entre a posição dos poros e da taxa de crescimento dos grãos durante o processo de sinterização [26].

A cinética da velocidade de crescimento do grão  $dD/dt$  (onde  $D$  é o diâmetro do grão e  $t$  o tempo) está relacionado com o raio de curvatura  $2/D$  e ser expressa pela relação descrita na equação 2.16, onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade [26].

Como pode ser observado esquematicamente na Figura 2.14, grãos possuem formas irregulares logo, para efeito de cálculos, aproxima-se a forma do grão a um círculo de diâmetro ( $D$ ) conhecido.

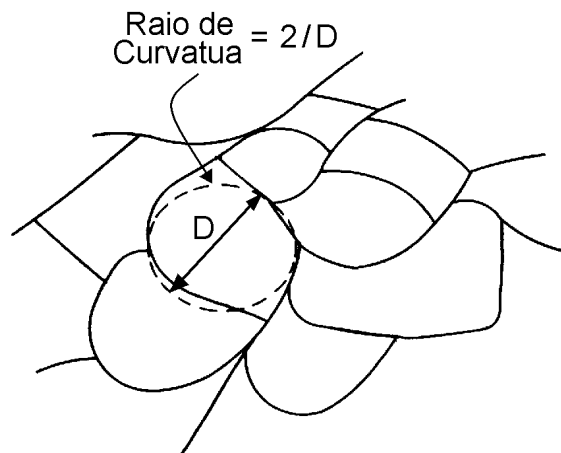


Figura 2.14 - Relação entre o tamanho de grão e diâmetro  $D$  [26].

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot \frac{1}{D} \quad (2.16)$$

Supondo que em  $t=0$  tem-se  $D=D_0$ , logo temos que o tamanho final é dado por  $(D-D_0)$ . Aplicando estas relações a equação 2.16 tem-se:

$$\frac{d(D-D_0)}{dt} = k \cdot \frac{1}{D-D_0} \quad (2.17)$$

Rearranjando a equação 2.17 tem-se:

$$(D-D_0) \cdot d(D-D_0) = k dt \quad (2.18)$$

Integrando a equação 2.18 com as condições de  $t=0$ ,  $D-D_0=0$  para  $t=t$ ,  $D-D_0 = D-D_0$ , tem-se como resultado a equação 2.19. O valor de 2 da fração do sobrescrito em  $t$  é substituído por uma constante  $n$  (este valor pode variar entre 1 a 5, dependendo do tipo de material) resultando na equação 2.20.

$$D-D_0 = k_a \cdot t^{1/2} \quad (2.19)$$

onde  $k_a = \sqrt{2k}$

$$D-D_0 = k_a \cdot t^{1/n} \quad (2.20)$$

Através da equação 2.20 fica evidente que o tempo de patamar de queima é um parâmetro que está diretamente relacionado com a cinética do crescimento de grãos em materiais cerâmicos [26].

## 2.7. Termodinâmica do Crescimento de Grãos

Para que um determinado grão atinja um diâmetro médio ( $D$ ) é necessário uma variação da energia livre do sistema ( $\Delta E$ ), que resulta da variação da energia livre superficial ( $\Delta E_S$ ), da energia livre interna ( $\Delta E_I$ ), da entropia do grão ( $\Delta E_Q$ ) [26].

A energia livre superficial do grão ( $\Delta E_S$ ) é dado pela equação 2.21, onde  $\sigma(d)$  representa a energia superficial pelo diâmetro unitário de um grão.

$$\Delta E_S = \pi \cdot D^2 \cdot \sigma(d) \quad (2.21)$$

A variável  $\sigma(d)$  pode também ser representado em função do diâmetro formado pela junção de partículas primárias durante o processo de sinterização ( $D_p$ ), sua respectiva área superficial ( $S_s$ ) e pela energia superficial da partícula primária ( $\sigma$ ), pela seguinte equação:

$$\sigma(d) = \left( \frac{6}{\pi \cdot D_p^2} + \frac{12}{\pi \cdot D_p \cdot D} \right) \cdot S_s \cdot \sigma \quad (2.22)$$

Substituindo a equação 2.21 na equação 2.22 obtém-se a equação 2.23, onde  $\alpha = 6\sigma\gamma/\pi$  e  $\beta = 12\sigma\gamma D_p/\pi$  e  $\gamma$  uma constante. Assim pode-se obter:

$$\Delta E_S = \left( \frac{6}{\pi \cdot D_p^2} S_s + \frac{12}{\pi \cdot D_p \cdot D} \right) \cdot \sigma \cdot \pi \cdot D^2 = \left( \alpha + \frac{\beta}{D} \right) \cdot \pi \cdot D^2 \quad (2.23)$$

A energia livre interna do grão ( $\Delta E_I$ ) pode ser expressa pela equação 2.24 onde  $\Delta G_V$  representa a energia livre do volume e o valor deste depende do tipo de material.

$$\Delta E_I = \Delta G_V \cdot \frac{\pi}{6} D^3 \quad (2.24)$$

A entropia do grão ( $\Delta E_Q$ ) pode ser representado pela equação 2.25, onde  $N$  representa o número de átomos que formam a partícula primária,  $\rho$  a densidade da partícula primária,  $T$  a temperatura de sinterização (em graus Kelvin)  $k_B$  a constante de Boltzman.

$$\Delta E_Q = \rho N k_B T \frac{\pi}{6} D^3 \quad (2.25)$$

Logo, a energia livre total de um grão de diâmetro médio  $D$  pode ser representada pela equação 2.26, e a Figura 2.15 apresenta a variação da energia livre total em relação ao crescimento de grãos, com a contribuição dos valores de  $\Delta E_S$ ,  $\Delta E_I$ , e  $\Delta E_Q$ .

$$\Delta E = \Delta E_S + \Delta E_I + \Delta E_Q = \left( \alpha + \frac{\beta}{D} \right) \pi D^2 + \Delta G_V \frac{\pi}{6} D + \rho N k_B T \frac{\pi}{6} D^3 \quad (2.26)$$

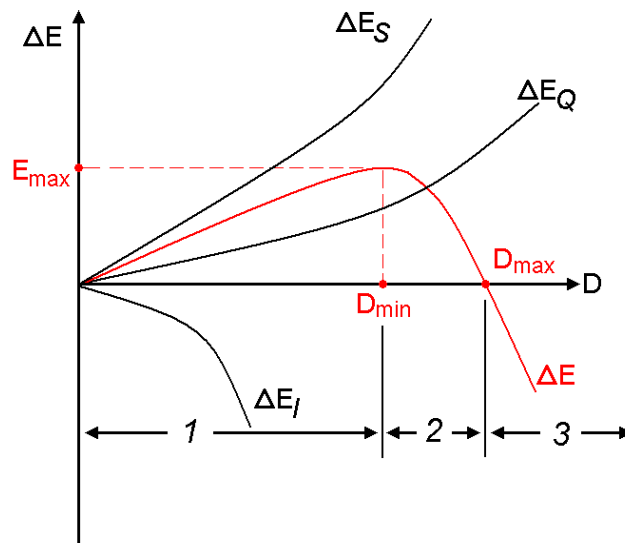


Figura 2.15 - Esboço da variação da energia livre total do sistema ( $\Delta E$ ) em relação ao crescimento de grãos durante o processo de sinterização [26].

Através da equação 2.26 e do gráfico ilustrado na Figura 2.15 é possível observar que existe um certo limite para o crescimento de grãos. A região 1 ilustra uma zona extremamente instável, ou seja, caso o grão não tenha atingido um tamanho mínimo este tenderá a deixar de existir, uma vez que o sistema minimizará a energia total igualando o tamanho de grão a zero, logo para casos reais esta região é desconsiderada [5,26].

Após o grão ultrapassar um determinado tamanho  $D$ , fica evidente que quanto maior for o tamanho do grão menor será a energia livre total do sistema. Este ponto corresponde ao  $D_{min}$  do gráfico, logo o tamanho máximo de um grão ( $D_{max}$ ) é definido como o ponto no qual a energia livre do sistema é igual a zero,

ou seja, a soma da energia livre da superfície e da entropia são balanceadas com a energia livre do interior do grão [26].

Tão logo o sistema atinja o seu equilíbrio, cessa-se o efeito de crescimento do grão e como consequência, acredita-se que o tamanho real do grão fica compreendido na região 2, entre os valores de tamanho mínimo ( $D_{min}$ ) e tamanho máximo ( $D_{max}$ ) [26].

## 2.8. Crescimento de Grãos Anômalos em Titanato de Bário

Normalmente, são adicionados aditivos como o  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  entre outros, ao pó de titanato de bário para formar uma fase líquida durante a sinterização com o objetivo de auxiliar a densificação do material. Com o avanço da tecnologia aplicada à produção de pós cerâmicos (elevado grau de pureza, distribuição fina e estreita do tamanho de partículas, elevada cristalinidade), ao contrário de algumas décadas atrás, atualmente é possível obter material cerâmico com elevado grau de densificação utilizando-se de teores cada vez menores destes aditivos [1,21,22]. Mesmo utilizando-se destes pós com pureza e granulometria adequada para o processamento, a partir da década de 1980, tanto as indústrias como a comunidade científica vêm relatando a aparição de grãos exageradamente crescidos (com tamanho médio superiores a  $50\mu m$ ) espalhados sobre uma matriz formada por uma microestrutura fina (em torno de  $5\mu m$ ) em cerâmicas baseadas em titanato de bário [27].

Muito se tem pesquisado sobre a origem dos grãos anômalos em titanato de bário, alguns pesquisadores têm relatado a existência de grãos com tamanho médio superiores a  $100\mu m$  [28,29] Os prováveis fatores que podem estar influenciando no crescimento anormal de grãos são a razão molar entre os íons bário e titânio ( $[Ba]/[Ti]$ ), quantidade e tipos de elementos dopantes. A razão  $[Ba]/[Ti]$  é um fator importante que influencia significativamente o desenvolvimento microestrutural. O crescimento anormal de grãos, algumas vezes denominado também como recristalização secundária, é caracterizado pela rápida nucleação e crescimento de grãos. [30].

A influência de pequenas variações na estequiometria foram investigadas por *Hayashi et al* [28]. As composições com excesso de dopantes substitucionais ao sítio B (aos íons de  $Ti^{4+}$ ) do titanato de bário caracterizaram-se por apresentarem grãos exageradamente crescidos. E este comportamento foi sensivelmente dependente da variação de estequiometria através da adição de pequenas quantidades de dopantes (na ordem de 0,5% em mol). Através destes resultados, muitos pesquisadores da comunidade científica [27,28,29] têm relatado que a aparição de grãos anômalos é freqüente em composições na qual a razão entre bário e titânio se mostra levemente superiores ou inferiores a 1 ( $[Ba]/[Ti]=0,9999$  ou  $[Ba]/[Ti]=1,0001$ ).

## 2.9. Defeitos Iônicos

Um cristal ideal possui os cátions e os ânions ordenados em um espaço tridimensional obedecendo a uma regularidade e a repetição da estrutura. Este fato não ocorre em cristais reais, pois se estima que uma unidade de silício semiconductor intrínseco possui em torno de  $10^{13}$  defeitos por  $cm^3$ . Tal imperfeição é originada pela presença de defeitos que podem ser classificados como pontuais, lineares e espaciais, que exercem uma grande influência nas propriedades dos materiais. Isto faz com que a propriedade de um cristal dependa muito mais dos defeitos do que da própria estrutura. Logo é importante o conhecimento destes para melhorar e também possibilitar o controle das propriedades [5,31].

Uma das formas mais comum da presença destes tipos de defeitos são a forma de vacâncias e os átomos intersticiais. Tais imperfeições podem ser resultantes da variação da composição estequiométrica nos óxidos que compõe as cerâmicas, e estes podem ser divididos em dois grupos: óxidos deficientes de oxigênio (óxidos com excesso de metais) e óxidos deficientes em metais (óxidos com excesso de oxigênio) [5].

No caso dos materiais cerâmicos com propriedades eletro-eletrônicas, o defeito pontual passa ter maior importância, uma vez que os fenômenos da condutividade iônica e eletrônica dependem da quantidade de elétrons livres



(cargas negativas) e de buracos (cargas positivas) presentes na estrutura do material [5,31].

Através da dopagem é possível aumentar o efeito de semicondutividade do titanato de bário. As características elétricas destas cerâmicas são muito sensíveis à adição de elementos dopantes e com isso pode-se maximizar as propriedades elétricas [5].

Para o titanato de bário, comumente, são encontrados defeitos pontuais como, por exemplo, vacâncias de bário, vacâncias de titânio e átomos substitucionais ao bário quando o  $\text{BaTiO}_3$  é dopado com elementos do tipo  $D_2\text{O}_3$  (onde  $D$  pode ser lantânio, ítrio entre outros elementos químicos trivalentes), ou íons substitucionais ao titânio da estrutura [24,28,29].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram utilizados os materiais e reagentes apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Origem e pureza dos materiais e reagentes utilizados para a realização do trabalho.

MATERIAL	FÓRMULA QUÍMICA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Titanato de Bário	BaTiO <sub>3</sub>	TAM <i>Ceramics</i>	99,8%
Nitrato de Ítrio	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6·H <sub>2</sub> O	<i>AESAR</i>	99,8%
Dióxido de Titânio	TiO <sub>2</sub>	<i>Riedel-de Haën</i>	99,5%
Nitrato de Bário	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Química Moderna	99,8%
Sílica (# 325)	SiO <sub>2</sub>	<i>Aldrich</i>	99,9%
Pasta de Prata*	-	<i>DEMETRON</i>	-
Acetato de Iso Amila	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<i>VETEC</i>	98,0%

\* O fabricante não forneceu dados em relação a composição química, assim como a pureza.

#### 3.1. Preparação dos Pós de BaTiO<sub>3</sub>

Para este estudo foram preparados dois tipos de pós de titanato de bário: i) com adição de formadores de fase líquida, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>; e ii) dopados com íons de bário (Ba<sup>2+</sup>) e de ítrio (Y<sup>3+</sup>), nas proporções molares de 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,20% e 0,30%.

Os íons dopantes, foram adicionados ao pó de titanato de bário na forma de nitrato de ítrio hexahidratado (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6·H<sub>2</sub>O) e nitrato de bário (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Para se obter melhor homogeneização, os nitratos foram diluídos em água deionizada e misturados em um agitador magnético durante 4 horas, juntamente com o pó de titanato de bário na forma de solução aquosa, com a temperatura fixa em 75°C até atingir uma consistência pastosa. Após este procedimento a mistura foi seca em estufa à 60°C durante 24 horas, seguida de desaglomeração em peneira com abertura de 150 µm (malha 100) e o pó resultante foi armazenado em dessecador durante um período mínimo de 4 horas.

## 3.2. Caracterização do Pó de BaTiO<sub>3</sub>

Tanto o pó comercial como os pós dopados foram caracterizados por difratometria de raios-X (*DRX*), distribuição do tamanho de partículas (pela técnica de sedimentação baseada na lei de *Stokes*), área superficial específica (*BET*) e também por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*).

### 3.2.1. Difração de Raios-X

A identificação de um determinado material é baseado na difração de um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda  $\lambda$ , através de interferências destrutivas ou construtivas pelos planos de alta concentração atômica da amostra. As interferências construtivas produzem reflexões em determinadas direções, definidas pela lei de Bragg ( $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ , onde  $n$  é um número inteiro que corresponde a ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios-X), fornecendo assim informações referentes a distância inter-planares e a intensidade da reflexão, o que possibilita a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente [32]

A caracterização dos pós pela técnica da difratometria de raios-X foi realizada utilizando-se um difratômetro *Siemens*, modelo *D 5000*, com tubo de cobre a 40kV e 40mA, sistema de filtragem monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , modo contínuo a  $0,33^\circ$  por minuto. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFRAC plus – EVA* (base de dados centrada no sistema *JCPDS*).

### 3.2.2. Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pós de titanato de bário foi obtida pela técnica baseada na sedimentação de partículas. Essa técnica consiste na determinação da fração de partículas em um plano de determinada profundidade em uma suspensão homogênea diluída (<4% vol.). Partículas de

todos os tamanhos podem se depositar através do plano, mas somente aquelas menores que um determinado tamanho, de acordo com a lei de Stokes, permanecerão neste plano ou acima dele após um certo tempo. A concentração da suspensão normalmente é determinada a partir da intensidade relativa  $I/I_0$  da luz transmitida ou de raios-X [33].

Foram primeiramente preparadas soluções com pós de  $BaTiO_3$ , utilizando como meio líquido a água e adicionando-se o defloculante poliacrilato de amônia (DREW). As soluções foram dispersas em ultra-som com amplitude de 15,0  $\mu m$  (pico-a-pico), durante 2 minutos e posteriormente analisadas em equipamento *Sedigraph 5000D Micrometrics Corporation*. As curvas de distribuição de tamanho de partículas foram obtidas utilizando-se dos resultados fornecidos em termos de massa acumulada (em porcentagem) por diâmetro esférico equivalente das partículas.

### 3.2.3. Área Superficial Específica

A técnica para a determinação da área superficial específica consiste na medida das alterações de fluxo sofridas por uma mistura de gases de nitrogênio ( $N_2$ ) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do nitrogênio líquido. Equações matemáticas baseadas nos trabalhos de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) permitem relacionar a área específica de uma amostra a partir da adsorção física de moléculas de  $N_2$ , sendo que cada molécula deste gás ocupa uma área de 16,2  $A^2$ . Técnicas automatizadas envolvem a admissão gradual do gás e proporciona uma medida da adsorção em condições de quase-equilíbrio, fornecendo dados das isotermas de fisiosorção [33].

Para a determinação da área específica do pó de titanato de bário foi utilizado o equipamento *Micrometrics Gemini II 2370*, e para evitar a influencia da água, adsorvida na superfície da amostra, estas permaneceram em uma estufa a uma temperatura de 150°C durante 24 horas.

### 3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons, emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra através de lentes magnéticas percorre a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons de modo semelhante à formação de imagem em um cinescópio convencional. A imagem da amostra possui um efeito tridimensional, uma vez que os elétrons gerados são resultados da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração. Tal projeção permite a avaliação da geometria da morfologia das dimensões dos pós, aglomerados, grãos e das partículas primárias que compõem o material entre outras características [32,34].

A caracterização dos pós foi realizada no microscópio *Philips FEG XL-30*, com feixes de elétrons incidentes de 30kV e o pó foi depositado sobre uma base de alumínio e recoberto com uma fina camada de ouro por vaporização.

### 3.3. Compactação dos Pós de BaTiO<sub>3</sub>

A compactação dos pós de titanato de bário foi realizada através da prensagem uniaxial (prensa uniaxial hidráulica manual com carga máxima de 15 toneladas) Cada amostra, conformada na forma de pastilhas (discos), foi resultado da prensagem de 2,0 g de pó, após umidificação com 2% em peso de água deionizada, em um molde de aço cilíndrico de dupla ação com 20 mm de diâmetro, e uma pressão de 350 kg/cm<sup>2</sup> aplicada durante 30 segundos.

Foi também realizado um estudo utilizando-se da prensagem isostática utilizando-se de pó de titanato de bário sem dopagem. Para tal foram preparados 2 lotes, cada uma contendo 12 amostras. Cada pastilha foi resultado da prensagem de 2,0g de pó (umidificado com 2% em peso de água deionizada) em um molde de aço cilíndrico de dupla ação com 20mm de diâmetro a uma pressão de 350 kg/cm<sup>2</sup> aplicada durante 30 segundos. Um dos lotes foi separado e posteriormente prensado isostaticamente a uma pressão de 1400 kg/cm<sup>2</sup> aplicada durante 60 segundos

### 3.4. Adição de Fase Líquida

Para o estudo da adição de fase líquida, conhecido também como agentes de sinterização, pequenas quantidades de fase líquida, na forma de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), foram adicionadas ao pó comercial de titanato de bário.

A homogeneização entre o titanato de bário e 2% em mol de dióxido de titânio foi feita em moinhos de bolas com meios de zircônia na proporção em peso de 2:1 durante 6 horas em meio alcoólico. Após a secagem o pó foi desaglomerado, prensado uniaxialmente e sinterizado.

O silício ( $\text{SiO}_2$ ) foi adicionado ao titanato de bário utilizando-se de um fluxo (uma fase amorfa, não detectável por difração de raios-X), produzido essencialmente por uma mistura de  $\text{BaTiO}_3$  (TAM *Ceramics*) e  $\text{SiO}_2$ , com estequiometria de 0,7mol e 0,3 mol respectivamente.

A mistura foi inicialmente fundida utilizando-se de uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto até atingir a temperatura de  $1500^\circ\text{C}$  durante um período de 30 minutos. Em seguida, o material fundido, foi resfriado em água a  $0^\circ\text{C}$ . O material foi seco em uma estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 horas, depois moído em almofariz de ágata e peneirada em malha 400 ( $< 38\mu\text{m}$ ).

A homogeneização entre o titanato de bário e o fluxo, em quantidade suficiente para adicionar o equivalente a 1% em mol de  $\text{SiO}_2$ , foi feita em moinhos de bolas com meios de zircônia na proporção em peso de 2:1 durante 6 horas meio alcoólico. Após a secagem o pó foi desaglomerado, prensado uniaxialmente e sinterizado.

### 3.5. Sinterização dos Compactos de $\text{BaTiO}_3$

As amostras conformadas foram secas em estufa durante 24 horas à  $60^\circ\text{C}$  e depois sinterizadas ao ar, utilizando-se de um forno elétrico (*Lindberg-1600°C*). Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados diferentes curvas de sinterização.

Para o estudo da influência da temperatura de queima, as amostras foram sinterizadas ao ar utilizando-se de temperaturas de 1300°C, 1325°C, 1350°C, 1375°C e 1400°C. Para esta condição o tempo de patamar de queima foi fixo em 1 hora com a taxa de aquecimento e resfriamento em 5°C por minuto.

Para o estudo da influência do tempo do patamar de queima foram utilizados patamares que variaram de 2 horas a 12 horas, com incremento de 2 horas, temperatura fixa de 1350°C e taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C por minuto.

Para o estudo da influência da adição dos agentes de sinterização e dos íons dopantes, as condições de queima foram fixadas na temperatura de sinterização em 1350°C com patamar de queima de 2 horas com a taxa de aquecimento a 5°C por minuto (com um patamar de 1 hora a 600°C). Para o resfriamento a taxa foi de 3°C por minuto até 1000°C e esta temperatura foi mantida durante uma hora. Após esta etapa prosseguiu-se o resfriamento natural do forno até a temperatura ambiente.

### **3.6. Caracterização das Amostras Sinterizadas**

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à porosidade e densidade aparentes (PA e DA respectivamente). Analisou-se ainda a morfologia das microestruturas do compacto sinterizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o tamanho médio de grãos foi determinado através do método dos interceptos. Amostras foram selecionadas e separadas para posterior caracterização das propriedades piezelétricas.

#### **3.6.1. Determinação de Porosidade Aparentes**

As medidas de porosidade e densidade aparentes foram realizadas utilizando-se da técnica de imersão, baseada na teoria de *Arquimedes* [35]. As amostras foram submersas em água por 24 horas, a temperatura ambiente, e em seguida mediu-se a massa imersa  $M_i$  e a massa úmida  $M_u$ . E após a

secagem das amostras, realizadas em estufa, a 110°C por 24 horas, foi medida a massa seca  $M_s$ .

Através das equações 3.1, 3.2 e 3.3 foi possível calcular a densidade e a porosidade aparentes, além da densidade relativa à teórica ( $DR$ ) das amostras sinterizadas. A densidade teórica utilizada foi de 6,02g/cm<sup>3</sup> [2]

$$DA = \frac{M_s}{M_U - M_i} \rho_L \quad (3.1)$$

$$\%PA = \frac{M_U - M_s}{M_U - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\%DR = \frac{DA}{DT} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.6.2. Análise Microestrutural

Após a sinterização, as amostras foram polidas utilizando-se de lixas de SiC com granulometrias de 400*mesh* e 600*mesh*, nesta ordem, passando para o polimento em suspensão de alumina 1,0µm e posteriormente para pasta de diamante 0,25 µm. As amostras foram então limpas, com o auxílio de ultrassom, e atacadas termicamente durante 18 minutos a uma temperatura 100°C abaixo daquela utilizada para sinterização.

A caracterização da microestrutura, após o recobrimento da superfície da amostra com uma camada fina de ouro por vaporização, foi realizada através da microscopia em microscópio eletrônico de varredura *Philips FEG XL-30*, com feixes de elétrons incidentes de 30kV.



### 3.6.3. Caracterização das Propriedades Elétricas

Os eletrodos foram aplicados nas duas faces das amostras cerâmicas através da aplicação de uma suspensão de prata diluída em acetato de iso amila (na proporção de 10:1 em volume). As amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 550°C durante 18 minutos para permitir a completa adesão da prata à superfície do material cerâmico.

As amostras de titanato e bário foram submetidos ao processo de polarização através da introdução das mesmas em um banho de óleo de silicone com a temperatura ajustada para 10°C abaixo da temperatura de *Curie* (medidas em laboratório) e submetidas a um campo elétrico de 2,0kV/mm durante 45 minutos.

A caracterização e o cálculo, das constantes piezelétricas, foram realizados baseados nas normas internacionais EMAS-6001-6005. As medidas de impedância foram realizadas no equipamento *HP 4194A LP Gain Phase Impedance Analyser*. Este mesmo equipamento, acoplado a um forno tubular, foi utilizado para a determinação do ponto de *Curie*, das amostras de titanato de bário.

A curva de histerese ferroelétrica foi obtida com a da utilização de um sistema composto pelo osciloscópio *HP 55645A*, gerador de funções *HP 33120A* e um amplificador de sinais modelo *Trek 610D*.

O fluxograma mostrado na Figura 3.1 apresenta as principais etapas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

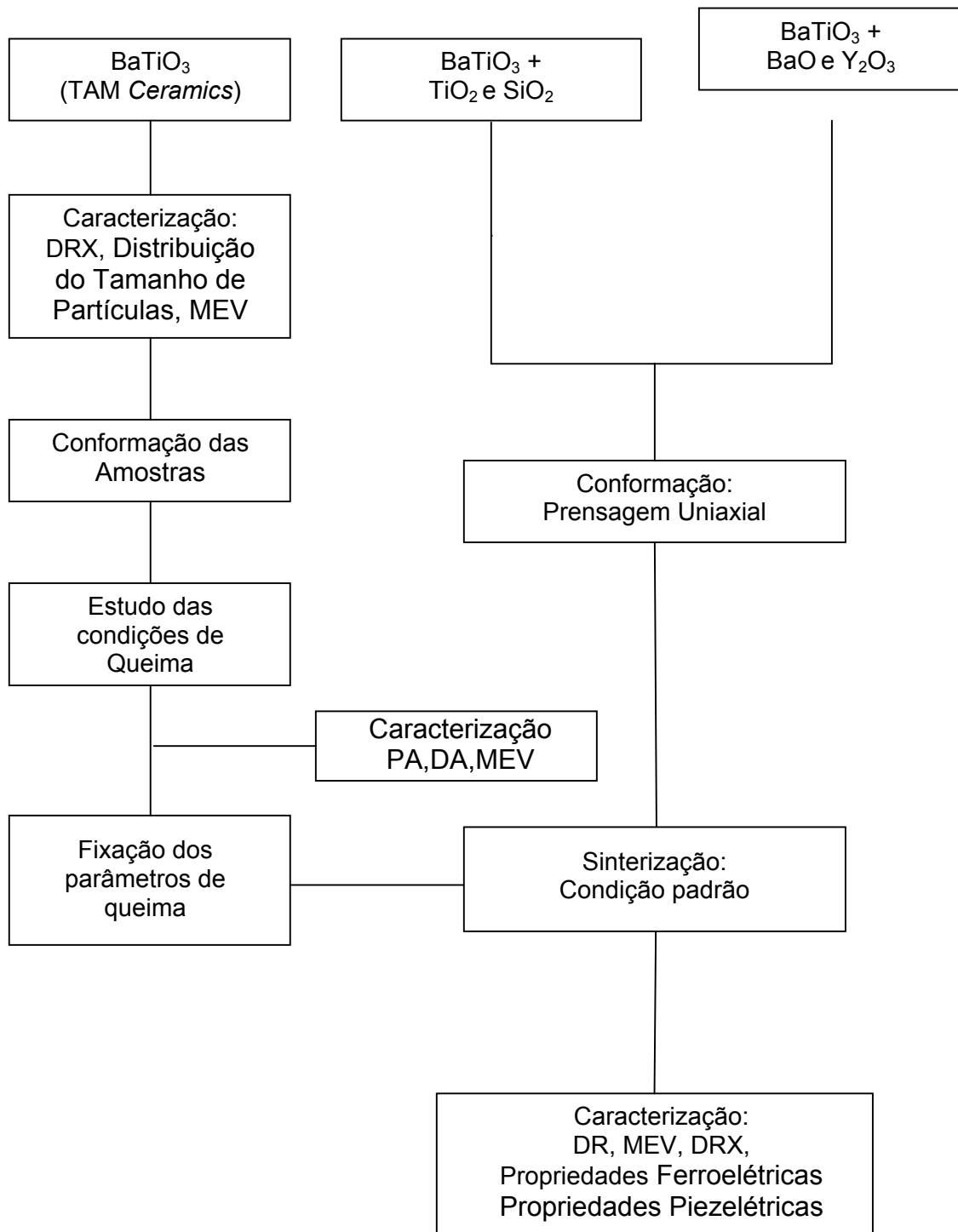


Figura 3.1 – Fluxograma das principais etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho.



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Propriedades Químicas e Físicas do Pó de BaTiO<sub>3</sub>

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as características, químicas e físicas respectivamente, do pó de titanato de bário sintetizado pelo método hidrotérmico fornecido pela TAM *Ceramics*.

Tabela 4.1 - Análise química do pó de titanato de bário (*TICON HPB*) fornecido pela TAM *Ceramics*.

Análise Química	% em Massa
SiO <sub>2</sub>	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
TiO <sub>2</sub>	34,17
SrO	0,03
BaO	65,25
CO <sub>2</sub>	0,13
Perda ao Fogo	0,18
Razão [BaO] / [TiO <sub>2</sub> ]	0,995

Tabela 4.2 - Resultado da análise de área superficial (por BET), densidade (por picnometria de Hélio) e tamanho médio de partícula.

	Pó de titanato de bário ( <i>TICON HPB</i> )
Área superficial	3,402 m <sup>2</sup> / g
Densidade	5,90 g / cm <sup>3</sup>
Tamanho Médio de Partículas	0,98 μm

OBS: Densidade Teórica do BaTiO<sub>3</sub>: 6,02g/cm<sup>3</sup>

Pode se observar da Tabela 4.1 que o teor de BaO e TiO<sub>2</sub> perfaz um total de 99,42% da massa total do sistema e que embora a área superficial não seja muito elevada trata se de um pó com tamanho médio de partículas em torno de 0,98 μm e também apresenta uma distribuição relativamente estreita do tamanho médio das partículas, conforme indica o gráfico ilustrado na Figura 4.1.

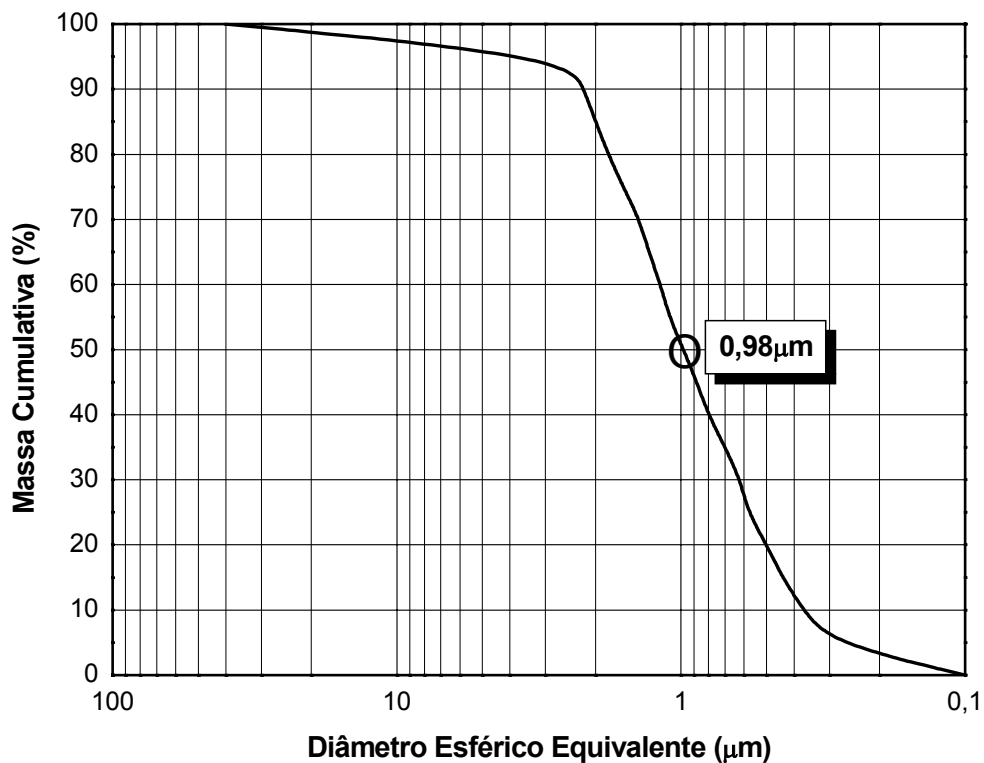


Figura 4.1 - Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de titanato de bário da TAM Ceramics.

A morfologia e a presença de aglomerados, estes provavelmente responsáveis pela curva de distribuição de partículas, pode ser observado na micrografia do pó ilustrado na Figura 4.2.

Através da difração de raios-X, representado na Figura 4.3, foi possível detectar (dentro do limite do equipamento) a presença de uma fase única de titanato de bário na forma tetragonal.

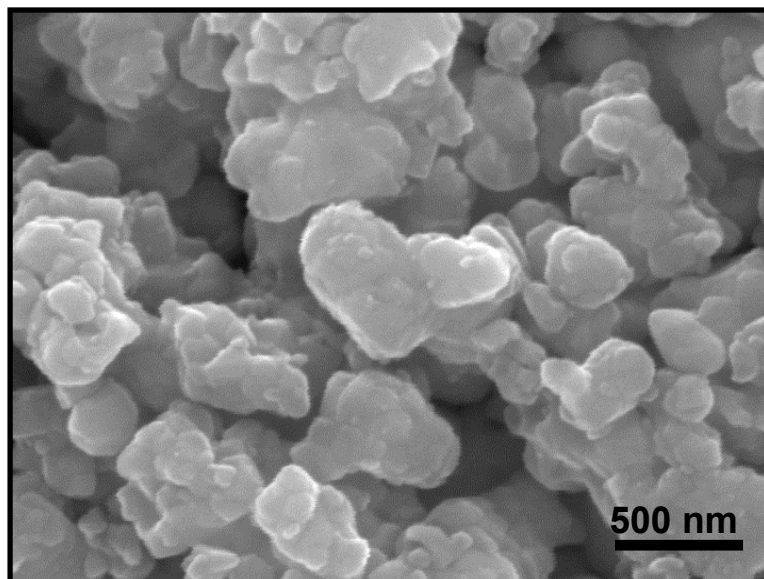


Figura 4.2 - Micrografia do pó de titanato de bário comercial.

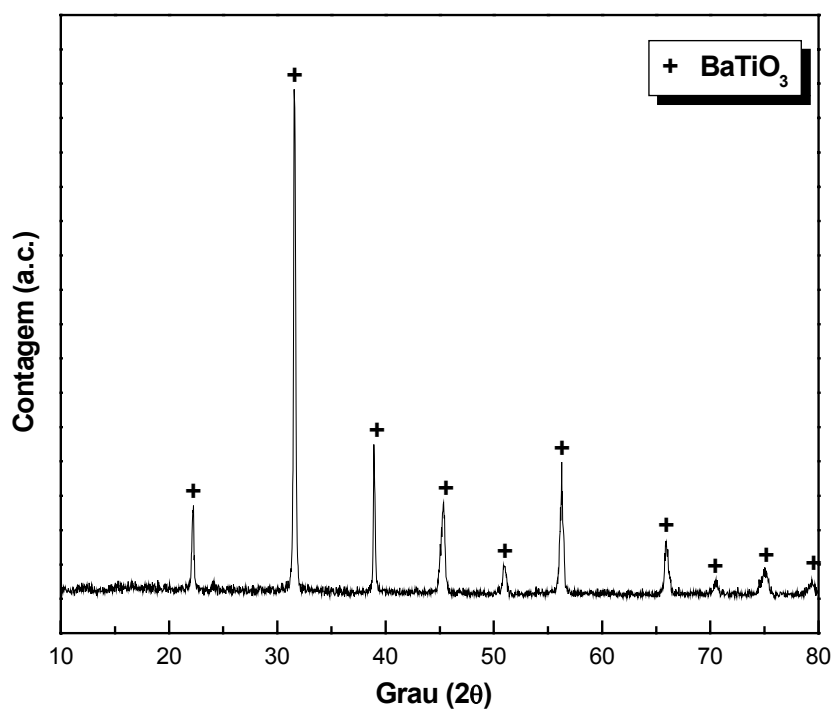


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X do pó de titanato de bário comercial da TAM Ceramics.

## 4.2. Prensagem Uniaxial e Prensagem Isostática

Segundo dados da literatura, quanto maior for o empacotamento das partículas em um compacto a verde, menor será a retração de queima somado a uma maior densificação quando comparado com o mesmo material possuindo menor grau de empacotamento [1-5].

Através da aproximação das partículas supõe-se que estas terão um número maior de pontos de contato e conseqüentemente necessitará de menor energia para que ocorram processos como difusão e transporte de massa. Esta maior densificação do compacto verde pode ser obtido através da prensagem isostática [9].

Os resultados observados na Tabela 4.3 mostram que a prensagem isostática não trouxe ganhos significativos, em termos de densidade à verde e densidade relativa após a sinterização, para o titanato de bário comercial. Este fato pode ter ocorrido, principalmente, devido a carga aplicada (mesmo utilizando-se da carga máxima do equipamento) não ter sido suficiente para quebrar os aglomerados (como ilustra a micrografia da Figura 4.2) do pó, resultando na similaridade dos valores de densidades com o pó prensado uniaxialmente. Com a quebra dos aglomerados (através da moagem ou utilizando-se de ultra-som), provavelmente, as amostras prensadas uniaxialmente e as prensadas isostaticamente, apresentariam um empacotamento mais efetivo.

Para que após a sinterização, o titanato de bário, apresente uma densidade relativa em torno de 99% é necessário que o compacto verde tenha uma densidade relativa superior a 60% [2]. Logo devido à proximidade dos valores obtidos entre os dois métodos de compactação e conformação de pó, e também pelo fato das literaturas [5,9,24] mencionarem que cerâmicas, baseadas em titanato de bário, com densidades relativa superiores a 95% apresentam resultados de medidas elétricas satisfatórias, utilizou -se apenas da prensagem uniaxial para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4.3 - Densidade relativa (DR) das amostras de titanato de bário à verde e após sinterização (1350°C / 2h).

Prensagem Uniaxial		Prensagem Isostática	
DR (verde)	Desvio Padrão	DR (verde)	Desvio Padrão
53,51 %	± 3,22	53,95 %	± 3,24
DR (sinterizada)	Desvio Padrão	DR (sinterizada)	Desvio Padrão
97,21 %	± 0,67	97,44 %	± 0,51

### 4.3. Estudo das Condições de Sinterização

Inicialmente, foi realizada uma série de queimas utilizando-se do pó de titanato de bário sem a adição de aditivos de sinterização ou dopantes, para verificar a ocorrência ou não do crescimento de grãos anômalos variando apenas os parâmetros de tempo e temperatura.

Como pode ser observada na Figura 4.4 a variação de temperatura não trouxe ganho significativo nos valores da densidade relativa do material (foram obtidos valores de 95,74% ±0,71 para as amostras queimadas em 1300°C e 97,52% ±0,12 para as de 1400°C) e através da Figura 4.5 é possível observar que o incremento da temperatura de sinterização pouco influenciou o tamanho médio dos grãos. As Figura 4.6 e a Figura 4.7 ilustram a micrografias do titanato de bário queimadas a 1300°C e 1400°C, respectivamente.

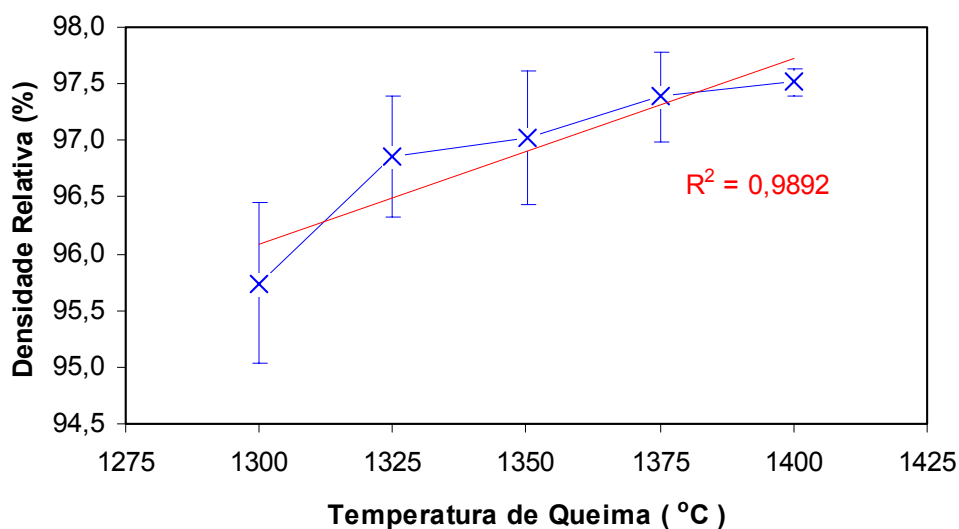


Figura 4.4 - Variação da densidade relativa com a temperatura de sinterização para amostras de titanato de bário (tempo de patamar de 1 hora).



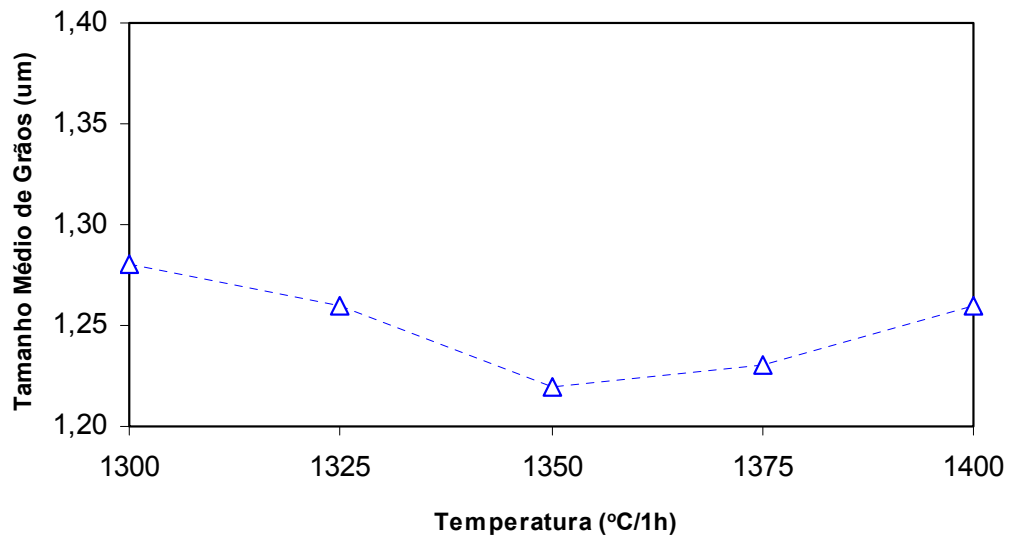


Figura 4.5 - Relação entre tamanho médio de grãos em relação a temperatura de sinterização (tempo de patamar de 1 hora)

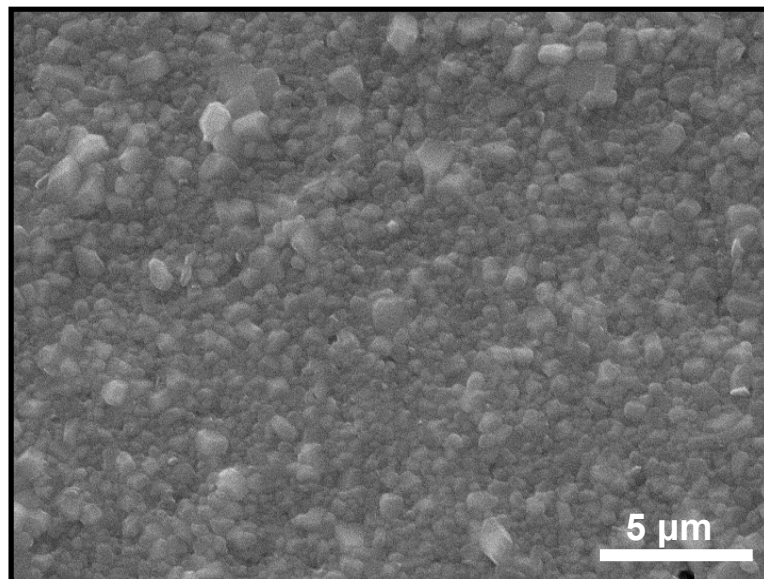


Figura 4.6 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1300°C com patamar de 1 hora.

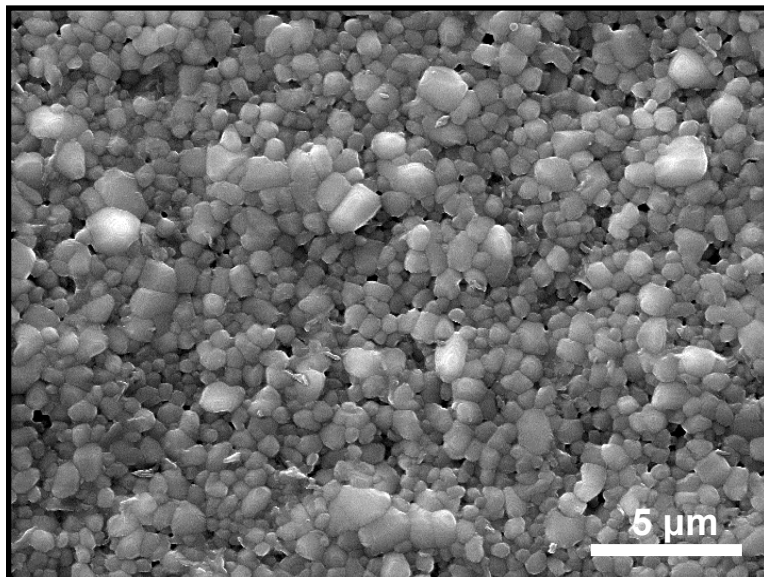


Figura 4.7 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1400°C com patamar de 1 hora.

Com o objetivo de se verificar a influência do tempo de queima sobre o crescimento de grãos

A variação do tempo do patamar de queima não trouxe ganhos significativos nos valores da densidade relativa (ocorreu uma variação entre  $97,08\% \pm 0,34$  a  $97,32\% \pm 0,26$ ) e também no tamanho médio dos grãos conforme mostra a Figura 4.8.

As micrografias das Figura 4.9 e Figura 4.10 ilustram a superfície do titanato de bário sinterizado a 1350°C com patamares de queima de 2 horas e 12 horas respectivamente.

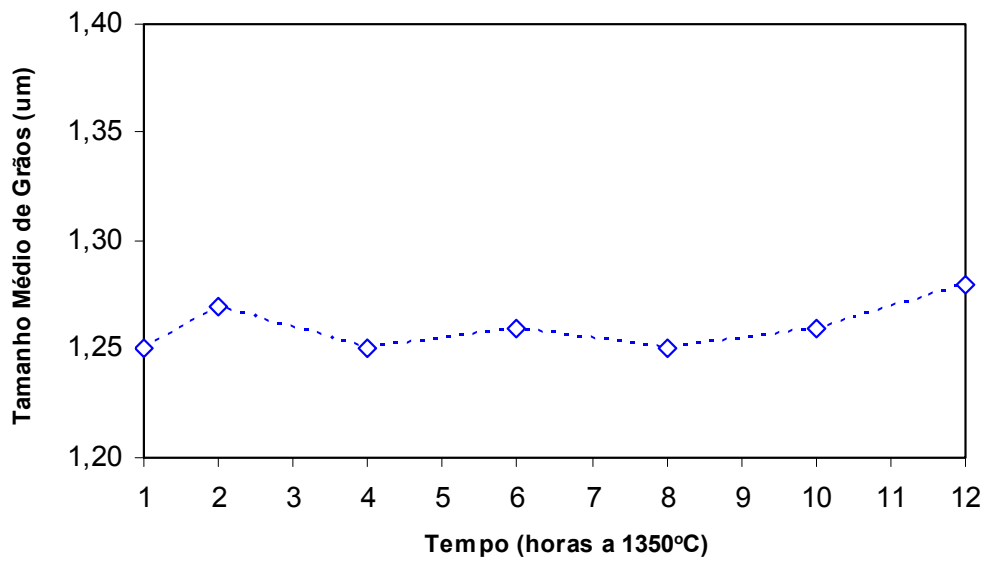


Figura 4.8 - Variação do tamanho médio de grãos em relação ao tempo de patamar de sinterização (temperatura de 1350°C).

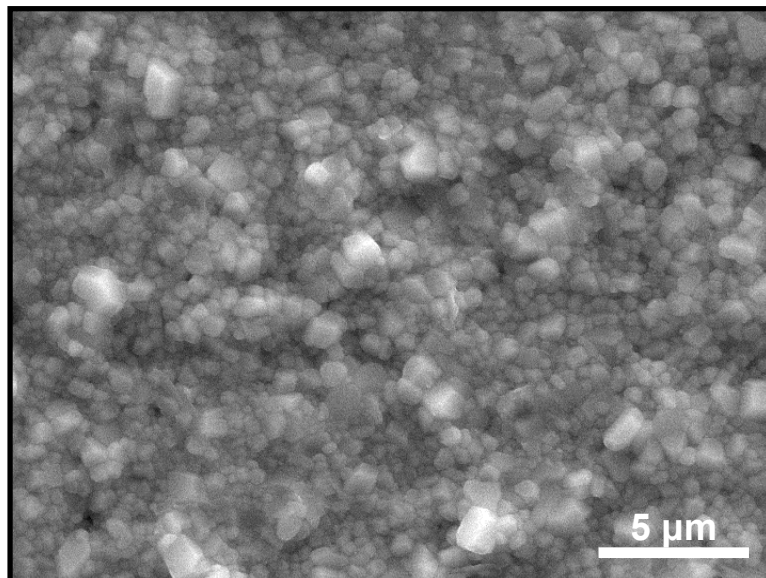


Figura 4.9 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas.

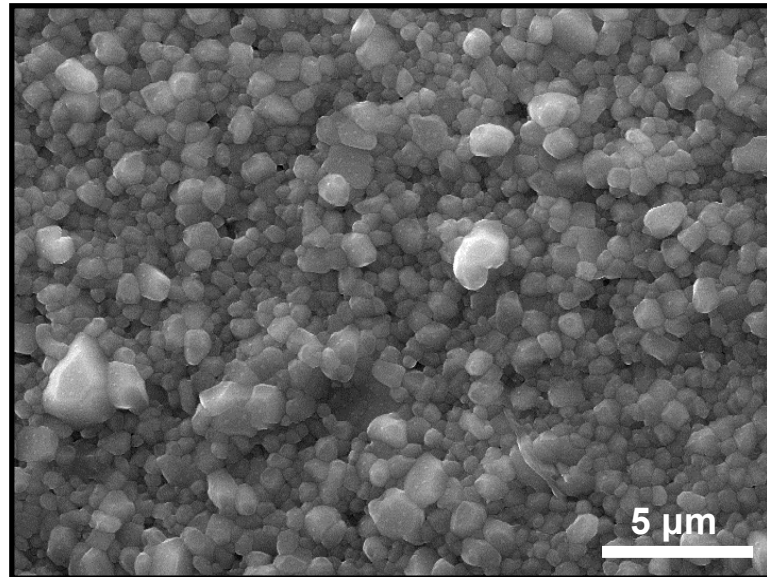


Figura 4.10 - Micrografia da superfície polida da amostra de titanato de bário sinterizado a 1350°C com patamar de 12 horas.

A partir das micrografias das Figura 4.6, Figura 4.7, Figura 4.9 e da Figura 4.10 observou que o aumento da temperatura e do tempo de queima pouco influenciou no crescimento dos grãos, uma vez que para todas as condições de queima o tamanho médio dos grãos (calculado pelo método dos interceptos) atingiu valores da ordem de 1,2  $\mu\text{m}$ .

Através destes resultados, pôde-se observar que o mecanismo descrito pela equação 2.21 ( $D-D_0 = t^{1/n}$ ) não pode ser aplicado para modelar a evolução da cinética de crescimento do grão para as condições de queima utilizadas nesta série de experimentos.

Com base na equação 2.26 e na Figura 2.15, é possível observar que a consolidação efetiva do grão de titanato de bário, ou seja, o equilíbrio energético do sistema ocorreu a um patamar de queima inferior a uma hora, uma vez que o aumento do tempo do patamar de queima não trouxe um aumento significativo no tamanho médio dos grãos.

Pode, também, se concluir que o aumento da temperatura não influenciou no crescimento dos grãos, tal fato comprova que a temperatura de 1350°C é mais do que suficiente para promover a consolidação do grão. Logo se supõe que o tamanho do grão conseguiu atingir o seu valor mínimo ( $D_{min}$ ) quando queimado a 1350°C durante uma hora. Provavelmente a equação 2.21 ( $D-D_0 = t^{1/n}$ ) poderá ser utilizada para modelar a cinética de crescimento de grãos com condições de patamares de queima inferiores a uma hora.

Uma vez o grão atingindo o tamanho mínimo ( $D_{min}$ ) dificilmente este terá o seu tamanho médio aumentado variando a temperatura e o tempo, pois se acredita que o sistema estando em equilíbrio o fornecimento de energia pelo processo de sinterização não é o suficiente para causar reorientação ou até mesmo a mudança na posição dos átomos presentes na rede cristalina do material.

Após a análise destes resultados, somadas aos estudos sobre sinterização do titanato de bário realizados por *Oppolzer* [30], *Hennings et al* [36] e *Okazaki* [2], as condições de queima para as demais experiências foram fixadas na temperatura de sinterização em 1350°C com patamar de queima de 2 horas com a taxa de aquecimento a 5°C por minuto (com um patamar de 1 hora a 600°C). Para o resfriamento a taxa foi de 3°C por minuto até 1000°C e esta temperatura foi mantida durante uma hora. Após esta etapa prosseguiu-se o resfriamento natural do forno até a temperatura ambiente. A Figura 4.11 ilustra a curva de queima padronizada.

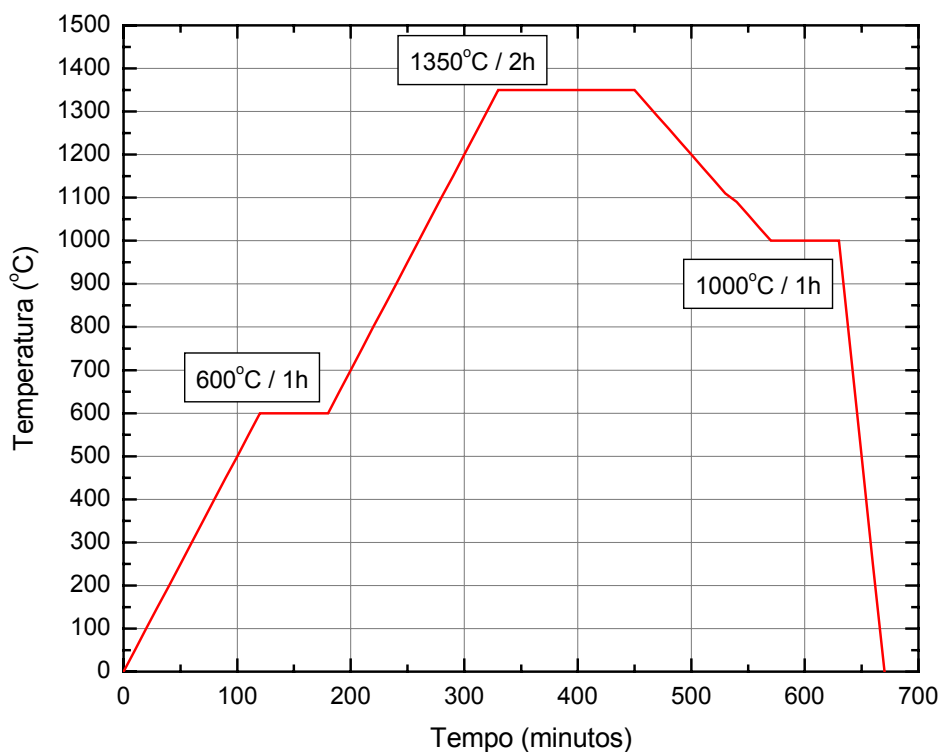


Figura 4.11 - Esboço da curva de queima padronizada para sinterização de amostras de titanato de bário.

#### 4.4. Estudo da Influência da Fase Líquida

Desequilíbrios energéticos (suficientes a ponto de provocar aumento no tamanho do grão) podem resultar da introdução de um ou mais componentes no sistema e que tenha magnitude suficiente para variar a energia livre superficial, a entropia ou a energia livre interna do sistema. Isto pode ser realizado através da adição de pequenas quantidades de fase líquida ou através da adição de dopantes substitucionais aos átomos da rede cristalina do material.

Com base nos trabalhos de Kirby e Wechsler [37] que estudaram a influência da adição de fase líquida através da variação da estequiometria entre BaO e TiO<sub>2</sub>, foram preparadas amostras com 2% em mol em excesso de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) adicionados ao pó de titanato de bário comercial.

A Figura 4.12 ilustra o diagrama de equilíbrio do  $\text{BaTiO}_3$  com excesso de  $\text{TiO}_2$  [5]. Neste diagrama, é possível observar com detalhes as fases presentes para adições de 51%, 52% e 53% em mol de  $\text{TiO}_2$ .

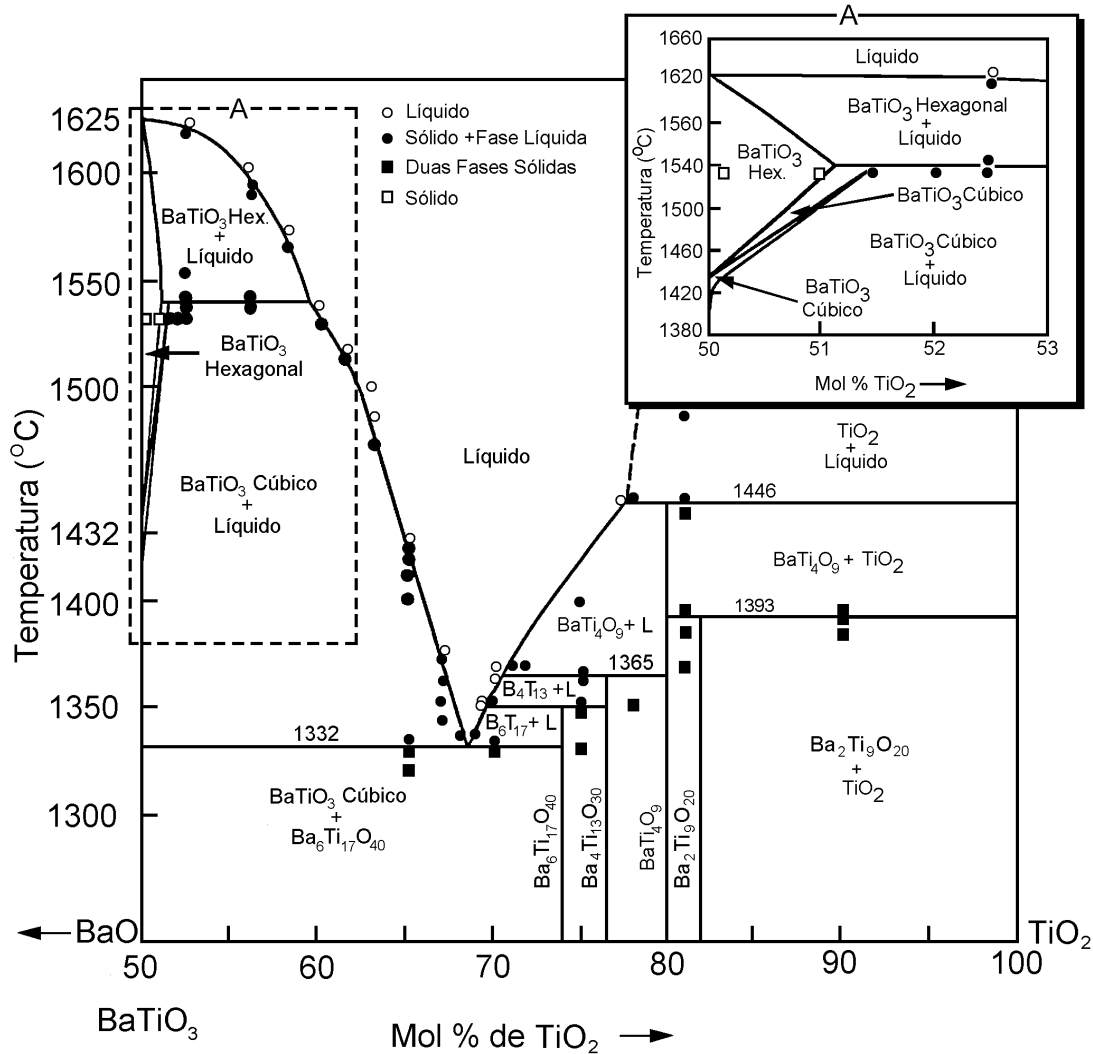


Figura 4.12 - Diagrama de Equilíbrio para  $\text{BaTiO}_3$  [5].

A introdução de excesso de  $\text{TiO}_2$  contribuiu para a densificação do material, uma vez que para este caso foi alcançada uma densidade relativa de  $97,90\% \pm 0,25$  em comparação a densidade relativa de  $97,21 \pm 0,67$  obtida para o pó de titanato de bário puro (este foi sinterizado como referência junto com o material adicionado de dióxido de titânio).

Como pode ser observado na micrografia ilustrada na Figura 4.13, não foi observado um aumento significativo no tamanho médio de grãos (2,1 $\mu\text{m}$  de tamanho médio de grãos) ou a aparição de grãos anômalos. Através da análise de *EDS* não se observou nenhuma região de excesso de  $\text{TiO}_2$  que poderia indicar a segregação e falta de homogeneização.

O diagrama de equilíbrio entre o  $\text{BaTiO}_3$  e o  $\text{TiO}_2$  (Figura 2.13) mostra a grande probabilidade do  $\text{TiO}_2$  ter formado a fase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , porém acredita-se que este esteja dissolvida na forma de solução sólida ou dispersa sobre o contorno de grão do material [37].

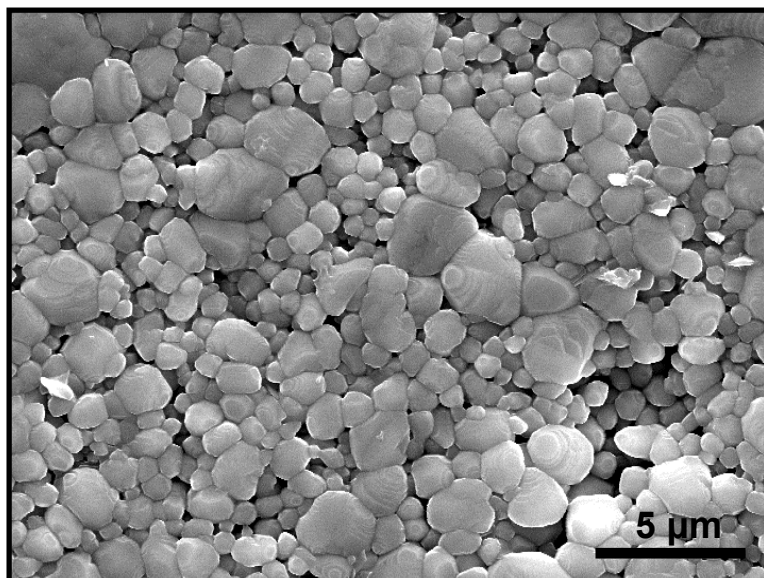


Figura 4.13 – Micrografia da superfície polida do titanato de bário (2 mol % de  $\text{TiO}_2$ ) e sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas.

*Sung et al* [38] realizaram um estudo na qual a adição de uma suspensão contendo o equivalente a 1% em mol  $\text{SiO}_2$  sobre o compacto verde resultaram na aparição de grãos de  $\text{BaTiO}_3$  com tamanho médio superiores a 100 $\mu\text{m}$ . Baseado nestes resultados, o  $\text{SiO}_2$  foi adicionado ao  $\text{BaTiO}_3$  através da utilização de uma fase amorfa (fluxo), produzido essencialmente por uma mistura de 70% em mol de  $\text{BaTiO}_3$  (TAM *Ceramics*) e 30% em mol de  $\text{SiO}_2$ , conforme indica o diagrama de equilíbrio da Figura 4.14, tentou se obter resultados expressivos de crescimento de grãos através da sinterização líquida reativa [39].



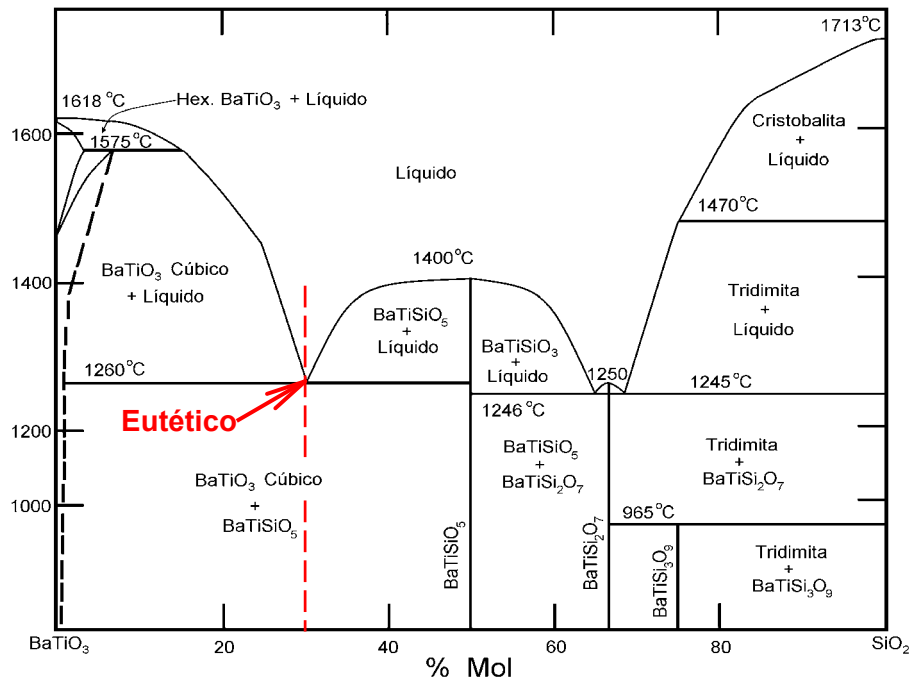


Figura 4.14 - Diagrama de Equilíbrio entre  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  [24].

O pó amorfo produzido foi adicionado ao titanato de bário comercial, em uma quantidade suficiente para introduzir o equivalente a 1,0% em mol de  $\text{SiO}_2$ . Estes foram homogeneizados com o auxílio de moinho de bolas com meios de zircônia na proporção de 2:1 em peso utilizando-se de meio alcoólico durante um período de 6 horas. A mistura foi seca e peneirada em malha 100 ( $<150 \mu\text{m}$ ) e o pó resultante foi prensado em forma de pastilhas e sinterizadas ao ar a  $1350^\circ\text{C}$  durante 2 horas, resultando na microestrutura ilustrada na Figura 4.15.

Apesar da amostra sinterizada apresentar uma densidade relativa de  $97,84\% \pm 0,13$  (em comparação a densidade relativa de  $97,16\% \pm 0,40$  do titanato de bário puro), a adição da uma fase amorfa não produziu o efeito esperado ( $3,3\mu\text{m}$  de tamanho médio de grãos) porém este apresentou um crescimento de grãos ligeiramente superior quando comparado com o titanato de bário adicionado de  $\text{TiO}_2$ . Para localizar o  $\text{SiO}_2$  adicionado ao material foi utilizada a técnica de micro-sonda (EDS) durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura e também não foi possível à identificação dos elementos presentes devido ao baixo índice de contagem.

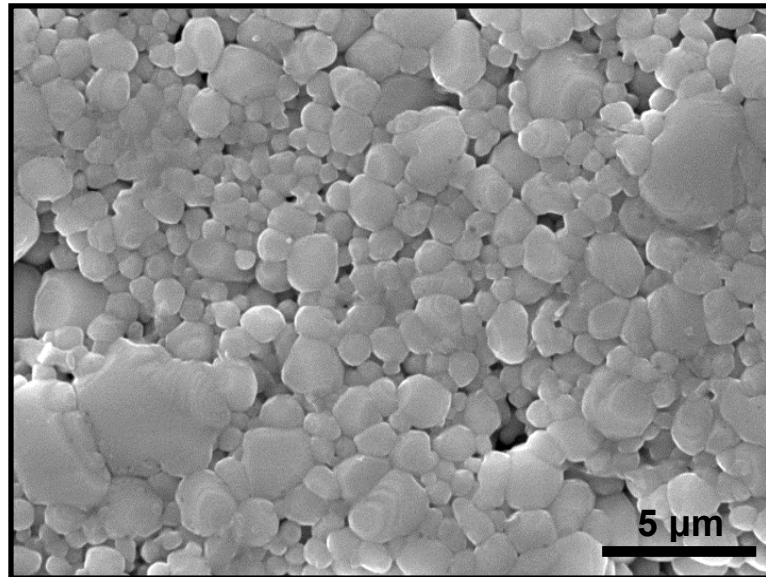


Figura 4.15 - Micrografia do titanato de bário adicionado de fluxo (teor de  $\text{SiO}_2$  ajustado para 1% em mol) e sinterizado a  $1350^\circ\text{C}$  com patamar de 2 horas.

O fluxo (fase vítrea) foi introduzido ao sistema com o objetivo de que formassem pontos de precipitação, ou seja, regiões com elevado nível de energia livre, para promover o crescimento de grãos através da sinterização reativa. Acredita-se que tal fato não ocorreu porque provavelmente pelo fato da fase líquida ter atingido uma viscosidade suficiente para cobrir todas as partículas, e com isso não se criou regiões de nucleação durante o processo de sinterização.

Para verificar o efeito da recristalização, a amostra vítrea foi tratada termicamente a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora e o tratamento térmico resultou em uma microestrutura ilustrada na Figura 4.16 e a difração de raios-X da indicou a presença de  $\text{BaTiSiO}_5$  e  $\text{BaTiO}_3$  no fluxo recristalizado.

Portanto a adição de fase líquida não pode ser considerada, neste caso, como o responsável para a aparição ou a nucleação de grãos anômalos.

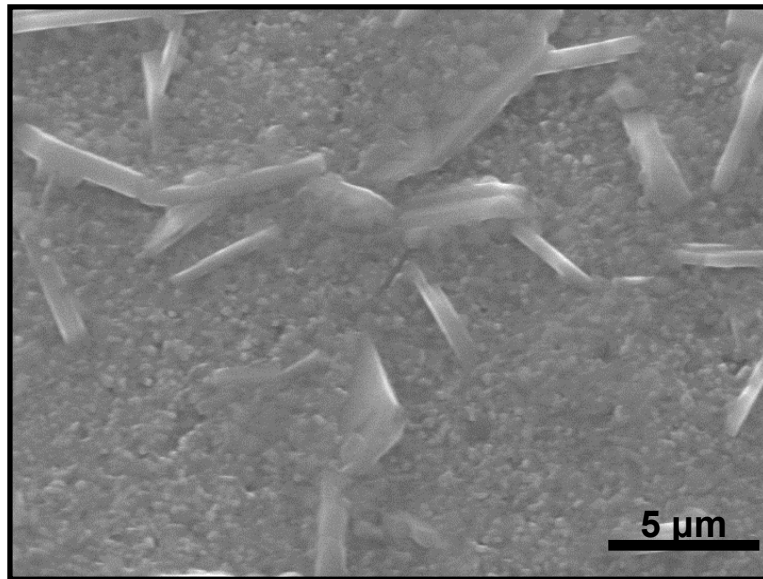


Figura 4.16 - Micrografia do fluxo após tratamento térmico

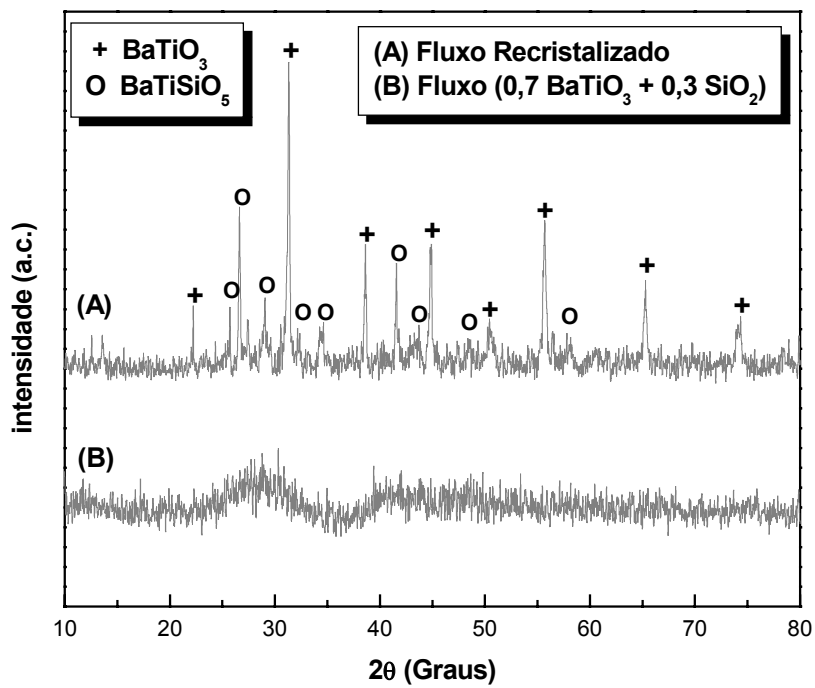


Figura 4.17 - Difratoogramas de raios-X ilustrando as reflexões basais correspondentes ao fluxo e a do fluxo recristalizado a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

*Wang et al* [40] realizaram um trabalho semelhante, porém utilizando-se de um fluxo baseado em óxido de chumbo e concluíram que a adição de elementos promotores de densificação não é suficiente para promoverem a aparição de grãos anômalos em cerâmicas baseadas em titanato de bário, o que reforça a possibilidade da aparição de grãos anômalos estarem associados aos elementos dopantes substitucionais aos sítios A ( $\text{Ba}^{2+}$ ) e B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) da estrutura do titanato de bário [41].

Baseando-se na equação 2.26 e no gráfico da energia livre ilustrado na Figura 2.15, a adição de um agente formador de fase líquida ( $\text{TiO}_2$ ) ou a adição de um fluxo (mistura entre 0,7  $\text{BaTiO}_3$  + 0,3  $\text{SiO}_2$ ) teoricamente, ocasionaria no aumento da energia livre do sistema através da criação de pontos de precipitação durante a sinterização ou o efeito de recristalização durante o resfriamento, resultando no aumento do tamanho médio do grão. Tal fato não foi observado, uma vez que o líquido formado, provavelmente, teve viscosidade suficiente para migrar entre as partículas evitando a formação de pontos de nucleação e se estabilizaram formando fases como  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  e o  $\text{BaTiSiO}_5$  na forma de solução sólida [5,24,37,38].

O aumento da temperatura ou do tempo de sinterização provavelmente não levaria ao crescimento exagerado de grãos. Esta afirmação é baseada nos dados da literatura [28,29,37] que correlacionam a aparição de grãos anômalos na microestrutura através de um crescimento rápido em condições na qual o tempo do patamar de queima é inferior a 2 horas.

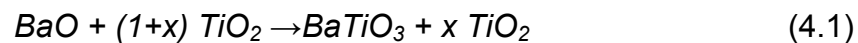
Devido ao baixo teor de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  adicionados ao titanato de bário, que correspondem às quantidades comumente utilizadas por pesquisadores da comunidade científica, pelas indústrias e fabricantes de componentes eletrônicos baseados em  $\text{BaTiO}_3$ , não pode se observar com clareza na microestrutura resultante a localização destes componentes. Uma vez que estes elementos são utilizados como aditivos de densificação, a introdução de porcentagens superiores provocariam uma queda brusca nas propriedades ferroelétricas do material através da formação de outras fases resistivas principalmente sobre o contorno de grão [2,5,26].

#### 4.5. Estudo do Efeito da Dopagem

Como pôde ser observado pelas experiências e pelos estudos realizados anteriormente é pouco provável que a origem dos grãos anômalos em titanato de bário seja exclusivamente dependente do tempo, da temperatura e dos aditivos de sinterização.

Acredita-se que a aparição de grãos anômalos em cerâmicas baseadas em titanato de bário, está relacionada com a quantidade molar dos elementos pertencentes aos sítios A e B, ou seja a razão  $[BaO] / [TiO_2]$ . Logo é grande a probabilidade da quantidade de dopantes e principalmente da densidade dos defeitos iônicos estarem diretamente relacionadas com o mecanismo de crescimento dos grãos para esta classe de cerâmicas [29]

Segundo dados fornecidos pelo fabricante o pó de titanato de bário possui  $TiO_2$  em excesso ( $[BaO]/[TiO_2]=0,995$ ), este provavelmente foi propositalmente adicionado ao material para favorecer o processo de densificação. A estequiometria deste sistema pode ser representada pela equação 4.1.



Trabalhos realizados por *Hayashi* [28] e *Brzozowski et al* [42] tiveram como principal foco verificar a influência da adição de íons nióbio (este, substitucional ao íon titânio na estrutura do titanato de bário), ou seja o aumento da concentração de íons ao sítio B. Apesar destes terem apresentados resultados significativos, pouco se tem pesquisado sobre a influência de dopantes substitucionais ao sítio A.

Deste modo, procurou-se alterar a razão  $[BaO]/[TiO_2]$  através da adição de íons ítrio ( $Y^{3+}$ ) e íons bário ( $Ba^{2+}$ ) e correlacionar com a aparição de grãos anômalos.

Os íons foram adicionados ao pó de titanato de bário na forma de nitratos diluídos em solução aquosa. A mistura não foi calcinada para evitar a segregação dos dopantes e principalmente a contaminação e a perda de material durante a etapa de desagregação do pó por moagem.

Para verificar a influência dos gases da decomposição dos nitratos foi realizada uma varredura com temperaturas de queima variando entre 1250°C e 1350°C, com incremento de 25°C utilizando-se de pó de titanato de bário dopado com 0,15% em mol de ítrio ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). Como pode ser observado na Tabela 4.4, até temperaturas da ordem de 1275°C as amostras apresentaram baixos valores de densidades relativas e a 1250°C as amostras apresentaram absorção de água da ordem de 2,2%, o que leva a crer que até temperaturas da ordem de 1000°C a amostra tenha permeabilidade suficiente para permitir a fuga dos gases resultantes da decomposição dos nitratos.

Portanto, a porosidade resultante da decomposição dos nitratos pode praticamente ser considerada mínima, uma vez que a decomposição dos mesmos ocorrerem a temperaturas da ordem de 300°C e pela existência de um patamar a 600°C durante uma hora na curva de sinterização padronizada (Figura 4.11).

Tabela 4.4 - Relação entre temperatura de queima (patamar de 2 horas) e suas respectivas densidades relativas e absorção de água (%).

Temperatura de Queima (°C)	$\rho$ Relativa (%)	Absorção de Água (%)
1250	86,54 $\pm$ 1,83	2,18 $\pm$ 0,01
1275	92,23 $\pm$ 1,02	0,89 $\pm$ 0,02
1300	93,73 $\pm$ 0,70	0,91 $\pm$ 0,01
1325	93,86 $\pm$ 0,53	0,86 $\pm$ 0,03
1350	93,23 $\pm$ 0,58	0,86 $\pm$ 0,02

Em seguida foi realizado uma série de queimas (seguindo o padrão ilustrado no gráfico da Figura 4.11) com o titanato de bário dopado com 0,05%; 0,10%; 0,15%; 0,20% e 0,30% em mol de ítrio e bário.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.5 e Figura 4.18 (adição de íons ítrio) é possível notar que os valores densidade relativa diminuem com o aumento do teor de dopante.

Observando também os resultados da Tabela 4.6 e Figura 4.19 é possível notar um comportamento semelhante para as amostras dopadas com íons

bário. Para ambos os casos são possíveis observar um declínio expressivo nas densidades relativa a partir da dopagem com concentrações superiores a 0,15% em mol.

Tabela 4.5 - Densidade relativa (DR) em relação a quantidade de íons ítrio (mol%) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

Adição de Ítrio (Y)						
Mol %	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
DR (%)	96,48	96,07	95,66	91,07	88,68	84,96
Desvio Padrão ( $\pm$ )	1,09	0,57	0,42	0,72	0,52	0,66

Tabela 4.6 - Densidade relativa (DR) em relação a quantidade de íons bário (mol%) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

Adição de Bário (Ba)						
Mol %	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
DR (%)	96,68	96,42	96,46	92,21	87,98	84,71
Desvio Padrão ( $\pm$ )	0,99	0,91	1,08	0,56	1,02	0,74

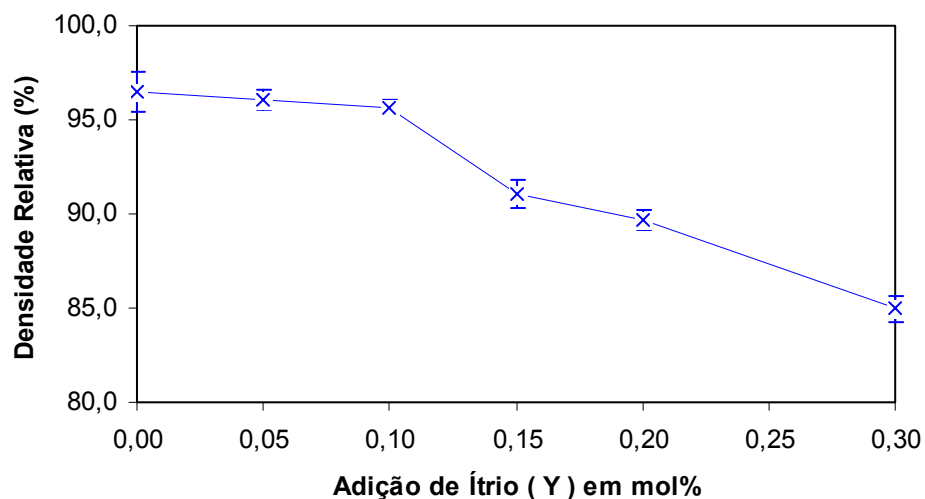


Figura 4.18 – Relação entre densidade relativa e quantidade de dopante em mol% para o titanato de bário adicionados de íons ítrio após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

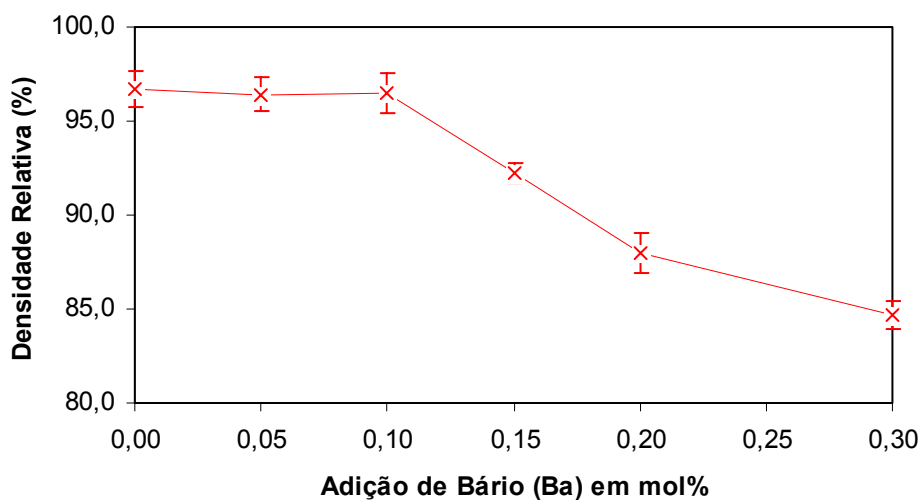


Figura 4.19 - Relação entre densidade relativa e quantidade de dopante em mol% para o titanato de bário adicionados de íons bário após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

As Figura 4.20, Figura 4.21 e a Figura 4.22 apresentam, respectivamente, as micrografias das amostras dopadas com 0,10%, 0,15% e 0,30% em mol de ítrio. As Figura 4.23, Figura 4.24 e a Figura 4.25 apresentam, respectivamente, as micrografias das amostras dopadas com 0,10%, 0,15% e 0,30% em mol de bário.

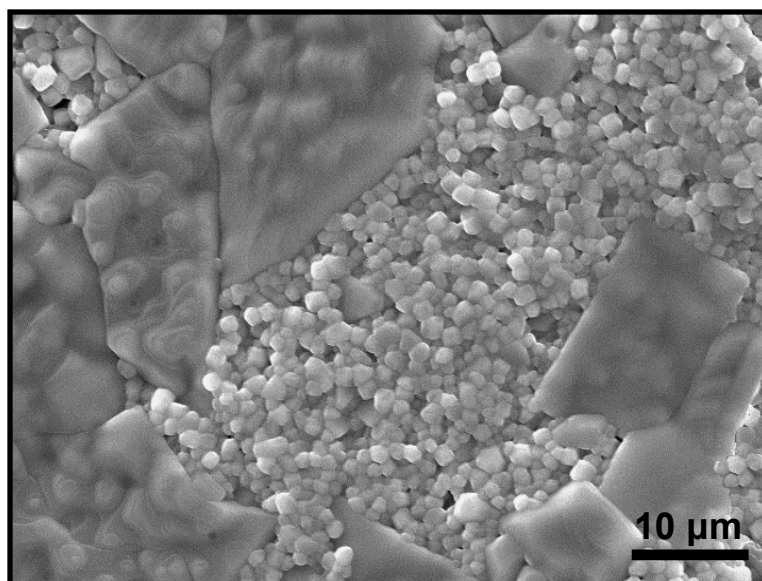


Figura 4.20 - Superfície polida do titanato de bário (0,10% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.



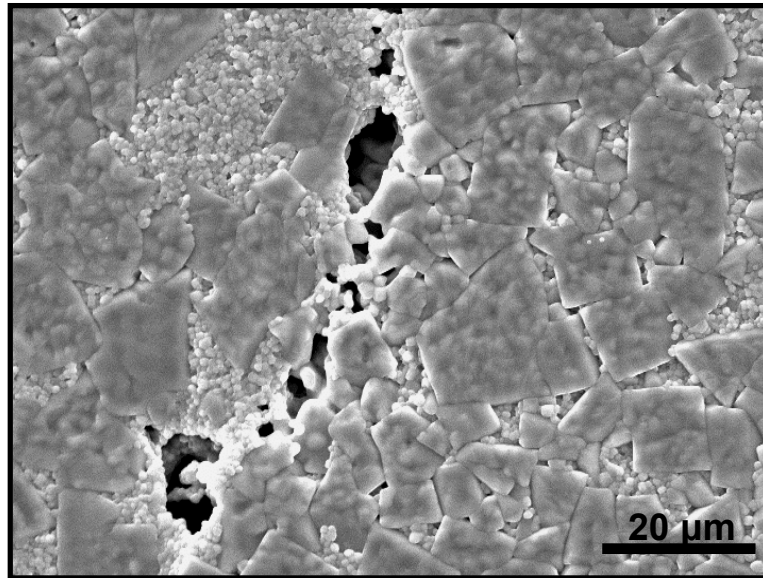


Figura 4.21 - Superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

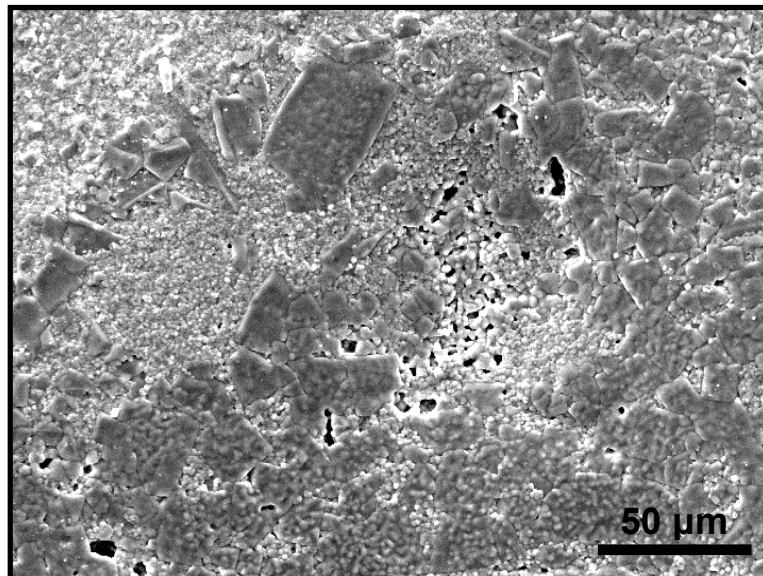


Figura 4.22 - Superfície não polida do titanato de bário (0,30% em mol de íons ítrio) após sinterização a 1350°C com patamar de 2 horas.

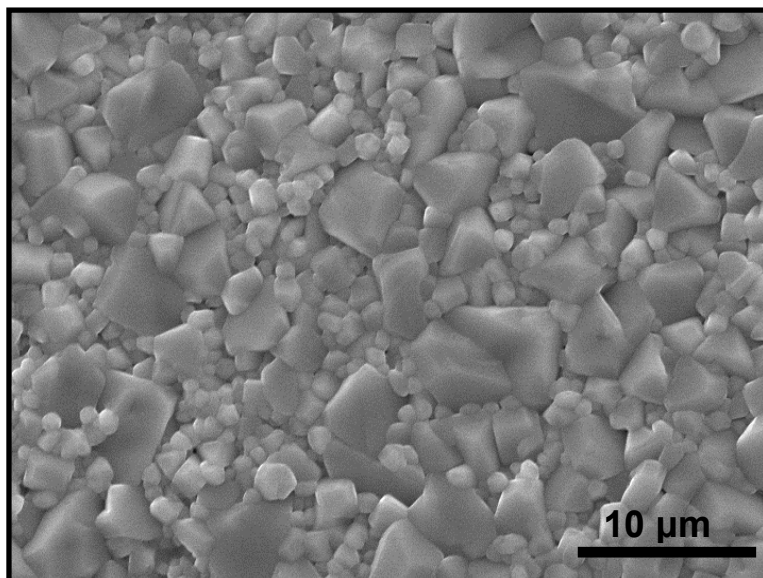


Figura 4.23 - Superfície polida do titanato de bário (0,10% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2horas.

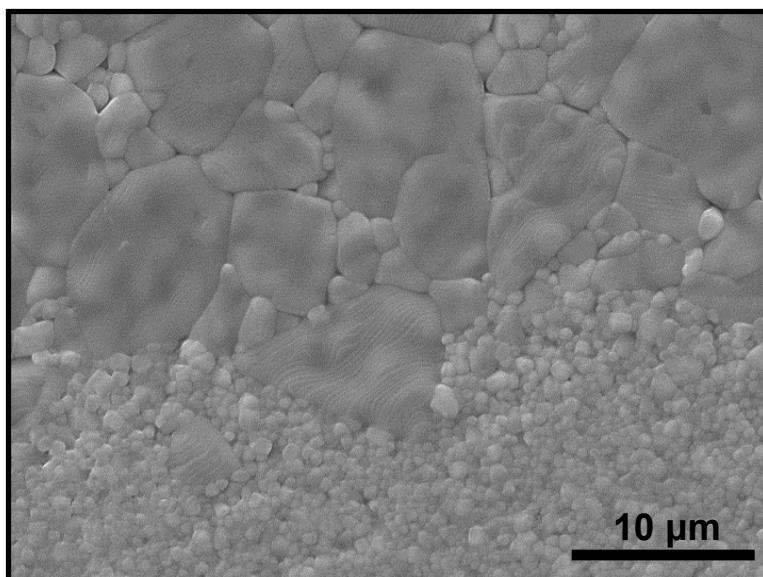


Figura 4.24 - Superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2horas.

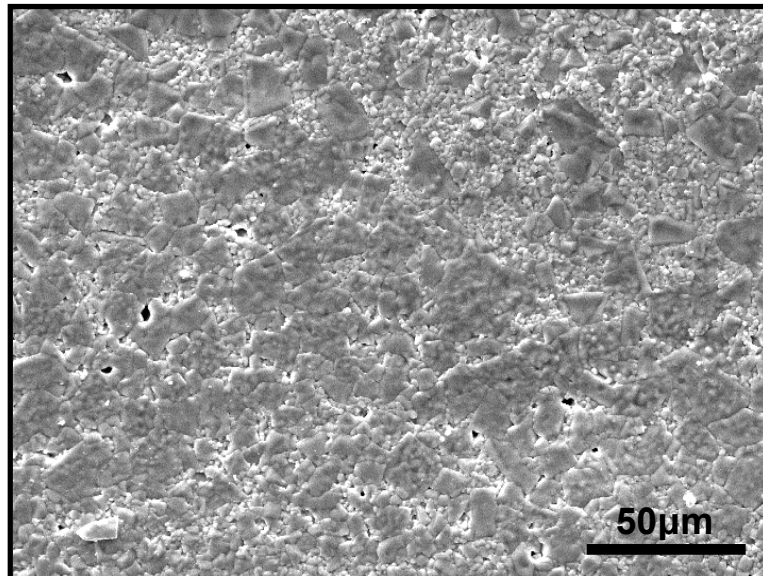


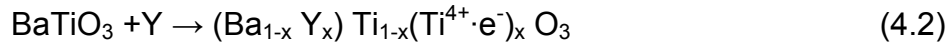
Figura 4.25 - Superfície não polida do titanato de bário (0,30% em mol de íons bário) após sinterização a 1350°C com patamar de 2horas.

Analisando as microestruturas foi possível observar que as amostras adicionadas com teores superiores a 0,10% em mol de ítrio apresentaram grãos crescidos distribuídos aleatoriamente sobre uma matriz fina (grãos de tamanho médio com aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ ). A partir de teores superiores a 0,15% em mol de ítrio foi possível observar grãos com tamanho entre 25 $\mu\text{m}$  e 50 $\mu\text{m}$ .

As amostras dopadas com bário também apresentaram uma microestrutura com uma configuração semelhante a aquela encontrada nas dopadas com ítrio, porém o tamanho médio dos grãos exageradamente crescidos foi ligeiramente inferior variando entre 10  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

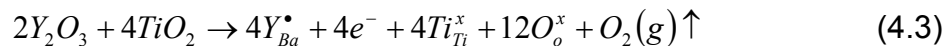
A probabilidade da adição de elementos dopantes como o ítrio e o bário estarem influenciando no mecanismo de crescimento de grãos anômalos em cerâmicas a base de titanato de bário é grande. Os grãos anômalos se encontram espalhados aleatoriamente sobre a superfície microestrutura. Tal fato pode estar ocorrendo devido a não homogeneidade na concentração dos dopantes [43].

Como pode ser observado na equação 4.2, o ítrio quando adicionado ao titanato de bário ocupa a posição do íon bário (sítio A) na forma de íon substitucional [2,5,26].

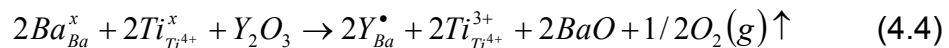


O excesso de carga positiva pela troca do íon  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  é compensada pela ocorrência de estados de valência do titânio ( $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ ), gerando elétrons livres na banda de condução 3d do íon titânio, reduzindo assim a resistividade do material e mantendo a neutralidade eletrônica [24].

Durante o processo de sinterização, o ítrio pode ser incorporado na estrutura cristalina através de duas maneiras, na forma reduzida (equações 4.3 e 4.4) e na forma oxidada [43,44].

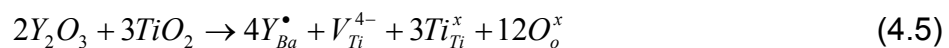


ou

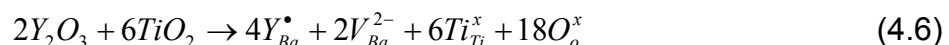


A equação 4.5 ilustra a redução com o titânio assumindo valência 4+ e a equação 4.6 com o íon titânio assumindo valência 3+.

Já para o caso onde ocorre oxidação os íons dopantes são compensados pelas vacâncias catiônicas como mostram as equações abaixo:



ou

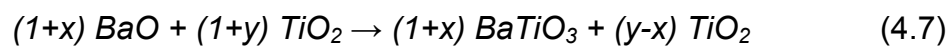


Para que as amostras não sofressem redução, estas foram sinterizadas ao ar, utilizando-se de uma taxa de resfriamento de 3°C por minuto, e com um patamar de uma hora a temperatura de 1000°C. Tais condições foram baseadas nos estudos realizados por *Saburi* [24] e *Vargas* [7] que relataram

uma maior a adsorção de oxigênio para taxas lentas de resfriamento após o término do patamar de queima.

Desse modo, assume-se que as equações na forma oxidada são as mais adequadas para modelar o mecanismo de formação de defeitos iônicos.

Para amostras contendo excesso de bário, é grande a probabilidade deste ter reagido com o excesso de  $TiO_2$  formando  $BaTiO_3$ , conforme a relação estabelecida pela equação 4.7:



A possibilidade dos grãos anômalos serem formados por uma fase diferente, resultante da adição de dopantes, foi considerada pequena, pois segundo estudos realizados por *Murakami* [45] e *Saburi* [24], mostraram que concentrações menores que 0,2% em mol de íons de terras raras, não alteram as estruturas cristalinas do material e não são suficientes para formação de uma outra fase (detectável aos métodos de caracterizações usuais como a difração de raios-X e análise por *EDS*), uma vez que estes teores se encontram dentro do limite de solubilidade do titanato de bário.

*Hayashi et al* [28] e *Yamamoto* [29] apresentaram estudos em que a aparição de grãos anômalos são favorecidos em sistemas onde a razão molar entre bário e titânio ( $[BaO] / [TiO_2]$ ) se aproximam de 1, logo acredita-se que o crescimento exagerado de grãos esteja associado com a concentração de uma fase líquida local, em pontos localizados de maneira não uniforme criando-se sítios de nucleação, favorecendo assim o crescimento do tamanho do grão.

No caso das amostras adicionadas de ítrio é possível observar, através das equações 4.5 e 4.6 a incorporação do ítrio de forma substitucional ao sítio A. O bário excedente da estrutura cristalina, provavelmente, reage com o titânio em excesso formando titanato de bário e diminuindo a concentração de  $TiO_2$  do sistema. Já no caso da adição de íons bário esta reação é imediata conforme pode ser observado na equação 4.7.

A possibilidade da nucleação da fase líquida ser responsável pela aparição de grãos anômalos, para as amostras dopadas com ítrio e bário, é

reforçada pela utilização de 1350°C como a temperatura de queima e o diagrama de equilíbrio entre o BaO e o TiO<sub>2</sub> (Figura 4.12) indicar a formação de fase líquida a temperaturas superiores a 1332°C.

Baseando se na equação 2.26 e na Figura 2.15, a concentração de fase líquida em determinadas regiões causa um aumento na energia livre superficial (de  $\Delta E_S$  para  $\Delta' E_S$ ), na entropia (de  $\Delta E_Q$  para  $\Delta' E_Q$ ), e a adição de elementos dopantes alteraram a energia livre interna do grão (de  $\Delta E_I$  para  $\Delta' E_I$ ). Como consequência a energia livre total do sistema muda de  $\Delta E$  para  $\Delta' E$ , resultando no aumento do tamanho mínimo e do máximo do grão ( $D_{min}$  para  $D'_{min}$  e  $D_{max}$  para  $D'_{max}$ ) resultando no gráfico ilustrado na Figura 4.26.

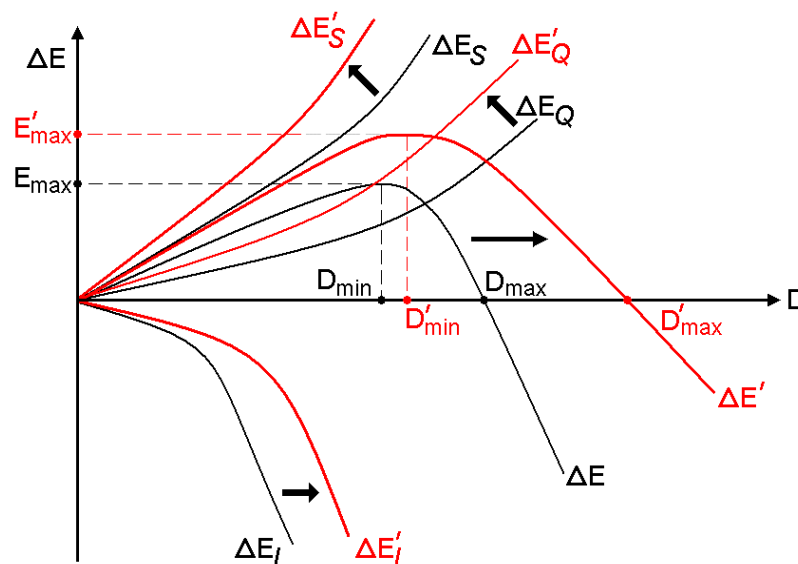


Figura 4.26 - Esboço da variação da energia livre de  $\Delta E$  para  $\Delta E'$  em relação ao tamanho de grão durante o processo de sinterização para amostras adicionadas de dopantes.

Logo a adição de íons dopantes pode ter sido fundamental e ter contribuído para a aparição de grãos exageradamente crescidos na ordem de 50µm a 60µm como ilustra a micrografia da Figura 4.27. Observando a micrografia é possível notar, também, a presença de poros intergranular (indicadas pelas setas) o que pode ser um indício de que ocorreu o crescimento rápido dos grãos.

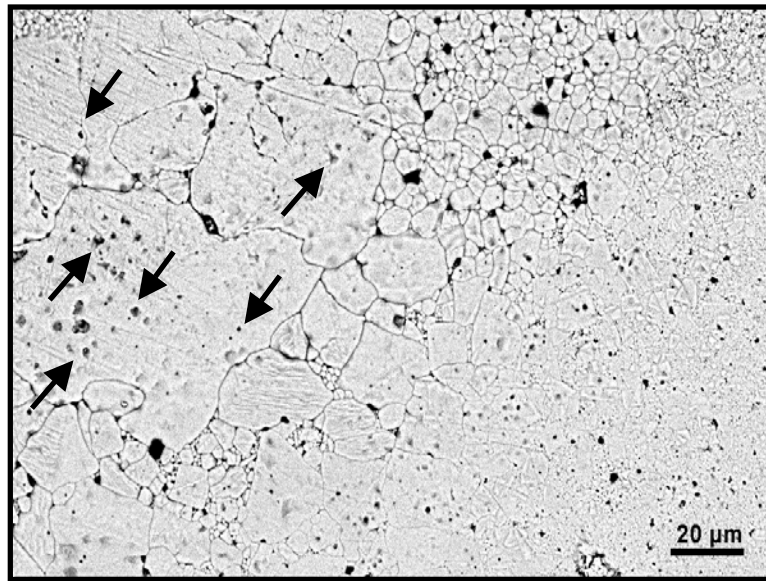
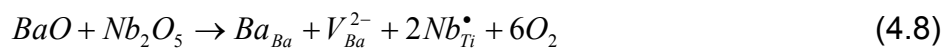


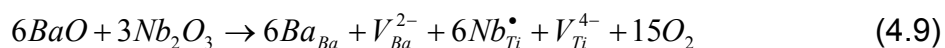
Figura 4.27 – Micrografia da superfície polida do titanato de bário (0,15% em mol de ítrio) sinterizado a 1350°C com patamar de 2 horas.

Dados extraídos da literatura apresentam que o titanato de bário dopados com nióbio resultaram na formação de grãos na ordem de 100μm a 300 μm de tamanho. *Yamamoto* [29] realizou um estudo baseado em amostras de titanato de bário dopadas com ítrio e com o nióbio e observou a aparição de grãos maiores nas amostras dopadas com nióbio em relação às dopadas com ítrio.

Estudos realizados por *Brzozowski et al* [42] mostraram que a adição de nióbio no titanato de bário resultou nos defeitos segundo as seguintes equações:



ou



Acredita-se que certas concentrações e o tipo de defeitos iônicos possam aumentar a mobilidade dos contornos de grãos favorecendo o crescimento e o transporte de massa. Tal fato pode explicar o motivo pelo qual a aparição de grãos anômalos foi mais freqüente nas amostras dopadas com ítrio (vide

equações 4.5 e 4.6), uma vez que, para as amostras dopadas com bário não foi observado a formação de defeitos iônicos (vide equação 4.7), e também pode explicar o fato pelo qual as amostras dopadas com nióbio apresentaram um crescimento mais efetivo, uma vez que para as amostras dopadas de ítrio o defeito encontrado foram as vacâncias de titânio enquanto que as dopadas com ítrio apresentam, principalmente, vacâncias de bário [5,42,46].

Contudo, este efeito possui um certo limite. Após este ponto, os defeitos ao invés de contribuírem com a mobilidade, acabam causando efeito de “*pinning*” dificultando a mobilidade do contorno de grão e também inibindo o seu crescimento [5,42,46].

Através deste conjunto de experiências somadas a informações encontrados nas literaturas é muito provável que a aparição de grãos anômalos em cerâmicas baseadas em titanato de bário dependem da concentração de uma fase líquida local presente na amostra, da concentração de dopantes, da quantidade e do tipo de defeitos iônicos e da razão molar entre bário e titânio ( $[\text{BaO}] / [\text{TiO}_2]$ ).

#### **4.6. Caracterização Elétrica**

A caracterização elétrica foi realizada em amostras de titanato de bário sem e com dopantes, tanto para as adicionadas de ítrio e de bário, nas proporções molares de 0,05%; 0,10% e 0,15% em mol. Amostras contendo concentrações para teores de dopantes acima de 0,15% em mol não foram analisadas pelo fato destas apresentarem baixos valores de densidade relativa e também elevada porosidade, que poderiam interferir nos resultado e principalmente causar a ruptura dielétrica durante a etapa de polarização.



#### 4.6.1. Propriedades Ferroelétricas

A temperatura de *Curie* das amostras foram determinadas através da curva de permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) e fator de perda ( $\epsilon''$ ) em função da temperatura em graus Celsius. Os resultados estão ilustrados na Tabela 4.7 e Figura 4.28 para as amostras dopadas com ítrio.

Tabela 4.7 - Valores de constantes dielétricas das amostras de titanato de bário dopadas com íons de ítrio.

Amostra	$E'$	$\epsilon''$	$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$	$T_c$ (°C)
BaTiO <sub>3</sub> Puro	5240	120	0,023	87 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,05% mol Y	5847	129	0,022	93 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,10% mol Y	4424	221	0,049	84 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,15% mol Y	5330	123	0,023	94 ± 3°C

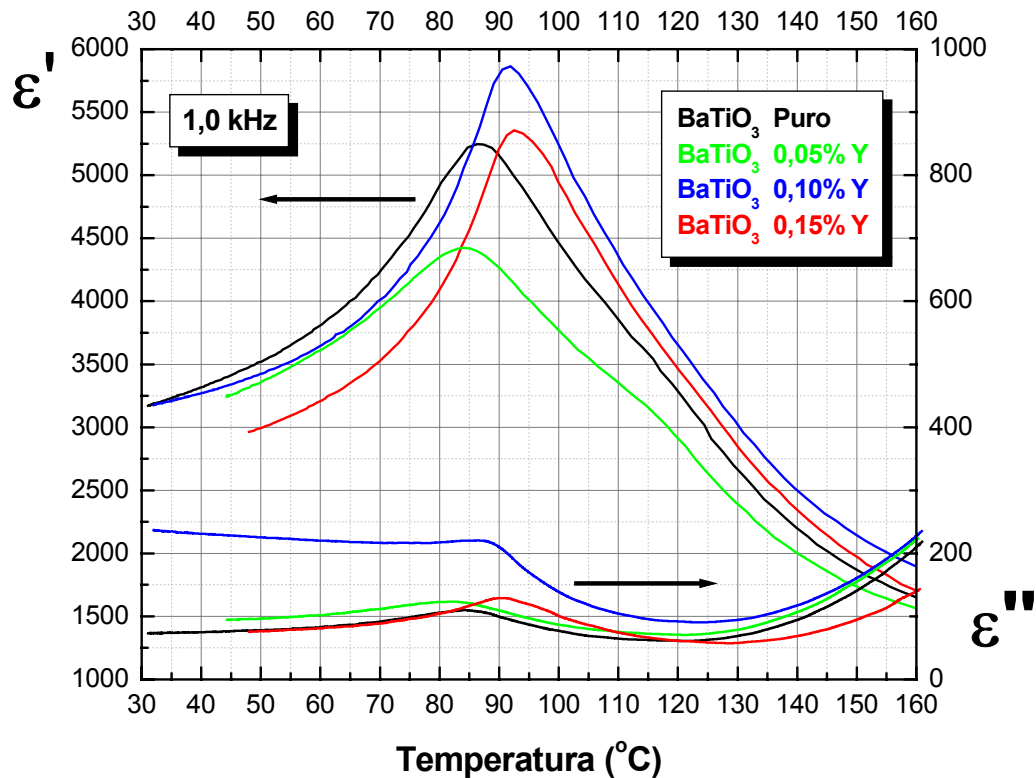


Figura 4.28 - Gráfico de permissividade relativa e do fator de perda versus temperatura para amostras de titanato de bário dopados com íons de ítrio.

A Tabela 4.8 e Figura 4.29 para as amostras dopadas com bário. Amostras de BaTiO<sub>3</sub> puro também foram analisadas para efeitos de comparação e referência para a influência dos dopantes nas características ferroelétricas do material.

Tabela 4.8 - Valores de constantes dielétricas das amostras de titanato de bário dopadas com íons de bário.

Amostra	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$	$T_c$ (°C)
BaTiO <sub>3</sub> Puro	5245	109	0,021	87 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,05% mol Ba	4123	69	0,017	90 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,10% mol Ba	3217	57	0,018	85 ± 3°C
BaTiO <sub>3</sub> + 0,15% mol Ba	2916	29	0,010	86 ± 3°C

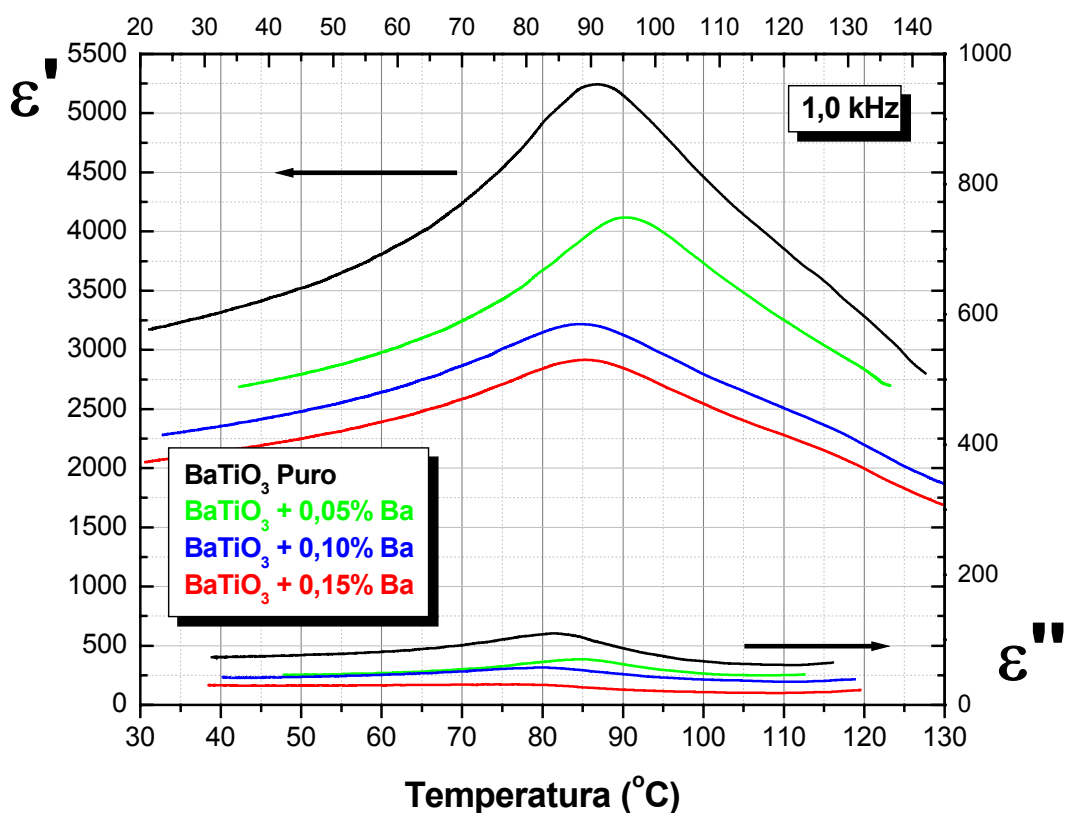


Figura 4.29 - Gráfico de permissividade relativa e fator de perda versus temperatura para amostras de titanato de bário dopados com bário.

Observa-se que não houve uma variação significativa nas temperaturas de *Curie* mesmo aumentando a concentração de dopantes em ambos os casos. Nas amostras dopadas com ítrio pode ser observado que apenas aquelas contendo 0,10% em mol de dopante teve uma queda acentuada no valor da permissividade relativa, enquanto que as demais mantiveram – se na ordem de 5000 enquanto que o  $\tan\delta$  apresentaram valores compatíveis com a de materiais comerciais com exceção da amostra dopada com 10% de ítrio que apresentou um valor de  $\tan\delta$  de aproximadamente 5%.

Para as amostras dopadas com bário foi observado um decréscimo dos valores da permissividade relativa, juntamente com um arredondamento do pico, de acordo com o incremento da dopagem.

A temperatura de *Curie* do titanato de bário, sem a adição de dopantes, encontrado na literatura [2,4,5,11], normalmente está compreendida em uma faixa entre 120°C e 130°C, porém as amostras apresentaram um resultado muito abaixo do esperado (na faixa de 80°C a 90°C). A princípio, a razão do baixo ponto de *Curie* apresentado pelo material poderia ser atribuída à concentração de estrôncio (Sr) presente no pó inicial, segundo análise química de 0,03% em massa (Tabela 4.1), o que corresponde a aproximadamente 0,03% em mol. Porém estudos realizados por *Okazaki* [2] e *Saburi* [24] mostraram que, para o titanato de bário apresentar o ponto de *Curie* na ordem de 90°C, seria necessário a adição de uma quantidade superior a 5% em mol de estrôncio conforme ilustra a Figura 4.30. Assim, o baixo ponto de *Curie* para as amostras com dopagem até 0,05% em mol, pode ser atribuído a dois fatores: a microestrutura fina ou ao baixo índice de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede  $c/a$ ) [47].

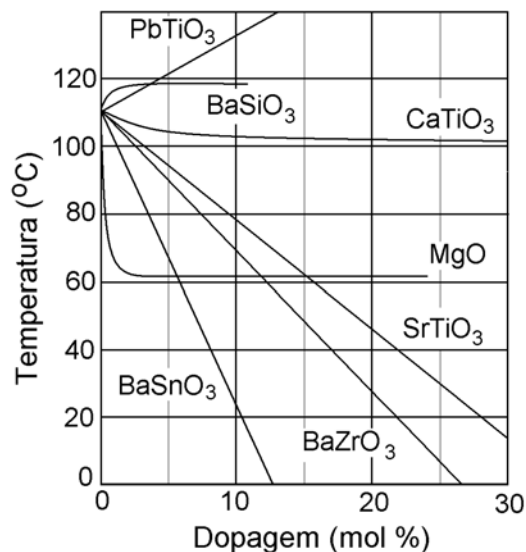


Figura 4.30 - Relação entre a temperatura de Curie em função da quantidade de dopantes para titanato de bário [2].

Os baixos valores da temperatura de *Curie* podem estar relacionados também com o baixo índice de tetragonalidade, ou seja, à existência de quantidades apreciáveis de titanato de bário na forma cúbica.

Para o cálculo do índice de tetragonalidade, foram realizados os ensaios de difração de raios-X no pó comercial e em amostras com a adição de dopantes (0,15% em mol de bário e ítrio) após a queima a 1350°C com patamar de 2 horas. Os difratogramas estão apresentados na Figura 4.31.

Os parâmetros de rede da estrutura cristalina foram calculados através do método de mínimos quadrados, tomando se como base as reflexões basais de maior intensidade dos difratogramas apresentados na Figura 4.31; todas as indexações dos planos de reflexões foram baseadas nas fichas catalográficas da base de dados *JCPDS*.

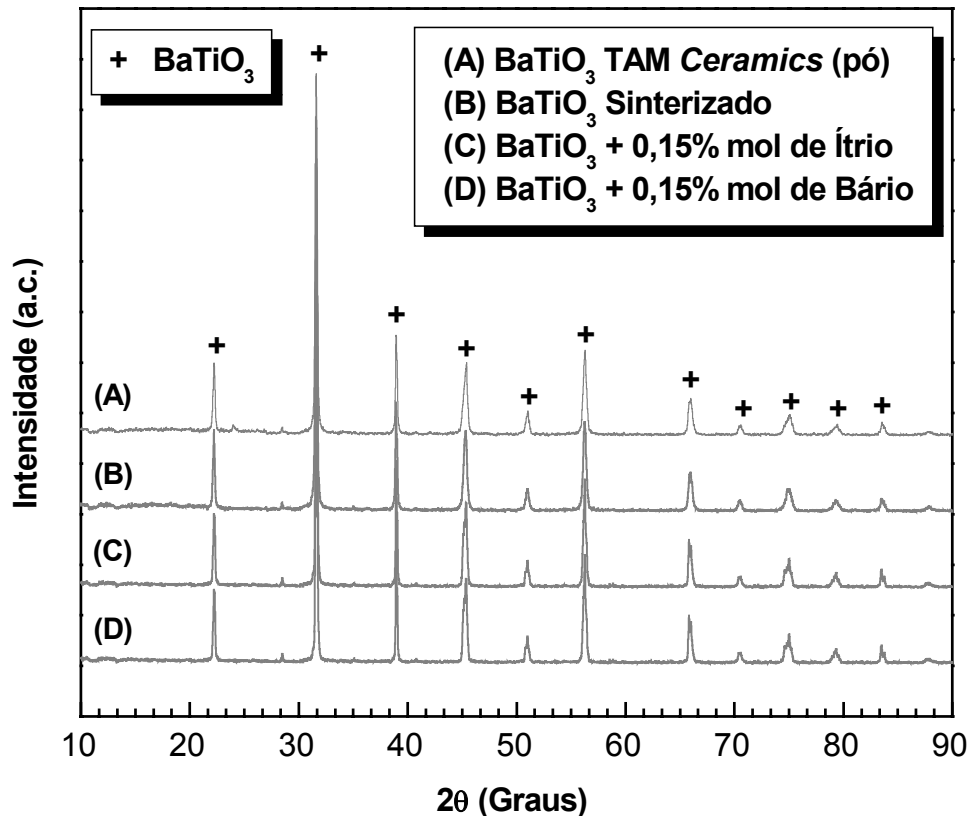


Figura 4.31 - Difratoograma de raios-X das amostras de titanato de bário.

Como pode ser observado na Tabela 4.9 mesmo para as amostras contendo 0,15% em mol de dopantes o índice de tetragonalidade se encontra ligeiramente abaixo do índice teórico do titanato de bário ( $c/a = 1,011$ ). Embora a diferença entre os valores obtidos e os existentes na literatura [47,49] não sejam significativos, ela pode ter contribuído para os baixos valores das temperaturas de *Curie*.

Tabela 4.9 - Relação entre os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e seus respectivos índices de tetragonalidade.

Amostra	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$
Pó de BaTiO <sub>3</sub> (TAM Ceramics)	0,3999	0,4018	1,005 ± 0,002
BaTiO <sub>3</sub> puro (Sinterizado)	0,3994	0,4025	1,008 ± 0,003
BaTiO <sub>3</sub> + 0,05% em mol ítrio	0,3994	0,4022	1,007 ± 0,002
BaTiO <sub>3</sub> + 0,15% em mol bário	0,3990	0,4022	1,008 ± 0,001

A relação existente entre o índice de tetragonalidade e o tamanho médio dos grãos realizado por *Uchino* [47], conforme pode ser observado na Figura 4.32. Para o titanato de bário com índice de tetragonalidade em torno de 1,010 o tamanho médio dos grãos deveriam apresentar magnitude na ordem de 1,0  $\mu\text{m}$ .

Acredita-se que o índice de tetragonalidade do material diminui de acordo com a diminuição do tamanho médio de grão, devido às pressões hidrostáticas anularem o efeito de polarização espontânea e o material passa a apresentar características paraelétricas [47,48].

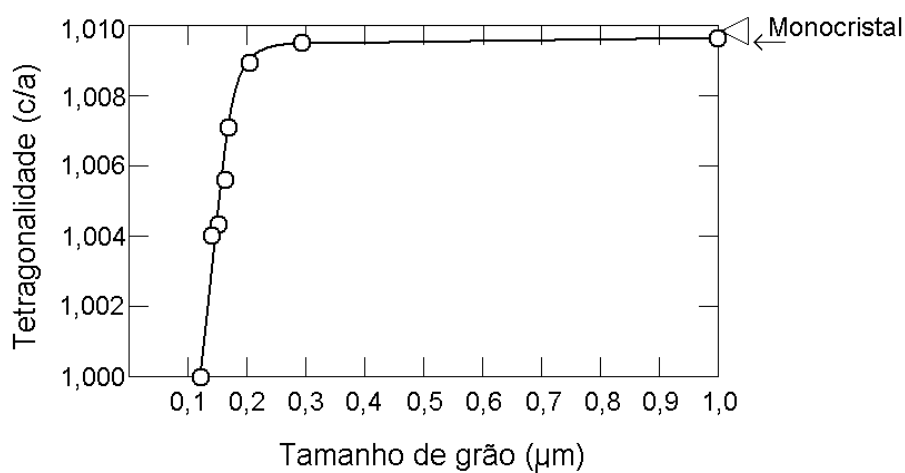


Figura 4.32 - Relação entre índice de tetragonalidade e tamanho da partícula para cerâmicas a base de titanato de bário [47].

Apesar do tamanho médio dos grãos (obtidos pelos métodos dos interceptos) terem resultado em um tamanho médio na ordem de 1.25  $\mu\text{m}$  para o titanato de bário sem adição de dopantes como ilustra a Figura 4.33, é possível notar a presença de grãos com tamanho inferior a 1,0  $\mu\text{m}$ , e isto também deve ter contribuído para o abaixamento da temperatura de *Curie*, independentemente da presença de grãos maiores.

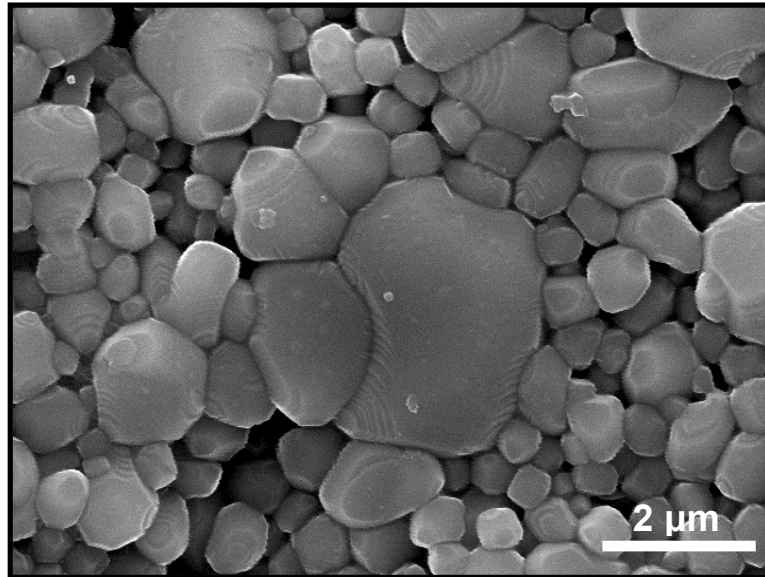


Figura 4.33 - Micrografia da superfície polida do titanato de bário sem adição de dopantes queimado a 1350°C com patamar de 2 horas.

As amostras dopadas com ítrio tiveram também as propriedades ferroelétricas caracterizadas através do levantamento de uma curva de histerese conforme indica a Figura 4.34. Este procedimento foi importante para conhecer o campo coercivo para determinação do campo elétrico a ser aplicado na etapa de polarização. Assim é possível selecionar um campo que minimize a ocorrência da quebra dielétrica e também evite saturar o piezelétrico com um campo excessivo que pode aumentar o efeito de envelhecimento [14,49].

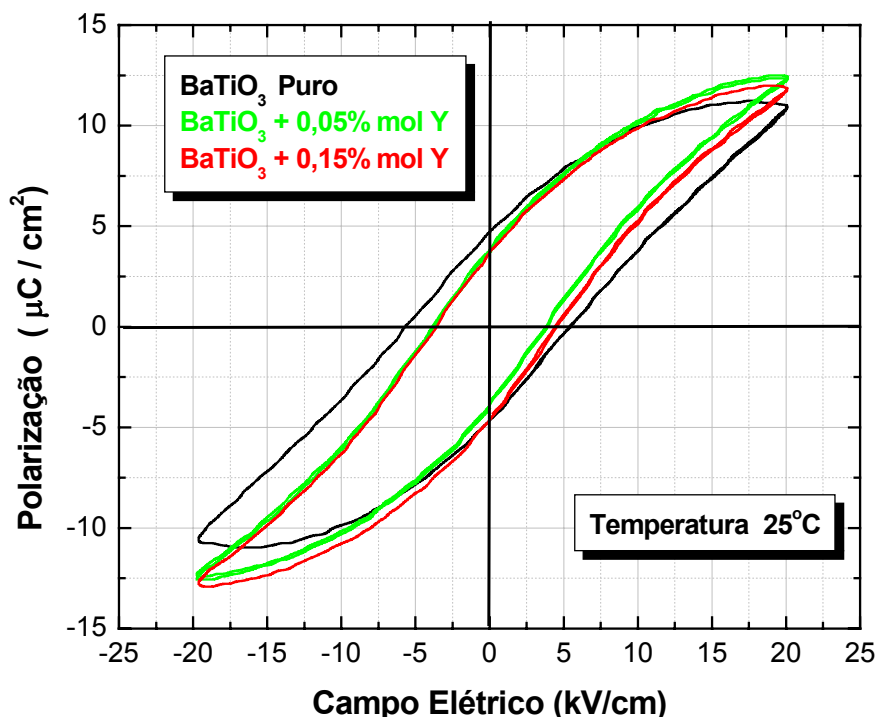


Figura 4.34 - Curva de histerese ferroelétrica Para amostras de titanato de bário sem dopagem e adicionadas de 0,05% e 0,15% em mol de íons ítrio.

A amostra contendo 0,10% em mol de ítrio apresentou uma elevada condutividade, impossibilitando o levantamento da curva de histerese. Já as amostras sem dopantes e dopadas com ítrio em 0,05% e 0,15% em mol e não apresentaram condutividade possibilitando a determinação da curva de histerese.

O efeito de condução decorrente da concentração de dopantes (no caso para amostras dopadas com 0,10% em mol de ítrio) pode ser explicado pelo mecanismo de semicondução do titanato de bário. O aumento da quantidade de dopantes provoca uma queda na concentração das vacâncias de bário. E este material com um mínimo de vacâncias de bário, quando sinterizado, proporciona a formação de vacâncias de oxigênio mais elétrons livres e estes podem estar sensivelmente contribuindo para a condução observada nestas amostras [49].



Supõe-se que a adição de 0,10% em mol de ítrio resultou em um balanço ideal na concentração de defeitos para que o titanato de bário apresentasse condutividade, e com isso pode também ser explicado o baixo valor de permissividade relativa (4424) e um elevado  $\tan \delta$  (0,049) apresentado por esta quando comparado com as demais amostras [49].

#### **4.6.2. Propriedades Piezelétricas**

A polarização foi realizada em nas amostras de titanato de bário puro e dopados com 0,05% e 0,15% em mol de ítrio. As amostras contendo 0,10% em mol, sendo condutoras, impossibilitaram o processo.

Amostras com dopagens acima de 0,15% em mol de dopantes não foram submetidas à polarização devido à elevada probabilidade de ocorrer ruptura dielétrica decorrente dos elevados índices de porosidade que estas apresentaram.

A Figura 4.35 ilustram as curvas de impedâncias obtidas para o titanato de bário puro e as dopadas com 0,05% e 0,15% em mol respectivamente.

Devido ao fato das amostras apresentarem valores de índices de tetragonalidade ligeiramente inferior ao valor teórico, era prevista a ocorrência de baixos valores de atividades piezelétricas. Como as amostras contendo ítrio não alcançaram valores satisfatórios e devido a similaridade dos resultados das amostras contendo bário, estas não foram analisadas quanto a piezeletricidade.

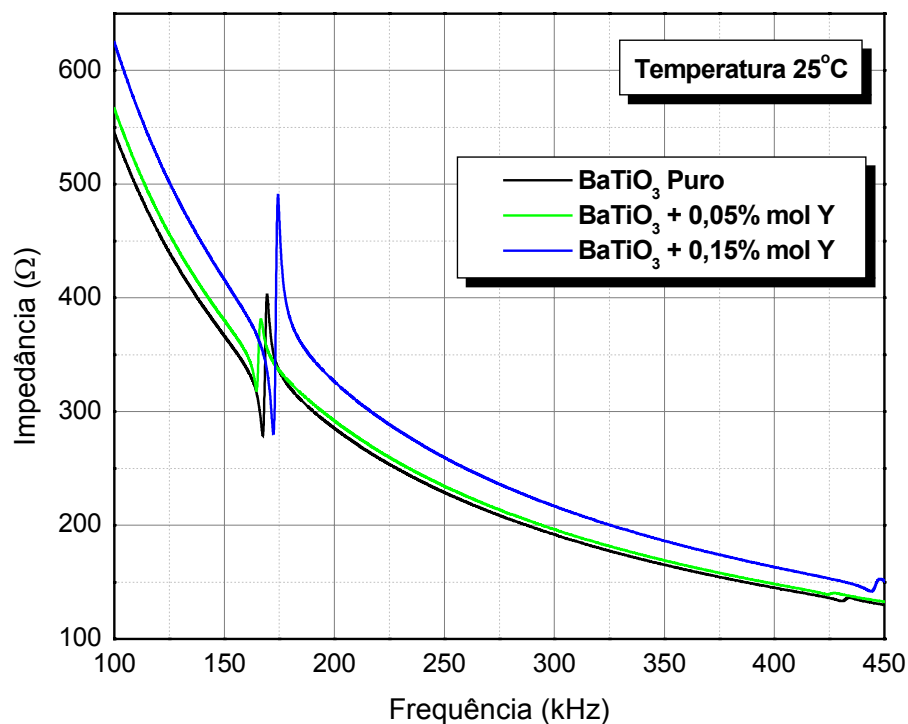


Figura 4.35 – Curvas de impedância em relação a frequência para o modo de ressonância planar para amostras de titanato de bário sem dopagem e dopados com 0,05% e 0,15% em mol de íons de ítrio.

Os valores de  $f_m^1$  e  $f_n^1$ , utilizados no cálculo das propriedades piezelétricas são mostradas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores de  $f_m^1$  e  $f_n^1$  extraídos da curva de impedância para o titanato de bário sem dopagem e dopados com 0,05% e 0,15% em mol de ítrio.

Amostra	$f_m^1$ (kHz)	$f_n^1$ (kHz)
BaTiO3 Puro	168,3	169,5
BaTiO3 + 0,05% em mol de Y	164,5	167,2
BaTiO3 + 0,15% em mol de Y	171,4	174,5

A partir dos dados de frequência ( $f_m^1$  e  $f_n^1$ ) e impedância resistiva ( $R_1$ ) obtidos pelo impedancímetro, mais os valores de capacitância medidos a 1,0 Hz ( $C_f$ ) foram calculados as constantes piezelétricas (baseados nas equações 2.9, 2.12 e 2.13) como o fator de acoplamento eletromecânico no modo planar ( $K_r$ ), permissividade relativa ( $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ) e o fator de qualidade ( $Q_m$ ) mostrados na Tabela 4.11. Apesar de existirem grãos crescidos nas amostras dopadas com ítrio e bário, estas apresentaram valores compatíveis com os encontrados na literatura para materiais policristalinos.

Tabela 4.11 - Comparação entre constantes piezelétricas do titanato de bário puro e dopados com 0,05%; 0,15% em mol de ítrio com materiais comerciais.

Amostra	$R_1$ ( $\Omega$ )	$C_f$ (nF)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	$K_r$	$Q_m$
BaTiO <sub>3</sub> Puro	278,20	3,430	2975,00	0,135	70,30
BaTiO <sub>3</sub> + 0,05% Y*	317,70	3,970	3420,00	0,200	24,00
BaTiO <sub>3</sub> + 0,15% Y*	281,70	3,290	2884,00	0,210	28,50
PZT – J1 (Soft)**	25,00	2,500	2750,00	0,480	100,00
PZT – J2 (Soft)**	30,00	2,500	2650,00	0,480	90,00
PZT – K1 (Hard)**	45,00	2,000	1750,00	0,690	75,00
PZT – K2 (Hard)**	45,00	2,000	1750,00	0,690	60,00

\* dopagem em % em mol.

\*\* dados fornecidos pelo fabricante [1].

Apesar de existirem grãos anômalos nas amostras dopadas com 0,15% em mol de ítrio, não se conseguiu obter o efeito piezelétrico esperado e também não foi possível obter valores semelhantes com a de monocristais de BaTiO<sub>3</sub> (onde valores de  $Q_m$  e  $K_r$  se encontram em torno de 140 e 0,3 respectivamente) [48], o que indica que o crescimento de grão não foi tão efetivo a ponto de aproximar as propriedades para um monocristal. Tal fato pode também ter sido afetado devido ao baixo índice de tetragonalidade apresentado pelo material, uma vez, que este parâmetro é de fundamental importância para o efeito da polarizabilidade e das propriedades ferroelétricas do titanato de bário.

## 5. CONCLUSÕES

Através deste estudo pode-se observar que a aparição de grãos anômalos em titanato de bário é pouco influenciada pelos parâmetros de tempo e temperatura de queima e pelos aditivos de densificação ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ).

A aparição de grãos anômalos depende da razão molar entre os íons bário e titânio ( $[\text{BaO}]/[\text{TiO}_2]$ ), do tipo e da quantidade de dopantes e dos defeitos iônicos que estes podem gerar no material.

A adição de elementos dopantes, provavelmente, provoca uma queda na concentração de  $\text{TiO}_2$  em excesso (o pó utilizado possui razão molar  $[\text{BaO}]/[\text{TiO}_2] = 0,995$ ), formando componentes estequiométricos com os íons de bário provenientes das reações substitucionais com os dopantes. Como consequência ocorre a diminuição da quantidade de fase líquida durante o processo de sinterização, gerando pontos de nucleação onde, inicia se o processo de crescimento de grãos.

O crescimento de grãos foi mais efetivo nas amostras dopadas com ítrio quando comparadas com as dopadas com bário. Tal fato pode ser atribuído na presença de defeitos iônicos (acredita-se que os defeitos iônicos, até uma certa concentração, aumentam a mobilidade dos contornos de grão favorecendo o crescimento), ou seja, vacâncias de bário e de titânio para as amostras dopadas com ítrio e a ausência de defeitos iônicos no caso das amostras adicionadas com bário. Observou-se a presença de grãos anômalos com tamanhos que variaram entre  $25\mu\text{m}$  a  $60\mu\text{m}$ .

O baixo ponto de *Curie*, apresentados pelas amostras (sem adição de dopantes e as dopadas com 0,05%; 0,10% e 0,15% em mol de ítrio e de bário) pode ser associado ao baixo índice de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede  $c/a$ ).

As amostras sem dopantes e com dopantes em concentrações de 0,05% em mol de ítrio e bário, a presença de uma concentração não desprezível de grãos menores que  $1,0\mu\text{m}$  na microestrutura, pode ter afetado na polarização espontânea total do material contribuindo também para o abaixamento da

temperatura de *Curie*. Os valores da temperatura de Curie variaram entre 84°C e 94°C.

As amostras de titanato de bário apresentaram valores de fator de acoplamento eletro-mecânico ( $K_r$ ) entre 0,130 a 0,210 e fator de qualidade ( $Q_m$ ) entre 24,0 a 70,3. Esses valores se mostraram inferiores quando comparados com monocristais de titanato de bário, apesar de existirem grãos anômalos nas amostras dopadas com 0,15% em mol de ítrio, isto ocorreu provavelmente, devido ao baixo índice de tetragonalidade apresentado pelo material, uma vez, que este parâmetro é de fundamental importância para o efeito da polarizabilidade e das propriedades ferroelétricas do titanato de bário.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar o efeito do crescimento de grãos através da adição do íon nióbio nos pós de titanato de bário dopados com íons bário e ítrio.
- Verificar a aparição de grãos anômalos no titanato de bário através da adição de outros íons trivalentes substitucionais ao bário (lantânio por exemplo).
- Estudar o efeito do crescimento de grãos através do ajuste da razão entre bário e titânio (relação  $[BaO] / [TiO_2]$ ) para 0,9995 e 1,0005 dopando o titanato de bário com ítrio e nióbio.
- Estudar o efeito de crescimento de grãos com a variação da composição do titanato de bário utilizando-se da técnica de fluorescência de raios-X para a análise química
- Avaliar a influência da atmosfera (oxidante e redutora) de sinterização sobre o crescimento de grãos de titanato de bário.
- Estudar o efeito PTCR das amostras dopadas com Ítrio.
- Estudar a correlação entre índice de tetragonalidade e tamanho médio de grãos com a temperatura de *Curie*.



## 7. REFERÊNCIAS

---

1. NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Research Group on Tailored Solid Source, Ceramics Research Institute, 2266-98 Anaga-hora, Shimo-shidami, Moriyama-ku, NAGOYA 463-8560, JAPAN. Disponível em:<<http://staff.aist.go.jp/k-kusumoto>>. Acesso em: 10 Julho 2003.
2. OKAZAKI, K. **Ceramic Engineering for Dielectrics (Supplement, Exercise on Ferroelectric Physics)** v.4 Tokyo, Gakken Publishing Co. Ltd, 1992, p. 37-490.
3. HIRAYAMA, H., **Piezoelectric Ceramics: Application**, v.1, Tokyo, Electronic Materials Industries Association, 1986, 365p.
4. KINGERY, W., D., **Introduction to ceramics**, v.2, New York, John Wiley & Sons, 1976, p. 449-515, 847-912.
5. IKUHARA, Y., **Physics for Ceramic Materials**, v.1 Tokyo, Journal of Industries Association of Japan, 1999, 343p.
6. BUCHANAN, R., C., **Ceramic Materials for Electronics**, v.2, New York, Marcel Decker, 1991, p. 129-205. 532p.
7. DE VARGAS, B. F., **Efeitos das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades elétricas de cerâmicas do tipo PTC para uso em circuito de partida de motores**, 1998, Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais) – Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.



- 
8. DE VARGAS, N. S., **Características Eléctricas de Filmes Termistores do Tipo PTC à Base de Titanato de Bário**, 1998, Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais) – Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
  9. NAKASIGE, H., HAYAKAWA, S., **Ceramics for Electronic Materials**, v.1, Tokyo OHM-Publishing Co. Ltd, 1986, p. 75-147.
  10. OHARA, Y; KOUMOTO, K; YANAGIDA, H.; Effect of Crystal-Axis Orientation on Dielectric Properties of Ceramics Prepared From Fibrous Barium Titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v.9, n. 77, p. 2327-2331, 1994.
  11. HENCH, L., WEST, J., K., **Principles of Electronic Ceramics**, v.1, New York, John Willey & Sons, 1990, p. 74-117, 237-278.
  12. SMITH, F., W., **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, Portugal, McGraw-Hill, 1996, p. 612-630
  13. Electronic Manufactures Association Standart. EMAS 6001-6005: normas técnicas para caracterização de cerâmicas piezoelétricas. Tokyo, 1992
  14. FDK CORPORATION, 105-8677 Tokyo Minato District Shinbashi 5-36-11, Japan. Disponível em: <<http://www.fdk.co.jp>>. Acesso em: 10 Julho 2003.
  15. UCHINO K., **Piezo Actuator**, v.1 Tokyo, Morikita Ed., 1991, p. 31-41.
  16. AMARANDE, L., MICLEA, C., TANASOIUL C., Iterative evaluation of the complex constants of piezoelectric resonators in the thickness mode, **Journal of the European Ceramic Society**, 23, p. 1139-1145, 2003.
  17. KONISHI, Y., **Project and Application for Electrical Wave Filters**, v.2, Tokyo, Sogo Densi Publishing, 1997, p. 350.

- 
18. Electronic Manufactures Association Standart. EMAS 6001-6005: normas técnicas para caracterização de cerâmicas piezelétricas. Tokyo, 1992
19. YOKOIGAWA N., **Application for Piezoelectric Ceramics**, v.1, Tokyo, Gakken Publishing Co., 1989, p.
20. MOON, J., SUVACI, E., MORRONE, A., CONSTANTINO, S., A., ADAIR, J., H., Formation Mechanisms and Morphological Changes During the Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> From Chemically Modified, Amorphous Titanaium (Hydrous) Oxide Percussor, **Journal of the European Ceramic Society**, 23, p. 2153-2161, 2003.
21. S., DROFENIK, M., The Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Fine Particles from Hydroxide-Alkoxide Precursors, **Journal of European Ceramic Society**, v. 18, p 279-286, 1998.
22. SOMIYA, S., **Advanced Ceramics III**, v.1, London, Elsevier Applied Science, 1990, p. 57-70, 163-244.
23. XIA, C, T, ZHONG, W, Z, SHI, E.,T., GUO, K., J., Preparation of BaTiO<sub>3</sub> by the Hydrothermal Method, **Journal of European Ceramic Society**, v. 15, p 1171-1176, 1995
24. SABURI, O., **Semiconducting Barium Titanate**, v.1, Tokyo, Gakunan Publishing, 1977, 176p.
25. REED, J., S., **Principles of Ceramics Processing**, v.2, New York, John Willey & Sons, 1995, 658p.
26. MAKINO, K., **Project and Science of Electronic Ceramics**, v.1 Japan, Journal of Industries Association of Japan, 1991, 217p.

- 
27. MAKOVEC, D., DROFENIK, M., BAKER, J., Fluorine as a Donor Dopant in Barium Titanate Ceramics, **Journal of American Ceramic Society**, v.86, p. 495-500, 2003.
28. HAYASHI, K.; YAMAMOTO, T.; SAKUMA, T. Grain Orientation of the PTCR effect in niobium-doped barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 6, n. 79, p. 1669-1672, 1996.
29. YAMAMOTO, T., IKUHARA, Y., SAKUMA, T., Microstructure Control and Grain Boundary Structure in BaTiO<sub>3</sub>, **Materia Japan**, v. 36, n.2, p. 126-133, 1999.
30. OPPOLZER, H., SCHEMELTZ, H., Investigation of Twin Lamellae in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, n. 6, p. 444-446, 1983.
31. TALLAN, N., M., **Electrical Conductivity in Ceramics and Glass**, New York, Marcel Dekker Inc., 1974, 311p.
32. PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de Análise Microestrutural**, São Paulo, Hemus Editora, 1985, 190p.
33. IUPAC. **Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. (Technical Report)**, Pure & Applied Chemistry, v. 66, n.8, p. 1739-1758, 1994
34. MANNHEIMER, W., A., **Microscopia dos Materiais Uma Introdução**, Rio de Janeiro, E-Papers Serviços Editoriais, 2002, 221p
35. GERMAN, R. M., **Sintering Theory and Practice**. New York, John Willey & Sons, 1996. 550p

- 
36. HENNINGS, D., F., K., JANSEN, R., REYNEN, P.,J., L., Control of Liquid Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 1, p 23-27, 1987.
37. KIRBY, K., W., WECHSLER, B., A., Phase Relations in the Barium Titanate – Titanium Oxide System, **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n.8, p. 1841-1847, 1991.
38. SUNG, Y., KIM, H., KIM D., Y., Effect of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Addition on the Exaggerated Grain Growth of BaTiO<sub>3</sub>, **Journal of European Ceramic Society**, v. 79, p. 1669-1672, 1996.
39. RICHERSON, D., W., **Modern Ceramic Engineering Properties, Processing and Use in Design**, v.2, New York, Marcel Dekker Inc., 1992, 860p.
40. Wang, S.,F.; YANG, T.,C.,K.; WANG, Y., R.; KUROMITSU, Y., Effect of Glass composition on the Densification and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, **Ceramics International**, v.27, p. 157-162, 2001.
41. CHO, Y.K., KANG, S., J., L., YOON, D., Y., Dependence of Grain Growth and Grain - Boundary Structure on the Ba/Ti Ratio in BaTiO<sub>3</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, v.1, n.87, p.119-124,2004.
42. BRZOZOWSKI, E., CASTRO,M.,S., FOSCHINI,C.,R., STOJANOVIC,B., Secondary phases in Nb-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, **Ceramics International** v.28, p. 773-777, 2002.
43. DE WITH, G., TERPSTRA, R., A., METSELAAR, R., **Euro Ceramics Volume 2 Properties of Ceramics**, London and New York, Elsevier Applied Science, 1989, 651p.

- 
44. KOLODIAZHNYI, T., PETRIC, A., Effect of  $pO_2$  on Bulk and Grain Boundary Resistance of n-type  $BaTiO_3$  at Cryogenic Temperatures, **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 9, p. 1554-1559, 2003.
45. MURAKAMI, T.; MIYASHITA T.; NAKAHARA, M.; SEKINE, E., Effect of Rare Earth Ions on Electrical Conductivity of  $BaTiO_3$  Ceramics, **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, n.6, p. 294-296, 1973.
46. RAHAMAN, M., N., MANALERT, R., Grain Boundary Mobility of  $BaTiO_3$  Doped with Aliovalent Cations, **Journal of the European Ceramic Society** , 18, p.1063-1071, 1998.
47. UCHINO, K., SADANAGA, E., HIROSE, T., Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate, **Communications of the American Ceramic Society**, v.72, n.8, p. 1555-1558, 1989
48. SHIMADA, M., *et al*, **Perovskite – Related Compounds:Storage of Functions**, v.2, Japan, Japan Scientific Societies Press, 2002, 223p.
49. SHIRASAKI, S.; HANEDA, H., ARAI, K., FUJIMOTO, M., Electrical Property and Defect Structure of Lanthan- Doped Polycrystalline Barium Titanate, **Journal of Materials Science**, 22, p. 4439-4445, 1987.