

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  OBTIDO  
POR PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO E BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Ricson Rocha de Souza

Porto Alegre

Março, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  OBTIDO  
POR PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO E BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Tese de doutorado apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Doutorando: MSc. Ricson Rocha de Souza

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Caldas de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Altair Sória Pereira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro – (UEPG)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo – (UNESC)

Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos – (UFRGS)

Porto Alegre

Março, 2016

# SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SÍMBOLOS.....	10
Agradecimentos.....	11
Resumo .....	16
Abstract.....	17
Capítulo 1 - Introdução.....	18
Capítulo 2 - Objetivos .....	21
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica .....	22
3.1. Cerâmicas ferroelétricas.....	22
3.1.1 Perovskitas tradicionais .....	24
3.1.2 Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo .....	26
3.2 Sinterização .....	33
3.3 Processamento em altas pressões .....	39
3.4 Propriedades elétricas .....	41
Capítulo 4 - Materiais e Métodos .....	45
4.1 Precursores utilizados, pureza e distribuição granulométrica.....	46
4.2 Etapa 1: Obtenção dos pós precursores por mistura de óxidos.....	50
4.3 Etapa 2: Conformação e Sinterização Convencional .....	50
4.4 Etapa 3: Conformação e Sinterização em Alta Pressão.....	51
4.4.1 Preparação das gaxetas .....	53
4.4.2 Processo de sinterização em alta pressão.....	54
4.5 Etapa 4: Caracterização das amostras sinterizadas.....	55
4.5.1 Densidade .....	55
4.5.2 Caracterização pela técnica de Difração de Raios X (DRX) .....	58
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
4.5.4 Microscopia de calefação .....	59
4.5.5 Granulometria e TG/ATD/DTG .....	59
4.5.6 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	60
Capítulo 5 – Resultados e Discussão .....	62
5.1 Distribuição granulométrica das misturas e difratogramas dos pós comerciais.....	62
5.2 Comportamento térmico da mistura BiTaO <sub>4</sub> /SrCO <sub>3</sub> .....	65

5.3 Sinterização convencional .....	69
5.4 Sinterização em Alta Pressão .....	81
Conclusões .....	107
Sugestões para trabalhos futuros .....	110
Anexo A .....	111
Anexo B .....	115
Artigos e trabalhos publicados .....	122
Referências Bibliográficas .....	124

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curvas de histerese típicas de materiais ferroelétricos. Adaptada de [34].	23
Figura 2: Arranjo dos íons de silício e oxigênio em quartzo- $\alpha$ [33].	24
Figura 3: Estrutura do tipo perovskita [35].	25
Figura 4: Fator de acoplamento eletromecânico $k_{33}$ (à esquerda) e coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ (à direita) como uma função da permissividade dielétrica para vários cerâmicos ferroelétricos. Adaptada de [34].	27
Figura 5: Estruturas cristalinas esquemáticas de ferroelétricos com estruturas de camada de bismuto. Os cristais são compostos por camadas de perovskita e camadas $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . O número de octaedros $\text{BO}_6$ nas camadas de perovskita ao longo do eixo $c$ é denotada como $m$ . Adaptada de [34].	28
Figura 6: Estrutura cristalina ferroelétrica do composto SBT. Adaptada de [37].	29
Figura 7: Dependência com a temperatura da permissividade relativa a 1 MHz nas direções ao longo do plano $ab$ [110] e ao longo do eixo $c$ [001] em cristais simples de SBT. Adaptada de [34].	32
Figura 8: Curvas de histerese P-E em temperatura ambiente medidas ao longo do plano $ab$ e do eixo $c$ em cristais simples de SBT. Os valores da polarização de saturação ( $P_s$ ) e do campo coercitivo ( $E_c$ ), para polarização ao longo do plano $ab$ , estão indicados. Adaptada de [34].	33
Figura 9: Desenho esquemático dos possíveis mecanismos de transporte de matéria, que podem atuar durante a sinterização no estado sólido: 1) difusão pela superfície; 2) difusão pela rede (a partir da superfície); 3) transporte por evaporação e condensação; 4) difusão pelo contorno de grão; 5) difusão pela rede (a partir do contorno de grão) e 6) fluxo plástico (por meio de discordâncias). Adaptada de [49].	34
Figura 10: Estágios da sinterização por fase sólida [31].	36
Figura 11: Efeito da aplicação de 14 MPa de pressão (prensagem à quente) no aumento da densidade de um sistema de óxido de berílio, em comparação com processos de sinterização convencionais à pressão atmosférica. Adaptado de [31].	38
Figura 12: Fluxograma representando a metodologia adotada no trabalho	46
Figura 13: Distribuição granulométrica do pó comercial de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ aglomerado	48
Figura 14: Distribuição granulométrica do pó comercial de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ aglomerado	49
Figura 15: Distribuição granulométrica do pó comercial de $\text{SrCO}_3$ aglomerado	49
Figura 16. (a) Câmara de alta pressão do tipo toroidal colocada entre os pistões de uma prensa hidráulica, (b) Gaxeta cerâmica antes do processamento em alta pressão, e detalhes da célula de reação e posicionamento da amostra dentro da gaxeta, (c) Desenho esquemático da célula de reação, e (d) Gaxeta e célula de reação depois do processamento em alta pressão.	52
Figura 17: Posicionamento da gaxeta na câmara, antes do processo de sinterização em alta pressão.	53
Figura 18: Técnica de picnometria. Amostra seca (a), picnômetro com água (b) e picnômetro com água e amostra (c).	57
Figura 19: Distribuição granulométrica da mistura entre os reagentes $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , após 6 h.	63
Figura 20: Distribuição granulométrica da mistura entre os reagentes $\text{BiTaO}_4$ e $\text{SrCO}_3$ , após 6 h.	64

Figura 21: Difractogramas dos pós comerciais precursores. (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) SrCO <sub>3</sub> .....	64
Figura 22: Padrão de difração de DRX de mistura entre Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinados em 900 °C por 1 h. ....	65
Figura 23: TG – Mistura de BiTaO <sub>4</sub> + SrCO <sub>3</sub> aquecida até 900 °C. ....	66
Figura 24: ATD - Mistura de BiTaO <sub>4</sub> + SrCO <sub>3</sub> aquecida até 900 °C. ....	67
Figura 25: DTG - Mistura de BiTaO <sub>4</sub> + SrCO <sub>3</sub> aquecida até 900 °C.....	67
Figura 26: Curva obtida na microscopia de calefação da deformação do pó de BiTaO <sub>4</sub> + SrCO <sub>3</sub> em função da temperatura. ....	68
Figura 27: Imagens da seção transversal da amostra do pó de BiTaO <sub>4</sub> + SrCO <sub>3</sub> em diferentes temperaturas durante o ensaio no microscópio de calefação. ....	69
Figura 28: Padrão de difração de raios X da mistura entre BiTaO <sub>4</sub> e SrCO <sub>3</sub> , a partir da sinterização do disco cerâmico em 900 °C por 1 h.....	70
Figura 29: Padrões de difração de raios X das amostras sinterizadas pelo processo convencional em 1100 °C e 1200 °C, com 1 h de taxa de aquecimento. ....	71
Figura 30: (a) Microscopia eletrônica por varredura superficial (imagens elétrons retroespalhados) da amostra sinterizada em 1100 °C / 1 h, incluindo os espectros de raios X por dispersão de energia tomados nas regiões indicadas; (b) imagem por elétrons secundários, da mesma área mostrada em (a); mapa de DRX: (c) bismuto, (d) estrôncio; (e) tântalo. Todos os mapas realizados na mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras. ....	73
Figura 31: Micrografia superficial por MEV da amostra sinterizada em 1100 °C pelo processo convencional.....	74
Figura 32: (a) Microscopia eletrônica por varredura da superfície (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1200 °C / 1 h, incluindo os espectros de raios X por dispersão de energia tomados nas regiões indicadas; (b) imagem por elétrons secundários, da mesma área mostrada em (a); mapa de raios X: (c) bismuto, (d) estrôncio; (e) tântalo. Todos os mapas realizados na mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras. ....	75
Figura 33: Micrografia da superfície de fratura de uma região de interface entre a camada superficial com evidência de perda estequiométrica (pela presença da fase tantalato de estrôncio) e o interior, para amostras sinterizadas em 1200 °C, pelo processo convencional. ....	76
Figura 34: Micrografia superficial da amostra sinterizada em 1200 °C pelo processo convencional. ....	77
Figura 35: Perda dielétrica das amostras SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (em 1 MHz e 1 kHz) em função da temperatura.....	78
Figura 36: Dependência com a temperatura da condutividade total do disco cerâmico, obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1100 °C.....	79
Figura 37: Dependência com a temperatura da condutividade total do disco cerâmico, obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1200 °C.....	79

Figura 38: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1100 °C / 1 h. ....	80
Figura 39: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1200 °C / 1 h. ....	81
Figura 40: Padrões de difração de raios X de amostras processadas em alta pressão, variando-se pressão e temperatura. ....	82
Figura 41: Microscopia eletrônica por varredura da amostra processada em 7,7 GPa e temperatura ambiente. ....	86
Figura 42: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 2,5 GPa e 900 °C, incluindo o espectro de raios X por dispersão em energia tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.....	87
Figura 43: Mapas de raios X da amostra processada em 2,5 GPa e 900 °C, revelando a distribuição dos elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.....	88
Figura 44: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 2,5 GPa e 1250 °C, incluindo o espectro de raios X de energia dispersiva tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). O pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de ouro na superfície das amostras.....	89
Figura 45: Mapas de raios X da amostra processada em 2,5 GPa e 1250 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.....	90
Figura 46: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 7,7 GPa e 900 °C, incluindo o espectro de raios X de energia dispersiva tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). O pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de ouro na superfície das amostras.....	91
Figura 47: Mapas de raios X da amostra processada em 7,7 GPa e 900 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.....	92
Figura 48: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 7,7 GPa e 1250 °C, incluindo os espectros de raios X por dispersão em energia tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 7,9 keV é foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.....	93
Figura 49: Mapas de raios X da amostra processada em 7,7 GPa e 1250 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.....	94
Figura 50: Planos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das cerâmicas $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (com eletrodos de prata) medidas em 400 °C (Figura 50 (a)), em 425 °C (Figura 50 (b)), em 450 °C (Figura 50 (c)) e em 500 °C (Figura 50 (d)). Os números nos semicírculos Nyquist são frequências logarítmicas.....	98
Figura 51: Constante dielétrica em função da temperatura medida (em 1MHz). ....	100

Figura 52: Perda dielétrica das amostras SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (em 1 MHz, 100 kHz e 1 kHz) em uma função da temperatura medida. ....	101
Figura 53: Influência da temperatura sobre a condutividade total obtida pela análise por espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras sinterizadas em alta pressão (2,5 GPa e 900 °C). ....	102
Figura 54: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras sinterizadas em alta pressão (2,5 GPa e 900 °C). ....	103
Figura 55: Comparativo dimensional entre as amostras 3 mm e 10 mm analisadas. ....	112
Figura 56: Análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras de SBT, com 2 mol% de excesso de bismuto, analisadas e sinterizadas a 1250°C / 1h: (a) análise superficial da amostra de SBT com 3mm de diâmetro e (b) análise superficial da amostra de SBT com 10mm de diâmetro. ....	112
Figura 57: Padrão de raios X das amostras de SBT com diâmetros diferentes .....	114
Figura 58: Forno de microondas adaptado para sinterização de amostras cerâmicas. ....	115
Figura 59 (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1100 °C incluindo o espectro de raios-X de energia dispersiva tomado das regiões indicadas. (b) Mapa de raios-X de bismuto da mesma área como em (a). Pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de outro sobre a superfície. ....	117
Figura 60 (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1200 °C incluindo o espectro de raios-X de energia dispersiva tomado das regiões indicadas. (b) Mapa de raios-X de bismuto da mesma área como em (a). Pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de outro sobre a superfície. ....	118
Figura 61: A dependência da temperatura dos componentes imaginário e real da permissividade dielétrica, ao longo das perdas dielétricas (tan δ), em amostras de SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> sinterizadas por processamento em microondas em 1200°C. ....	119
Figura 62: <i>Loops</i> de histerese P-E em amostras de SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> sinterizadas por processamento em microondas em 1200 °C. ....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificação do $Ta_2O_5$ , de acordo com o fabricante. ....	47
Tabela 2: Especificação do $Bi_2O_3$ , de acordo com o fabricante. ....	47
Tabela 3: Especificação do $SrCO_3$ , de acordo com o fabricante. ....	47
Tabela 4: Propriedades físicas das amostras sinterizadas pelo processo convencional ....	72
Tabela 5: Parâmetros de rede da fase $Bi_3TaO_7$ em condições de processamento diferentes.....	84
Tabela 6: Dados experimentais obtidos pelas medidas picnométricas.....	95
Tabela 7: Coeficiente do comportamento distributivo $Y_0(Q)$ e $Y_0(W)$ , pseudocapacitância $C(Q)$ , caráter distributivo do subcircuito ( $n$ ) e resistência elétrica total ( $R_{total}$ ) das cerâmicas $SrBi_2Ta_2O_9$ .....	97
Tabela 8: Resistência total ( $R_T$ ), capacitância total ( $C_T$ ) e a condutividade total $\sigma T$ das cerâmicas de $SrBi_2Ta_2O_9$ , em diferentes temperaturas de ensaio.....	104
Tabela 9: Propriedades físicas de amostras de SBT com diferentes diâmetros sinterizadas pelo processo convencional.....	113
Tabela 10: Propriedades físicas das amostras de SBT sinterizadas pelo processamento em microondas.....	116

## LISTA DE SÍMBOLOS

AA = Absorção de água

DA = Densidade aparente

DT = Densidade teórica

PA = Porosidade aparente

DR = Densidade relativa

SBT = Tantalato de bismuto estrôncio

BLSFs = Ferroelétricos estruturados em camadas de bismuto

PZT = Titanato zirconato de chumbo

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

BEI = Imagens em elétrons retro-espalhados

SEI = Imagens em elétrons secundários

EDS = Espectroscopia de dispersão de energia

EIS = Espectroscopia de impedância eletroquímica

DRX = Análise por difração de raios X

FRA = Análise de resposta de frequência

JCPDS = Comissão conjunta de padrões de difração de raios X

## **Agradecimentos**

Este trabalho jamais seria finalizado se não fosse pelo apoio, cooperação e incentivo de diversas pessoas especiais, no qual tive a oportunidade rara de conviver durante este período de construção. Tenho certeza que todo o tipo de esforço foi válido e que, com muita dedicação e positividade, é possível atingir os objetivos propostos e colher os frutos plantados.

Entretanto, antes de detalhar a importância destas pessoas nesta obra, quero agradecer minha amada Vanessa, por seu companheirismo incondicional em todos os momentos. Estar contigo me deu muita energia para seguir em frente nesta missão. Também não posso deixar de agradecer de coração minha querida e guerreira mãe, Maria Versi, pela sua preocupação, orações, enfim, pelo amor de mãe. Da mesma forma, meus irmãos Luisa e Júnior, a carinhosa cachorrinha da família Izzy e a toda minha família e amigos preciosos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho, proporcionando momentos mágicos sempre que estivemos em contato. Vocês fazem parte desta história.

À Professora Vânia Caldas Sousa por ter aceitado o desafio desta orientação e por quem tenho um carinho muito especial. Sua paciência, amizade, compreensão e estímulo foram essenciais para que tivéssemos uma grande sintonia e para que os valiosos resultados deste trabalho fossem alcançados. Aproveito também para agradecer ao Professor Luis Alberto dos Santos, coordenador do Labiomat e por quem tenho um enorme carinho e admiração desde os tempos de graduação e, aos colegas e bolsistas que trabalham no laboratório. Ao bolsista Pietro e, em especial, à bolsista Rejane pela

importantíssima contribuição e dedicação nas atividades práticas do trabalho. Vocês foram fundamentais.

Aos grandes amigos e colegas de empreitadas no fascinante mundo da Engenharia de Materiais: Diego, pela amizade e apoio, inclusive no transporte de amostras para Madrid, e Felipe, pela amizade e igual apoio em todas as horas possíveis.

Ao Professor Altair Sória Pereira por ter aceitado a co-orientação deste trabalho. Sua experiência em processamento em alta pressão foi um diferencial fantástico na nossa proposta. Obrigado pela sábias palavras e dedicação extrema sempre que solicitado. És uma referência para mim de grande profissional e pesquisador.

Aos bolsistas e doutorandos do LAPMA pela disponibilidade sempre que solicitados em auxiliar nos processamentos em alta pressão. Ao Seu Otelo pelas importantes análises por DRX. Vocês foram peças essenciais para o funcionamento desta engrenagem.

Aos amigos e colegas da UNIFRA, Rubens, Fernando, Luiz e, em especial, ao Tiago, pela oportunidade profissional, compreensão, amizade e grandes momentos vividos neste período. O meu crescimento pessoal e profissional também se deve a este feliz convívio com todos vocês.

Aos colegas da UNIVATES pelo apoio incondicional, em especial ao Ronaldo, Manfred e Mouriac. Sem palavras para agradecer a compreensão neste período.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann, coordenador do LACER e do PPGE3M, uma pessoa que admiro desde 2001 e por quem tenho um enorme

carinho e respeito. Ao Antônio Takimi e bolsistas do LACER que contribuíram com as análises térmicas e granulométricas deste trabalho.

Aos antigos colegas de GEND do LAMEF, em especial ao Toni e ao Thomas. Foi lá que foi lançada a primeira semente para trabalhar com materiais cerâmicos piezoelétricos como tema de doutorado.

Ao querido José Ramon Jurado (Pepito) pelas importantes discussões em análise de impedância e amizade neste período, sempre com muita disposição em ajudar.

Ao CSIC de Madrid pelas medidas de calefação e curvas de histerese.

Aos colegas André, Daniel e Virgínia, da UNIFEI, pelo importante auxílio neste período, principalmente, com amostras sinterizadas em microondas.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) pelas análises MEV / EDS que foram realizadas em seus preciosos equipamentos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul do Sul (UFRGS) por sempre manter as portas abertas e por participar de mais esta conquista acadêmica.

À CAPES pelo aporte financeiro e incentivo à pesquisa.

Muito obrigado!

*“A mente quieta, a espinha ereta e o coração tranquilo”*

*Homenagem a meu pai, minha família...*

*“Eu andarei vestido e armado com as armas de São Jorge para que meus inimigos, tendo pés não me alcancem, tendo mãos não me peguem, tendo olhos não me vejam, e nem em pensamentos eles possam me fazer mal...”*

*(Oração de São Jorge)*

## Resumo

O processamento em alta pressão é um método alternativo para a produção de materiais cerâmicos. Neste trabalho, pressões na ordem de 7,7 GPa e 2,5 GPa foram aplicadas em amostras, em diferentes temperaturas, que foram colocadas em uma célula de reação específica, gerando diferentes efeitos na formação de fases. A composição de fases foi analisada por difração de raios X e a evolução microestrutural, associada ao processamento em alta pressão, foi investigada por microscopia eletrônica por varredura em associação com a espectroscopia por dispersão de energia. Um analisador de resposta de frequência foi utilizado para obter as curvas ferroelétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica. A utilização de alta pressão (2,5 GPa) possibilitou a obtenção de amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  monofásicas com elevada densidade relativa, acima de 93%, após sinterização a uma temperatura de 900 °C. Essa temperatura é inferior às usualmente necessárias para obter alta densificação utilizando métodos convencionais de sinterização. Além disso, as amostras processadas em alta pressão apresentaram uma resposta dielétrica similar às amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sinterizadas por processos convencionais em temperaturas acima de 1000 °C.

Palavras-chave: processamento em alta pressão; sinterização; dielétrico; impedância; tantalato de bismuto estrôncio.

## Abstract

High-pressure processing is a very attractive approach for the production of ceramic materials. In this work, pressures about 7.7 GPa and 2.5 GPa were applied in  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  samples at different temperatures placed in a specific reaction cell. X-ray diffraction was used to identify the different phases produced as a function of the processing conditions. The microstructural evolution, associated to the high-pressure processing, was investigated by scanning electron microscopy in association with energy dispersive spectroscopy. Frequency response analysis was used to obtain the ferroelectric curves by electrochemical impedance spectroscopy. A highly densified (> 93% of theoretical density) single-phase ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) sample was obtained after processing at 2.5 GPa and 900 °C. This temperature is lower than those necessary to obtain high densification, when conventional sintering processes are employed. In addition, the samples produced by high pressure processing showed a dielectric response similar to  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  samples sintered by conventional processes at temperatures above 1000 °C.

Keywords: high-pressure processing; sintering; dielectrics; impedance; strontium bismuth tantalate

## Capítulo 1 - Introdução

As cerâmicas ferroelétricas são detentoras de uma grande variedade de propriedades de interesse tecnológico, incluindo polarização espontânea, piezoelectricidade, piroelectricidade, propriedades ópticas não-lineares e propriedades dielétricas. Estas características são essenciais para a aplicação em dispositivos eletrônicos, como: sensores, microatuadores, detectores de infravermelho e, até mesmo, em memórias não voláteis [1].

Os titanatos zirconatos de chumbo (PZT) e seus derivados representam as cerâmicas ferroelétricas mais utilizadas em aplicações de ultrassom piezocerâmicos, tais como: ensaios não-destrutivos, diagnósticos médicos, sinalização subaquática, etc. [2]. Entretanto, nos últimos anos, em função de questões ambientais e sanitárias, o desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas e piezoelétricas livres de chumbo de alto desempenho tem aumentado [3-6]. O tantalato de bismuto estrôncio (SBT), titanato zirconato de bário (BZT), titanato de bário, zirconato de bário, e óxido de zinco, entre outros, surgem como possíveis alternativas ao PZT.

O tantalato de bismuto estrôncio (SBT),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , é um material com características ferroelétricas que tem atraído considerável interesse, já que sua polarização poder ser modificada em baixas voltagens e não sofre fadiga com a mudança na polarização. Os ferroelétricos estruturados em camada de bismuto (BLSFs), incluindo o SBT, pertencem à família Aurivillius, tendo uma fórmula geral  $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ , onde A é o íon do metal bivalente Sr e B é o íon Ta com valência +5. Assim, a estrutura cristalina do SBT pode ser descrita como a superposição, ao longo do eixo c, de duas camadas do tipo perovskita  $(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$ , alternadas com camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  de perovskitas em camadas de bismuto misturadas, e

tem a fórmula geral  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  onde  $m$  denota o número de camadas octaédricas  $\text{BO}_6$  com cátions no sítio A nas camadas de perovskita. As propriedades elétricas do composto SBT são largamente estudadas na forma de discos [7-10] e filmes finos [11-13]. Uma importante consideração na sinterização do SBT, utilizando processamento convencional<sup>1</sup>, é que a adição de excesso de óxido de bismuto pode compensar perdas estequiométricas<sup>2</sup> no composto e contribui para uma melhoria nas propriedades elétricas [13-20].

O processamento em alta pressão é uma excelente alternativa para a produção de materiais com propriedades novas e/ou melhoradas. Termodinamicamente, o uso de altas pressões pode induzir uma mudança na energia livre maior do que a produzida pela fusão do material, o que sugere uma alta possibilidade de aparecimento de novas estruturas com propriedades específicas [21-23]. Para a sinterização de materiais cerâmicos, o processamento sob alta pressão ( $> 1$  GPa) oferece a possibilidade de um aumento significativo no ganho energético associado com a densificação, dado por  $P \cdot \Delta V$ , o qual na sinterização com pressões reduzidas é apenas associado com a redução da energia superficial pela redução dos poros. Como uma consequência, temperaturas mais baixas e/ou tempos mais curtos podem ser utilizados para produzir corpos altamente densificados, evitando crescimento de grão e possíveis mudanças na composição química, oriundas de perdas estequiométricas.

---

<sup>1</sup> A expressão processamento convencional, neste trabalho, se refere à sinterização utilizando forno tipo mufla, após a etapa de prensagem uniaxial a frio dos discos cerâmicos.

<sup>2</sup> O termo perdas estequiométricas, neste trabalho, é atribuído ao processo de volatilização de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e à formação da fase tantalato de estrôncio ( $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ ), do composto  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  que, tipicamente ocorre em  $1200$  °C, utilizando processamento convencional, o que forma um sistema multifásico.

Estudos preliminares têm confirmado que a sinterização em alta pressão de materiais cerâmicos ferroelétricos, como o  $\text{BaTiO}_3$  e o  $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ , favorece a densificação e possibilita o controle do crescimento do tamanho do grão [24-30].

No caso particular do SBT é de interesse especial utilizar alta pressão para evitar qualquer mudança na composição química, tal como ocorre quando um processamento convencional é empregado. Portanto, o objetivo central desta tese é estudar a sinterização em alta pressão como uma alternativa para obter cerâmicas de SBT com elevada densidade, minimizando perdas estequiométricas, com potencialidade otimizada para aplicações como cerâmica ferroelétrica. Para tanto, foram investigados os efeitos das condições de processamento na densificação, composição de fases, microestrutura e propriedades elétricas das amostras produzidas.

## Capítulo 2 - Objetivos

Estudar a influência da aplicação de altas pressões durante a sinterização nas propriedades dielétricas e na microestrutura de cerâmicas ferroelétricas do tipo SBT, buscando-se reduzir a temperatura de sinterização e evitar perdas estequiométricas.

### Objetivos específicos:

- Estabelecer os parâmetros adequados para a sinterização via processo convencional, tais como taxa de aquecimento, tempo e temperatura de sinterização, visando utilizar como parâmetros de partida para o processo em alta pressão;

- Reduzir o problema de perda estequiométrica no composto tantalato de bismuto – estrôncio ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), isto é, produzir corpos cerâmicos densificados e contendo uma fase cristalina, sinterizados em temperaturas reduzidas;

- Determinar a influência da sinterização em altas pressões sobre as propriedades elétricas e microestrutura de amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , comparando com processamento convencional.

## Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

### 3.1. Cerâmicas ferroelétricas

A ferroeletricidade é definida como o alinhamento espontâneo de dipolos elétricos pela interação mútua entre eles [31]. As cerâmicas ferroelétricas são caracterizadas por uma polarização elétrica finita, na ausência de um campo elétrico externo. Além disso, essa polarização deve apresentar pelo menos dois estados estáveis, com a habilidade de serem reversivelmente alterados de um estado para outro pela aplicação de um campo elétrico. Assim, regiões com diferentes orientações de vetor de polarização podem coexistir dentro de um material ferroelétrico, sendo chamados de domínios ferroelétricos [32-33].

O efeito do campo elétrico sobre a polarização de um material ferroelétrico pode ser ilustrado na Figura 1. A polarização pode ser mudada novamente pela aplicação de um campo elétrico na direção na qual a peça foi originalmente polarizada. Esse comportamento de polarização *versus* campo elétrico forma a curva de histerese ferroelétrica, por exemplo, de um sistema NBT e Mn:NBT [34].

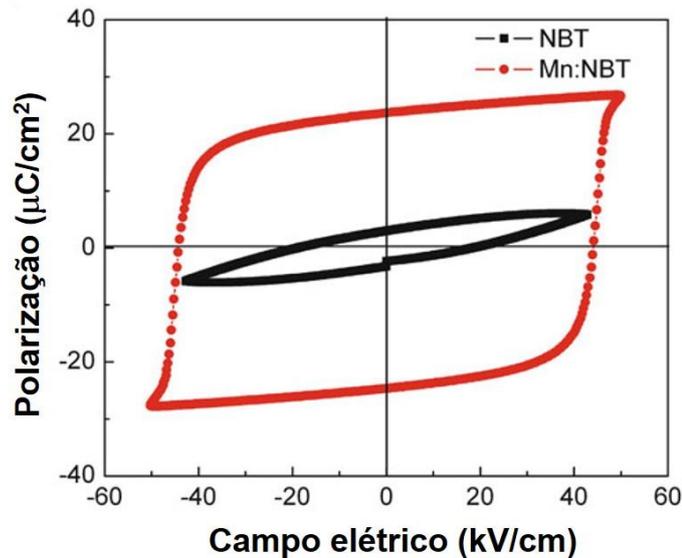


Figura 1: Curvas de histerese típicas de materiais ferroelétricos. Adaptada de [34].

Em altas temperaturas, a maioria dos materiais ferroelétricos existe na forma paraelétrica, geralmente fase centrossimétrica, com uma resposta dielétrica simples para campos elétricos aplicados e, portanto, não exibem piezoeletricidade e ferroeletricidade. Quando estes materiais são resfriados abaixo da temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie  $T_c$ , eles sofrem uma transição de fase estrutural para uma fase cristalina de menor simetria, isto é, a chamada distorção ferroelétrica da simetria, que permite o surgimento de uma polarização espontânea. Dentre os 32 grupos pontuais cristalográficos, em que são classificadas as estruturas cristalinas segundo suas propriedades de simetria, 21 são não-centrossimétricos, um critério necessário para preencher os requisitos acima. Em 20 destes 21 grupos, essa falta de simetria de inversão é a origem da piezoeletricidade [32]. A piezoeletricidade é a habilidade de converter energia mecânica em energia elétrica e vice-versa, que é o chamado efeito piezoelétrico (direto e/ou inverso). O efeito piezoelétrico direto é quando um material, sujeito a uma tensão mecânica, gera uma carga elétrica

proporcional àquela tensão. Já o efeito piezoelétrico inverso consiste na deformação de materiais quando submetidos a um campo elétrico. Para que um material apresente comportamento piezoelétrico este deve ser dielétrico, isto é, não condutor, e a estrutura não deve possuir um centro de simetria. Um exemplo é apresentado na Figura 2, que mostra uma vista simplificada da estrutura cristalina do quartzo, formada por um arranjo de íons de silício carregados positivamente e íons de oxigênio carregados negativamente.

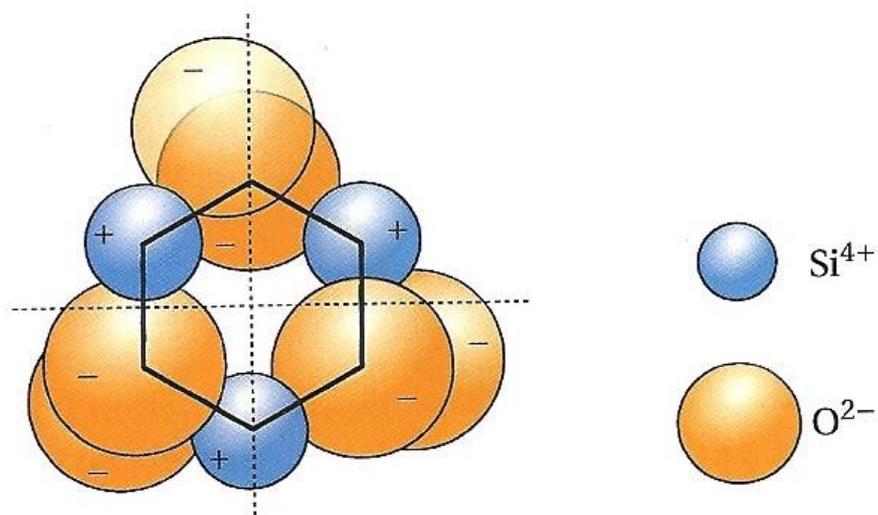


Figura 2: Arranjo dos íons de silício e oxigênio em quartzo- $\alpha$  [33].

### 3.1.1 Perovskitas tradicionais

As cerâmicas ferroelétricas mais utilizadas são baseadas em titanato de bário e titanato zirconato de chumbo (PZT), apresentando estrutura do tipo perovskita (Figura 3). Nesta estrutura, representada pela fórmula  $ABO_3$ , os sítios A são ocupados por cátions bivalentes ( $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc.) enquanto que os sítios B, no centro do octaedro definido pelos íons de oxigênio, podem ser ocupados por diferentes tipos de cátions ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) [35].

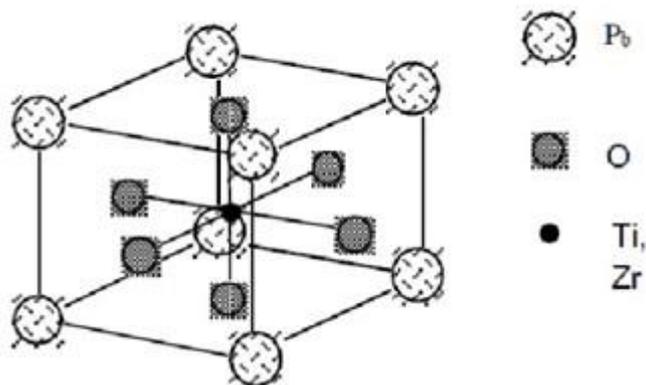


Figura 3: Estrutura do tipo perovskita [35].

Além disso, as propriedades das cerâmicas do PZT podem ser ainda melhoradas com a adição apropriada de dopantes doadores [34]. Isto porque a adição destes elementos facilita o movimento das paredes de domínio, permitindo a produção dos chamados PZTs *soft*, embora reduza o fator de qualidade mecânica. Por outro lado, dopantes receptores estabilizam as paredes do domínio, resultando em um efeito oposto ao PZT dopado com doadores, o que leva a produção dos chamados PZTs *hard*, e levando a um aumento do fator de qualidade mecânica. Uma das grandes preocupações atuais é que o PZT desprende chumbo ao meio ambiente, principalmente, na forma de óxido ou titanato zirconato. Isso ocorre durante a calcinação e sinterização, onde o PbO evapora, e também decorre da eliminação de resíduos após descarte. Como consequência, a União Européia, em 2003, criou uma lei buscando substituir o PZT por substâncias mais seguras ambientalmente. Este fato levou a uma aceleração nas pesquisas de cerâmicos piezoelétricos livres de chumbo [36].

### 3.1.2 Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo

Antigamente, inovações em atuadores, sensores, e transdutores ultrassônicos eram a força motriz para novos desenvolvimentos em cerâmicas ferroelétricas com funções de piezoeletricidade. Atualmente, a força motriz é o resultado de regulamentações ambientais, sendo este um dos principais motivos para o desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo [5] e uma das principais motivações deste trabalho. Estas cerâmicas são estudadas por oferecerem propriedades comparáveis às cerâmicas do tipo PZT. As comparações de propriedades de vários materiais ferroelétricos, incluindo não-perovskitas (como o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), perovskitas livres de chumbo e perovskitas baseadas em chumbo são mostradas na Figura 4. Assim, cerâmicas ferroelétricas do tipo perovskita, incluindo materiais com a presença de chumbo e livres de chumbo, tendem a apresentar melhores propriedades dielétricas do que materiais baseados em não-perovskitas, quando sinterizadas por processos convencionais.

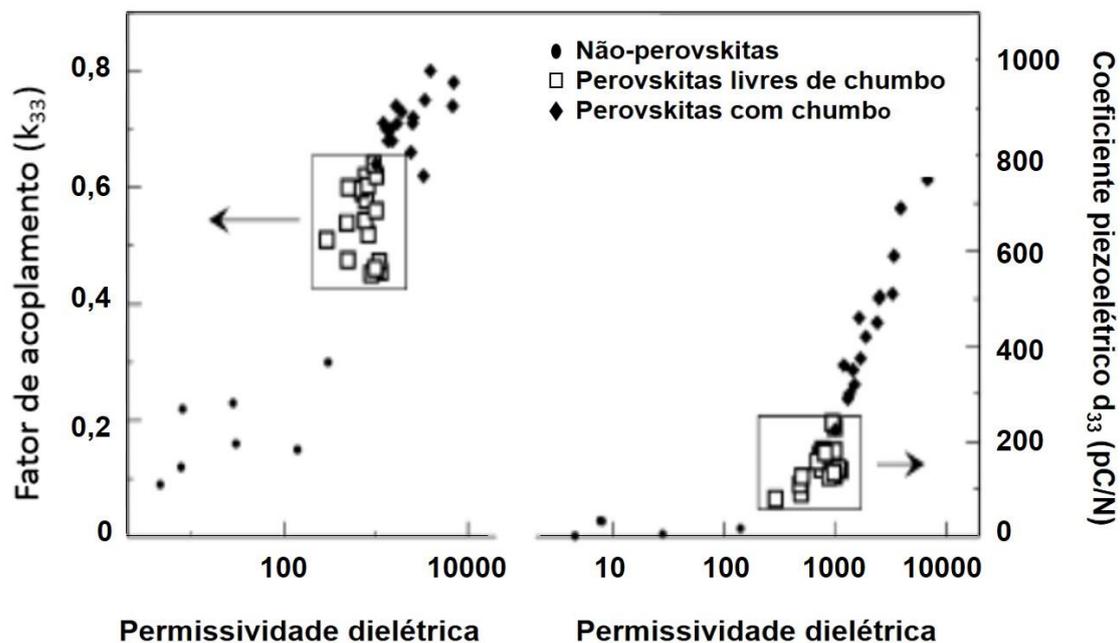


Figura 4: Fator de acoplamento eletromecânico  $k_{33}$  (à esquerda) e coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  (à direita) como uma função da permissividade dielétrica para vários cerâmicos ferroelétricos. Adaptada de [34].

Os estudos cristalográficos e das propriedades de materiais ferroelétricos estruturados com camada de bismuto (BLSF) têm sido estudados por um grande número de pesquisadores e se enquadram na classificação de não-perovskitas [34]. A piezoeletricidade das cerâmicas ferroelétricas do tipo  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (NBT),  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) e  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBT) têm sido registradas para aplicação em ressonadores. Isto porque características como o fator de acoplamento eletromecânico e fator de qualidade mecânica ( $Q_m$ ), nestes materiais, são favoráveis para aplicações em osciladores. Entretanto, seus coeficientes de temperatura da frequência de ressonância (TCF) não são suficientemente pequenos para aplicações em osciladores que requerem uma frequência de ressonância estável com uma tolerância fina contra várias mudanças de condições como alteração da temperatura [34]. Os BLSFs, tais como o  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN) e o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT), têm atraído muita atenção devido às suas elevadas temperaturas de Curie. A relação entre a estrutura

cristalina e as propriedades ferroelétricas de BLSFs também tem sido largamente investigada por causa de sua anisotropia de polarização ferroelétrica. Na estrutura cristalina dos BLSFs, camadas de perovskita ( $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ ) são colocadas em sanduíche entre camadas de  $Bi_2O_2$ , onde  $m$  é o número de camadas octaédricas  $BO_6$  com cátions no sítio A nas camadas de perovskita (Figura 5).

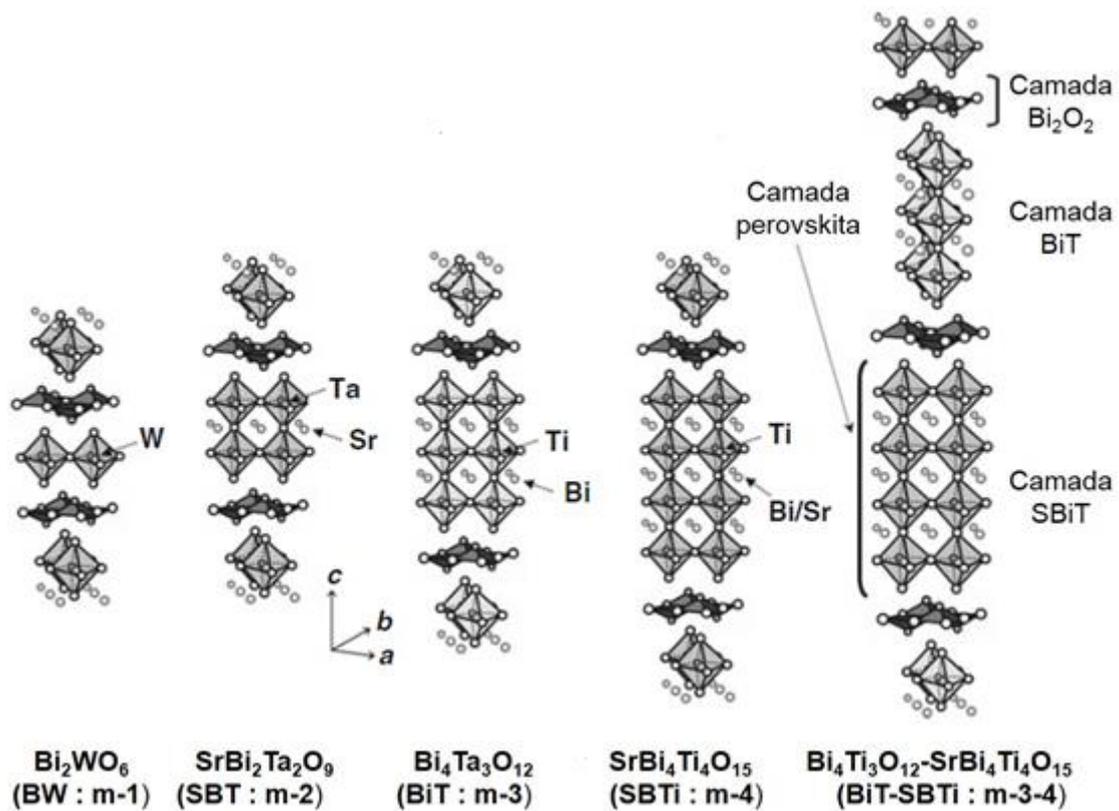


Figura 5: Estruturas cristalinas esquemáticas de ferroelétricos com estruturas de camada de bismuto. Os cristais são compostos por camadas de perovskita e camadas  $Bi_2O_2$ . O número de octaedros  $BO_6$  nas camadas de perovskita ao longo do eixo  $c$  é denotada como  $m$ . Adaptada de [34].

Dentre os compostos BLSFs, o tantalato de bismuto estrôncio ( $SrBi_2Ta_2O_9$ ) (SBT) é um material ferroelétrico que tem atraído um interesse considerável, uma vez que a sua polarização pode ser modificada em baixas tensões, não sofrendo fadiga com a mudança na polarização. Estas

propriedades ferroelétricas excelentes fazem dos compostos do tipo BLSFs candidatos potenciais para aplicação em memórias FeRAM não voláteis, por exemplo.

Os cerâmicos ferroelétricos estruturados com camadas de bismuto (BLSFs), como o SBT, pertencem à família Aurivillius, tendo uma fórmula geral  $ABi_2B_2O_9$ , onde A é o íon do metal bivalente, Sr, e B é o íon Ta com valência +5. Assim, a estrutura cristalina ferroelétrica do SBT pode ser descrita como a superposição, ao longo do eixo c, de duas camadas do tipo perovskita ( $SrTa_2O_7$ )<sup>2-</sup>, alternadas com camadas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$  (Figura 6).

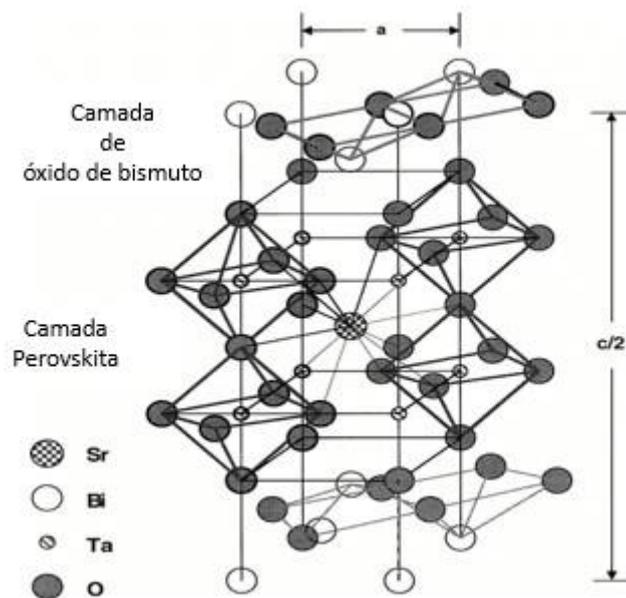


Figura 6: Estrutura cristalina ferroelétrica do composto SBT. Adaptada de [37].

A maioria dos estudos relatados têm sido focados na obtenção do SBT na forma de filmes finos, porém o desenvolvimento de amostras na forma de discos volumétricos também tem se tornado viável. Por outro lado, para a síntese do SBT tem-se utilizado algumas técnicas, como por exemplo: sol-gel [38], combustão [15] e mistura de óxidos [14,39].

Um fator a ser considerado é que, independentemente da geometria da amostra, a utilização de temperaturas elevadas de sinterização pode alterar significativamente a composição química do composto SBT, promovendo a decomposição térmica devido à volatilização do bismuto em temperaturas acima de 1150 °C, o que requer a adição de excesso de óxido de bismuto, quando se utilizam métodos convencionais [14-20]. À propósito, em virtude desta perda estequiométrica, os métodos convencionais podem apresentar uma heterogeneidade no processo de densificação, já que são registrados valores distintos de densidade relativa, variando de 78 % [40] até 95 % [41], para uma mesma temperatura (1200 °C) e taxa de aquecimento de queima (2 h), o que pode revelar uma dificuldade no controle estequiométrico. No entanto, quando são utilizados processos alternativos de sinterização, como o método de microondas, existem estudos que evidenciam a possibilidade de se alcançar elevados valores de densificação adotando temperaturas de sinterização e tempos de taxa de aquecimento menores, como 1100 °C e 30 min, respectivamente, atingindo 92 % de densidade relativa [42]. Importante frisar que fatores como a taxa de aquecimento podem influenciar este resultado e devem ser controlados.

O  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) tem sido estudado por apresentar alta resistência à fadiga de polarização e retenção de polarização até 1012 ciclos [43-48]. Com relação à temperatura de Curie ( $T_c$ ), relativa à transição ferroelétrica-paraelétrica deste composto estequiométrico, os valores obtidos variam entre 300 - 350 °C [14,39-42]. No que se refere à temperatura de sinterização, para microondas tem-se usado temperaturas entre 1000 °C e 1100 °C com taxa de aquecimentos que variam de 20 a 30 min e com uma taxa de aquecimento média de 40 °C/min

[39,42]. Já para o processo convencional, temperaturas de sinterização entre 1100 °C e 1250 °C têm sido adotadas, com taxa de aquecimentos variando de 1 a 2 horas [14,39-41]. Ressaltando que um aumento na temperatura de sinterização do composto sinterizado por processos convencionais pode exercer uma elevação no valor do campo coercitivo ( $E_c$ ) e uma diminuição no valor da polarização de saturação ( $P_s$ ) e da polarização remanescente ( $P_r$ ) [14]. Desta forma, espera-se que a utilização de processos não-convencionais de sinterização como a alta pressão e o microondas possam otimizar estes resultados, através da redução da temperatura de sinterização e da obtenção de amostras microestruturalmente homogêneas e com boas propriedades ferroelétricas.

A Figura 7 mostra a dependência com a temperatura da constante dielétrica (permissividade elétrica relativa) no plano *ab* e ao longo do eixo *c* em cristais simples de SBT a 1 MHz. Em ambos casos, o máximo da permissividade elétrica, que corresponde à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, é claramente observado em uma temperatura de Curie em torno de 355 °C, que está em boa concordância com outros resultados usando outras técnicas em cristais de SBT. Vale a pena notar que as temperaturas de Curie relatadas para cerâmicas SBT (aproximadamente 300 °C) são um pouco menores do que as obtidas para cristais simples [34].

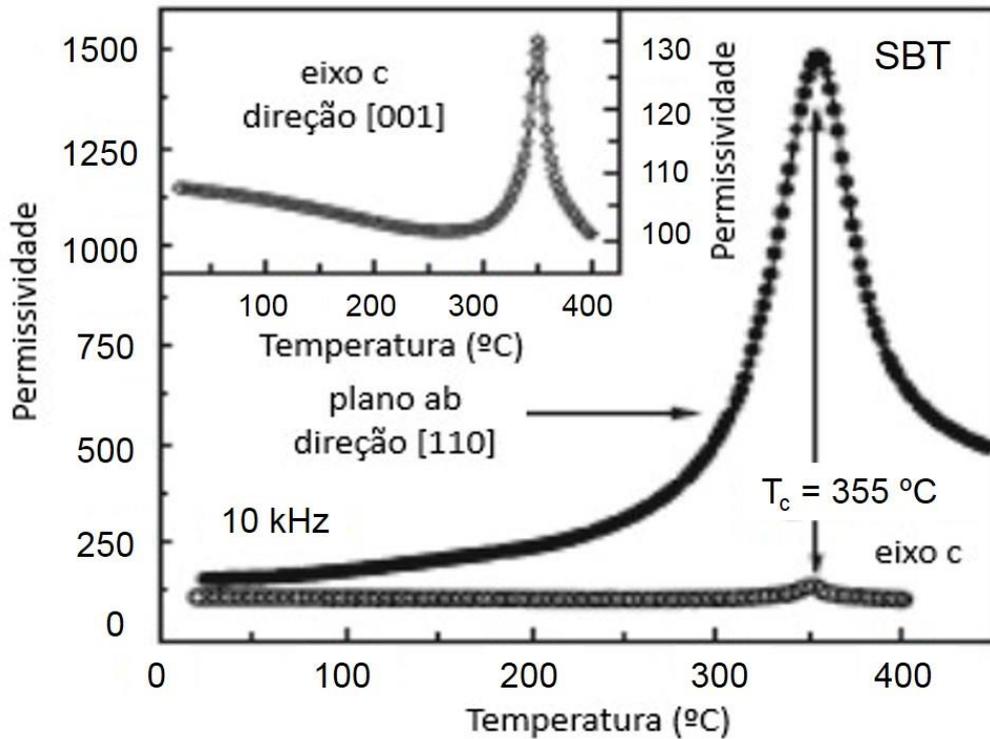


Figura 7: Dependência com a temperatura da permissividade relativa a 1 MHz nas direções ao longo do plano *ab* [110] e ao longo do eixo *c* [001] em cristais simples de SBT. Adaptada de [34].

A anisotropia de polarização pode ser evidenciada comparando os dois gráficos da Figura 8. Uma curva de histerese bem saturada pode ser observada no plano *ab* (círculos sólidos), a partir da qual os valores da polarização de saturação ( $P_s$ ) e do campo coercitivo ( $E_c$ ) foram estimados como, aproximadamente,  $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $22 \text{ kV}/\text{cm}$ , respectivamente. Por outro lado, apenas um comportamento P-E linear foi obtido para as medidas ao longo do eixo *c* (círculos abertos). Os resultados confirmam que nenhuma polarização permanente é obtida perpendicularmente às camadas de óxido de bismuto. Este resultado é consistente com o esperado para materiais BLSF com mesmo número ( $m$ ) de octaedros  $\text{BO}_6$ , onde o momento de dipolo causado por deslocamentos iônicos ao longo do eixo *c* é cancelado devido à presença de um plano de reflexão perpendicular a ele [34].

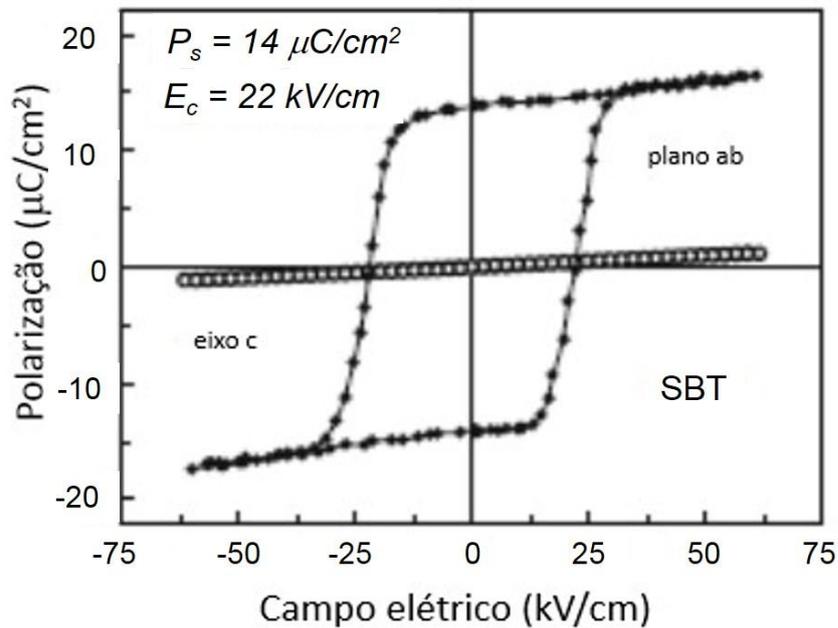


Figura 8: Curvas de histerese P-E em temperatura ambiente medidas ao longo do plano *ab* e do eixo *c* em cristais simples de SBT. Os valores da polarização de saturação ( $P_s$ ) e do campo coercitivo ( $E_c$ ), para polarização ao longo do plano *ab*, estão indicados. Adaptada de [34].

### 3.2 Sinterização

Durante o processamento de cerâmicos, os pós são compactados e então sinterizados em uma temperatura apropriada para desenvolver as propriedades adequadas para determinada aplicação. Estes pós são ativados termicamente dentro de um forno, produzindo uma forte união entre as partículas através do transporte difusional de massa, pelo movimento atômico, promovendo uma redução de porosidade e um aumento na densificação do material. A difusão de átomos ocorre tipicamente por vacâncias e interstícios, através da rede cristalina do composto cerâmico. Em relação aos materiais cerâmicos, a sinterização pode ser dividida em: i) sinterização no estado sólido; ii) sinterização via fase líquida e iii) prensagem à quente. Uma característica comum, observada em todos os

tipos de sinterização, é a diminuição da área de superfície das partículas (ou grãos) com aumento simultâneo da resistência mecânica do corpo conformado [31][49][50].

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios, caracterizados por alterações na microestrutura durante o processo de densificação.

- a) Estágio inicial: é caracterizado pelo crescimento de pescoço e formação de um contorno de grão na região de contato entre as partículas. A movimentação de material para a região do pescoço acontece por diferentes mecanismos de transporte de matéria. O pescoço pode crescer até que a razão entre os raios do pescoço e da partícula atinja um valor próximo de 0,3 ou o raio do pescoço atinja um valor entre 0,4 e 0,5 do raio da partícula.

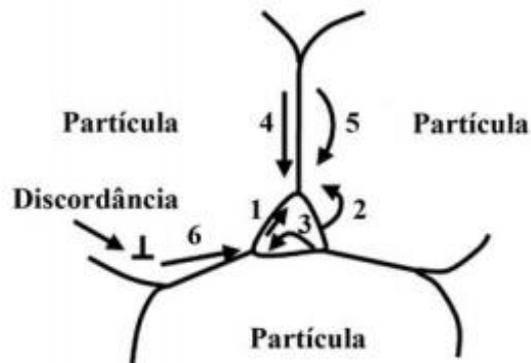


Figura 9: Desenho esquemático dos possíveis mecanismos de transporte de matéria, que podem atuar durante a sinterização no estado sólido: 1) difusão pela superfície; 2) difusão pela rede (a partir da superfície); 3) transporte por evaporação e condensação; 4) difusão pelo contorno de grão; 5) difusão pela rede (a partir do contorno de grão) e 6) fluxo plástico (por meio de discordâncias). Adaptada de [49].

- b) Estágio intermediário: caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados. Há o alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. A porosidade aberta praticamente desaparece.
- c) Estágio final: caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.

Durante o processo de sinterização por fase sólida, prevalece o transporte de massa, que tem por consequência a diminuição da área superficial e a redução da energia do sistema. Os caminhos de transporte de massa responsáveis pela sinterização devem incluir fenômenos como evaporação/condensação, difusão pela superfície, difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos ou qualquer combinação das mesmas. Em todos os casos, a força termodinâmica é a responsável pela redução da energia superficial, pois ela é induzida, pelo excesso de energia superficial, a transportar material durante a sinterização. A Figura 10 mostra, resumidamente descritos, os estágios de sinterização por fase sólida [50].

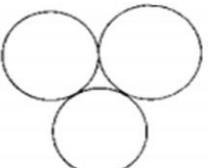
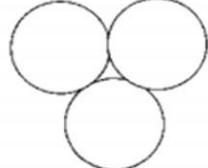
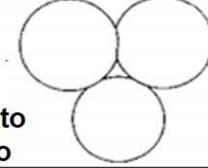
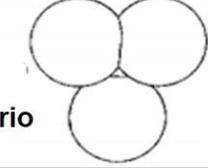
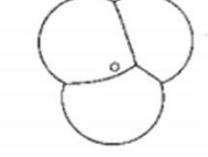
ESTÁGIO	DESCRIÇÃO
<b>Contato</b>	 Contato entre as partículas
	 Aderência entre as partículas Formação dos pescoços
	 Pescoços crescem Porosidade aberta diminui
<b>Crescimento do pescoço</b>	
<b>Intermediário</b>	 Pescoços se tornam grandes Esferoidização dos poros Migração dos contornos de grão Isolamentos dos poros esféricos
	 Migração do contorno de grão Isolação do poro esférico
<b>Final</b>	

Figura 10: Estágios da sinterização por fase sólida [31].

Um outro processo que conduz à densificação é a sinterização na presença de uma fase líquida viscosa, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base. Nestes sistemas, a fase sólida mostra uma certa solubilidade limitada no líquido na temperatura de sinterização, sendo que a parte essencial do processo de sinterização é a dissolução e reprecipitação de sólidos, ocasionando um aumento no tamanho de grão e na densidade. A força motriz para a densificação é derivada da pressão capilar da fase líquida localizada entre partículas finas de sólido [31][50].

Em processos de sinterização convencional de cerâmicos, os mecanismos de sinterização citados acima dependem unicamente da pressão capilar e/ou do ganho energético pela redução da energia de superfície, para fornecer a força motriz para a densificação. Uma alternativa é aplicar uma pressão externa, simultaneamente ao aquecimento, feito, usualmente, em temperaturas elevadas. Isto é desejável por eliminar a necessidade por materiais de partículas muito finas e também por remover poros grandes causados por mistura não-uniforme. Uma vantagem adicional é que, em alguns casos, a densificação pode ser obtida em uma temperatura na qual o crescimento de grão excessivo ou a recristalização secundária não ocorrem. Já que as propriedades mecânicas de muitos sistemas cerâmicos são maximizadas com alta densidade e tamanho de grão pequeno, propriedades ótimas podem ser obtidas por técnicas de prensagem à quente. O efeito da aplicação de pressão na densificação de um sistema de óxido de berílio, pode ser visto na Figura 11, em comparação com processos de sinterização convencionais [31].

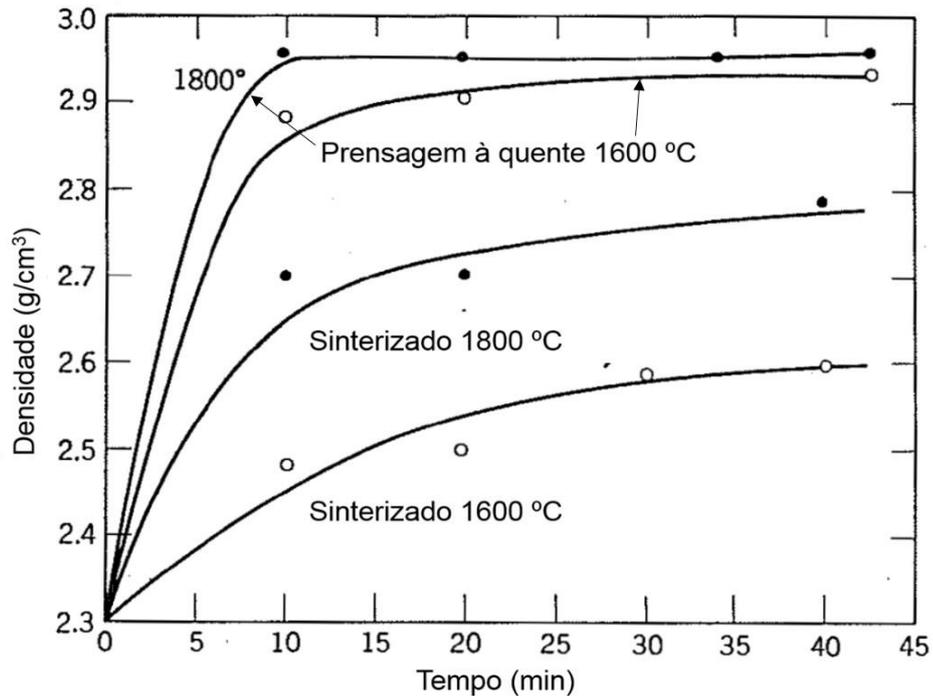


Figura 11: Efeito da aplicação de 14 MPa de pressão (prensagem à quente) no aumento da densidade de um sistema de óxido de berílio, em comparação com processos de sinterização convencionais à pressão atmosférica. Adaptado de [31].

As principais desvantagens do processo de prensagem à quente para óxidos são os altos custos e a pequena vida útil das matrizes, além da dificuldade de tornar-se um processo automatizado para produção em larga escala [31]. Esse tipo de comportamento favorável a um aumento de densidade em um curto espaço de tempo (Figura 11), observado quando são utilizadas pressões tipicamente empregadas em métodos de prensagem à quente (normalmente menores que 50 MPa), pode ser potencializado quando utilizadas técnicas de processamento em altas pressões (pressões maiores que 1 GPa) para a sinterização de cerâmicos.

### 3.3 Processamento em altas pressões

O processamento em alta pressão é uma excelente alternativa para a produção de materiais cerâmicos com propriedades melhoradas. Termodinamicamente, o uso de altas pressões pode induzir a uma mudança na energia livre maior do que a produzida pela fusão do material, o que sugere uma alta possibilidade da formação de estruturas cristalinas mais densas e com propriedades específicas [21 - 23]. A aplicação de alta pressão em sólidos é, frequentemente, acompanhada por mudanças em propriedades físicas, tais como condutividade elétrica, absorção ótica, magnetismo e resistência à tensão de cisalhamento ou compressão [51]. Muitos sólidos apresentam transições de fases em altas pressões. Estudos com cerâmicas ferroelétricas encontrados na literatura indicam a transformação da fase tetragonal em fase cúbica em 7,9 GPa para o  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$  e 4,2 GPa para o  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  [52]. Ao passo que estudos em  $\text{BaTiO}_3$  indicam duas transições de fase de primeira ordem, uma em 7,5 GPa da fase ortorrômbica para ortogonal e outra em 17,3 GPa, da fase tetragonal para cúbica [53]. Ambos experimentos reforçam o efeito da alta pressão nas transformações de fases.

Além disso, quando a alta pressão é utilizada, a temperatura pode ser independentemente explorada para modificar a cinética do processo estudado. Para a sinterização de materiais cerâmicos, o processamento sob altas pressões (> 1 GPa) abre a possibilidade de um aumento significativo, dado por  $P \cdot \Delta V$ , no ganho energético associado à densificação, o qual na sinterização por estado sólido com pressão reduzida é apenas associada com a redução da energia de superfície pela redução de poros. Como uma consequência, menores temperaturas e/ou menores tempos podem ser utilizados para produzir corpos

cerâmicos altamente densificados, evitando crescimento de grão e possíveis mudanças na composição química.

A obtenção de altas densidades relativas utilizando altas pressões, mesmo em temperaturas que podem ser tão baixas quanto cerca de 1/3 da temperatura absoluta de fusão do material, e sem expressivo crescimento de grão, pode ser descrita em termos de um aumento da força motriz para a densificação, expressa como uma tensão de sinterização equivalente conforme a Equação 3.1:

$$\sigma_s = k\gamma_s + \sigma_e \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $\sigma_s$  é a tensão de sinterização total,  $\gamma_s$  é a energia de superfície,  $k$  é a curvatura da superfície do poro, e  $\sigma_e$ , é a tensão efetiva resultante da aplicação de uma pressão externa. A parcela  $k\gamma_s$  corresponde à força motriz para um processo de sinterização sem aplicação de pressão externa, que corresponde à redução da energia de superfície pela redução/eliminação da porosidade. Já que a superfície do poro tende a assumir uma forma cilíndrica e esférica durante os estágios de sinterização intermediário e final, respectivamente,  $k$  seria igual a  $1/r$  para o estágio intermediário e  $2/r$  para o estágio final. A tensão efetiva  $\sigma_e$  é a pressão aplicada  $P$  corrigida para o aumento local na pressão média nas fronteiras de grão devido à presença de poros e pode ser expressa por  $gP$ , onde  $g$  é o fator de concentração de tensão. O fator  $g$  é função da porosidade e da forma dos poros e está em um limite de 1-3 para densidade relativas entre 0,6 e 1,0.

Portanto, é evidente que uma alta pressão aplicada pode significativamente aumentar a tensão de sinterização, diminuindo a temperatura necessária para obter alta densificação e, dessa, pode limitar o crescimento de grão [54]. Estudos preliminares na sinterização em alta pressão de  $\text{BaTiO}_3$  têm confirmado a obtenção de uma alta densificação associada a um melhor controle no crescimento do tamanho de grão [24 - 29]. Isto é também válido quando outros cerâmicos ferroelétricos, tais como  $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ , são produzidos pela sinterização em altas pressões [30].

No caso particular do SBT, o processamento em um ambiente confinado e em temperaturas mais baixas, tem um interesse especial, pela possibilidade de evitar perdas estequiométricas.

### **3.4 Propriedades elétricas**

As propriedades elétricas dos materiais sólidos são intimamente relacionadas aos defeitos e à desordem dentro do sólido. Dentre as diversas formas de imperfeições estudadas, duas exercem bastante influência nas propriedades dos materiais cerâmicos: a presença de elétrons livres e defeitos de rede (vacâncias e átomos intersticiais ou íons). Um material pode se tornar um condutor eletrônico pela introdução de elétrons livres ou buracos positivos. Estes elétrons ou buracos podem ocorrer a partir da interação de fônon, radiação, condições de campo alto, impurezas, etc. Estas diversas causas podem gerar, no caso de defeitos eletrônicos, níveis de energia situados em um pequeno intervalo de energia abaixo de banda de condução, enquanto que no caso de defeitos de buracos positivos estes níveis são considerados situados

apenas acima da banda preenchida mais elevada. Os primeiros são designados níveis doadores, já que o elétron associado pode ser facilmente ionizado para a banda de condução, ao passo que os últimos são geralmente denominados níveis receptores, sendo capazes de receber um elétron ionizado oriundo de uma banda preenchida e deixando uma ausência de elétron ou buraco positivo nessa banda [55]. A concentração de elétrons livres  $\eta_c$ , na banda de condução, no caso de equilíbrio térmico, é dada pela Equação 3.2:

$$\eta_c = N_c e^{\frac{-E_f}{kT}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $E_f$  é a distância energética a partir do nível de Fermi para a banda de condução,  $N_c$  é um multiplicador pré-exponencial,  $T$  é a temperatura e  $k$  é a constante de Boltzmann [55]. Para entender o fenômeno da condutividade é importante notar que, além da condução eletrônica, as vacâncias de oxigênio ( $V_o''$ ) desempenham um papel fundamental, através do movimento na rede cristalina e entre as camadas de bismuto que se encontram alternadas na estrutura cristalina. A fórmula molecular do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  pode ser escrita como  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\{\text{Sr}_{1/2}\text{Ta}_{\square 1/2}\text{O}_{3-\delta}\}$ , onde  $\square$  representa uma vacância no sítio A, como um resultado de uma substituição aliovalente na rede, e é possível entender as vacâncias de oxigênio ( $V_o''$ ) como uma compensação de carga, mantendo a neutralidade de carga do disco cerâmico. A condutividade das vacâncias de oxigênio pode ser expressa por  $2e[V_o'']\mu(T)$ , onde  $e$  é a carga eletrônica e  $\mu(T)$  é a mobilidade das vacâncias de oxigênio como uma função da temperatura  $T$ . A condutividade ao platô de SBT não dopado pode ser expressa como  $e[\dot{A}]\mu(T)$  onde a expressão de neutralidade de carga aproximada  $2[V_o''] \approx [\dot{A}]$  é utilizada.

A condutividade iônica  $\sigma_{V_o}$  devido à concentração constante de vacâncias de oxigênio  $[A]$  compensa um excesso de receptor na rede, como mostrado na Equação 3.3:

$$\sigma_{V_o} = \left(\frac{\mu^0 e [A]}{T}\right) \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde a mobilidade iônica pode ser dada pela expressão,  $\frac{\mu^0 e}{T} \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right)$ , onde  $H_m$  e  $\mu^0$  são a energia de ativação da mobilidade iônica e a mobilidade do multiplicador pré-exponencial, respectivamente [56].

A contribuição da constante dielétrica a partir da relaxação dielétrica induzida por vacância de oxigênio é significativamente maior em temperaturas altas do que em temperaturas baixas, particularmente, abaixo da temperatura de Curie. A relaxação dielétrica induzida por vacância de oxigênio é um processo relacionado à difusão, que é um processo ativado e exponencialmente dependente da temperatura. Em temperaturas mais baixas, não existe energia suficiente para superar a barreira de energia de difusão e a relaxação dielétrica induzida por vacância de oxigênio é desprezível. Em temperaturas altas, existe energia suficiente e a contribuição da relaxação dielétrica induzida por vacância de oxigênio se torna significativa. Além disso, a temperatura de Curie é também uma transição de estrutura cristalina. Em temperaturas maiores do que o ponto de transição, por exemplo, SBT dopado com vanádio pode apresentar uma estrutural tetragonal em camada, ao passo que abaixo da transição apresenta uma estrutura ortorrômbica. Para um sistema dado, a estrutura tetragonal impõe

menor energia de ativação, em comparação com a ortorrômbica ou outra estrutura simétrica menor [57].

A difusividade é afetada pela pressão de acordo com a Equação 3.4:

$$\left[ \frac{\partial \ln D}{\partial P} \right]_T \cong \frac{-\Delta V}{kT} \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde  $\Delta V$  é o volume de ativação para a difusão constituído pelas condições de formação e migração. Para a difusão intersticial, o volume de ativação é apenas o volume de migração  $\Delta V_m$  devido à expansão da rede local causada por difusão atômica, portanto  $\Delta V_m$  é positivo. Para a difusão pelo mecanismo de vacância, o volume de ativação é a soma da formação de vacância  $\Delta V_f$  e migração de vacância  $\Delta V_m$ . Nesse contexto, formar uma vacância requer a remoção de um átomo de um cristal e colocação sobre uma superfície, com uma mudança de volume de  $+v$ , onde  $v$  é o volume atômico de espécies difusoras. Da mesma forma, a formação de um interstício requer a remoção de um átomo a partir da superfície e colocação em um sítio intersticial, com uma mudança de volume de  $-v$ . Também, a mudança de volume de uma vacância devido um defeito deveria ser adicionada ao volume atômico para obter  $\Delta V_f$ . Para cristais iônicos a relaxação em torno de uma vacância iônica resulta em um deslocamento externo devido à força repulsiva a partir de íons de mesma carga. Assim,  $\Delta V_f$  deveria ser ligeiramente maior do que  $v$ . Comparando com  $\Delta V_f$ , a magnitude de  $\Delta V_m$  é pequena e geralmente menor do que  $0,2v$ . Resulta que  $\Delta V$  é sempre positivo para a difusão pelo mecanismo de vacância e pode ser tanto positivo quanto negativo para a difusão intersticial [54].

## Capítulo 4 - Materiais e Métodos

Preliminarmente, são apresentados os precursores utilizados, pureza e distribuição granulométrica dos pós comerciais. Posteriormente, para alcançar o objetivo proposto, a metodologia será dividida em quatro etapas, conforme ilustra o fluxograma apresentado na Figura 12. A Etapa 1 consiste no processo de obtenção dos pós pelo método de mistura dos óxidos. A Etapa 2 visa estabelecer os parâmetros mais adequados para a conformação e sinterização de amostras de SBT via método convencional. Já a Etapa 3 consiste na conformação e sinterização das amostras em câmara de alta pressão, foco principal deste trabalho, buscando uma otimização dos parâmetros de sinterização para obtenção de SBT monofásico e em temperaturas baixas. Por último, a Etapa 4 envolve a caracterização elétrica e morfológica das amostras sinterizadas, principalmente na condição de sinterização otimizada no processamento em alta pressão.

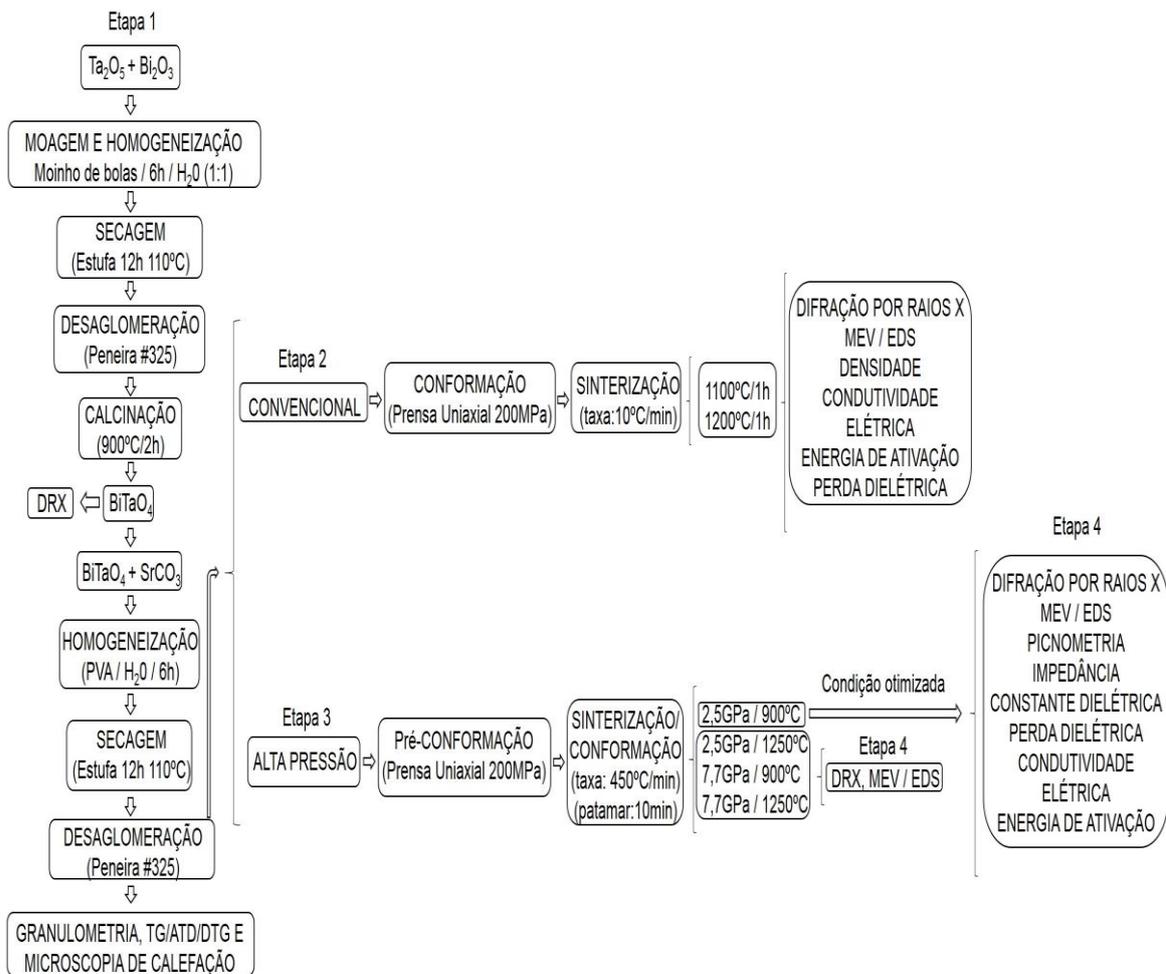


Figura 12: Fluxograma representando a metodologia adotada no trabalho

#### 4.1 Precursores utilizados, pureza e distribuição granulométrica

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes precursores:  $Bi_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  e  $SrCO_3$ , todos da marca Sigma Aldrich. Os dados de impureza destes materiais estão detalhados nas Tabelas 1, 2 e 3, conforme informado pelo fornecedor.

Tabela 1: Especificação do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com o fabricante.

	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (99 %)
Análise de traços metálicos	≤ 15000 ppm

Tabela 2: Especificação do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acordo com o fabricante.

	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mín. 98 %)
Cobre (Cu)	Máx. 0,005 %
Níquel (Ni)	Máx. 0,01 %
Ferro (Fe)	Máx. 0,05 %
Chumbo (Pb)	Máx. 0,005 %

Tabela 3: Especificação do SrCO<sub>3</sub>, de acordo com o fabricante.

	SrCO <sub>3</sub> (mín. 97 %)
Bário (Ba)	Máx. 1 %
Cálcio (Ca)	Máx. 0,02 %
Ferro (Fe)	Máx. 0,001 %
Metais pesado (como Pb)	Máx. 0,001 %
Cloreto (Cl)	Máx. 0,005 %
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,01 %
Nitrogênio total (N)	Máx. 0,1 %

As Figuras 13 a 15 mostram a distribuição granulométrica dos precursores utilizados. Foi observado para o pó comercial de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uma distribuição heterogênea e o diâmetro médio foi de 10,19 µm. No que se refere ao pó comercial de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma distribuição mais homogênea, o diâmetro médio foi de 8,46 µm. Já para o pó comercial de SrCO<sub>3</sub> o diâmetro médio foi de 4,34 µm e a distribuição também se revelou heterogênea. Estes resultados foram essenciais para auxiliar na definição das condições de processamento como, por exemplo, o estabelecimento do tempo de moagem para realização das misturas.

Assim, o fato de se trabalhar com precursores com tamanho de partícula refinado pode contribuir para um tempo de mistura de óxidos mais curto, melhorando a produtividade do processo de fabricação dos materiais cerâmicos.

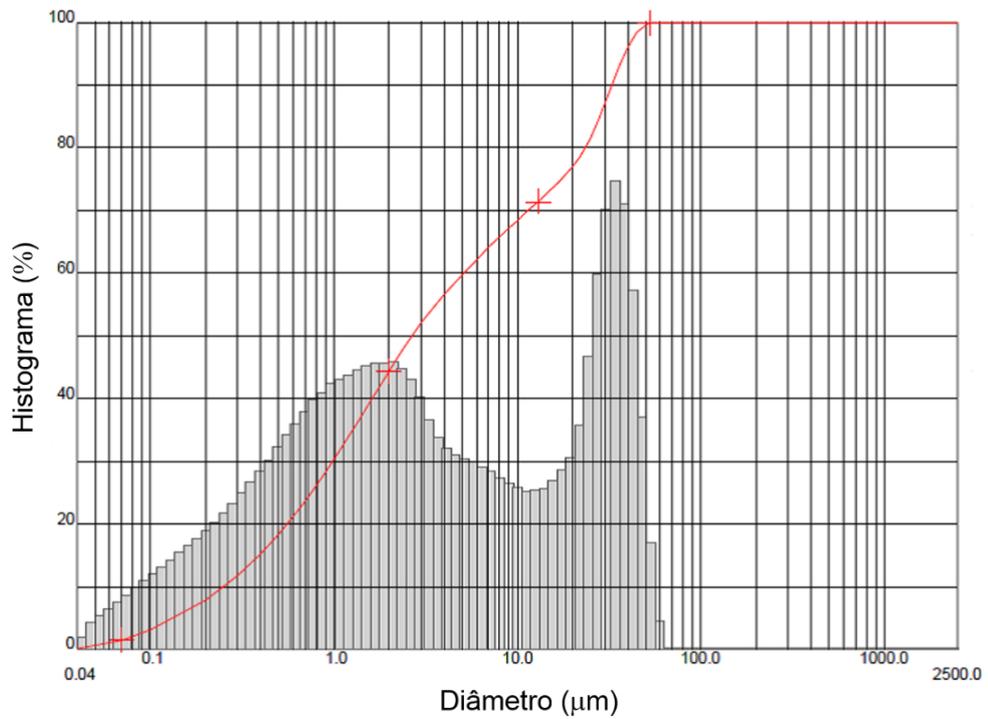


Figura 13: Distribuição granulométrica do pó comercial de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aglomerado

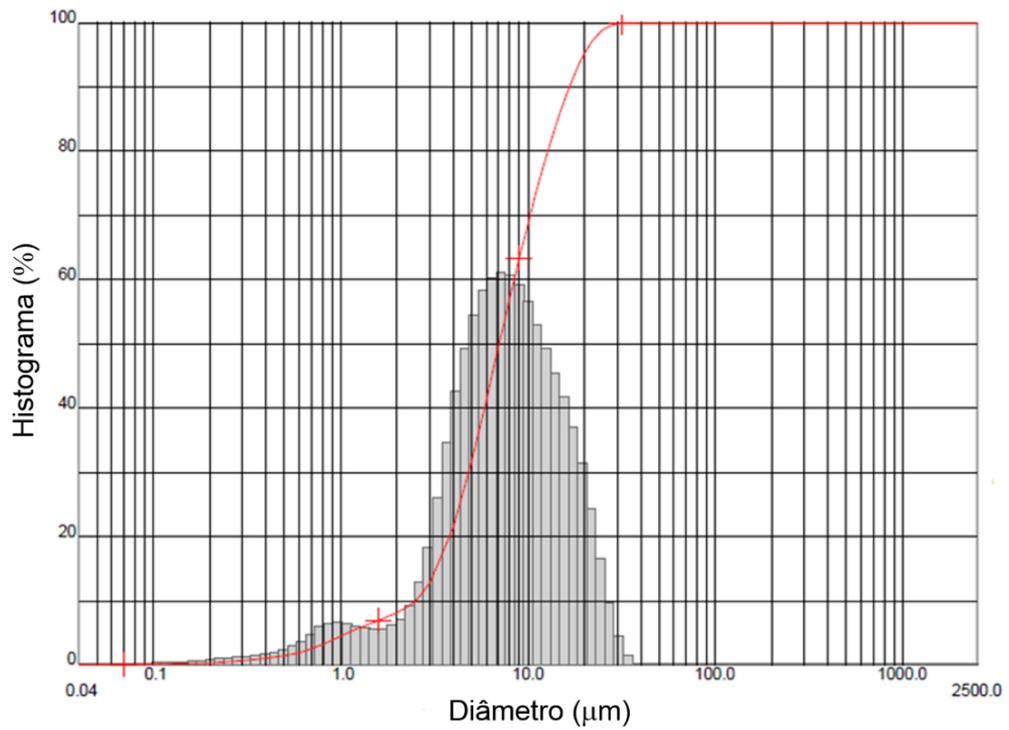


Figura 14: Distribuição granulométrica do pó comercial de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aglomerado

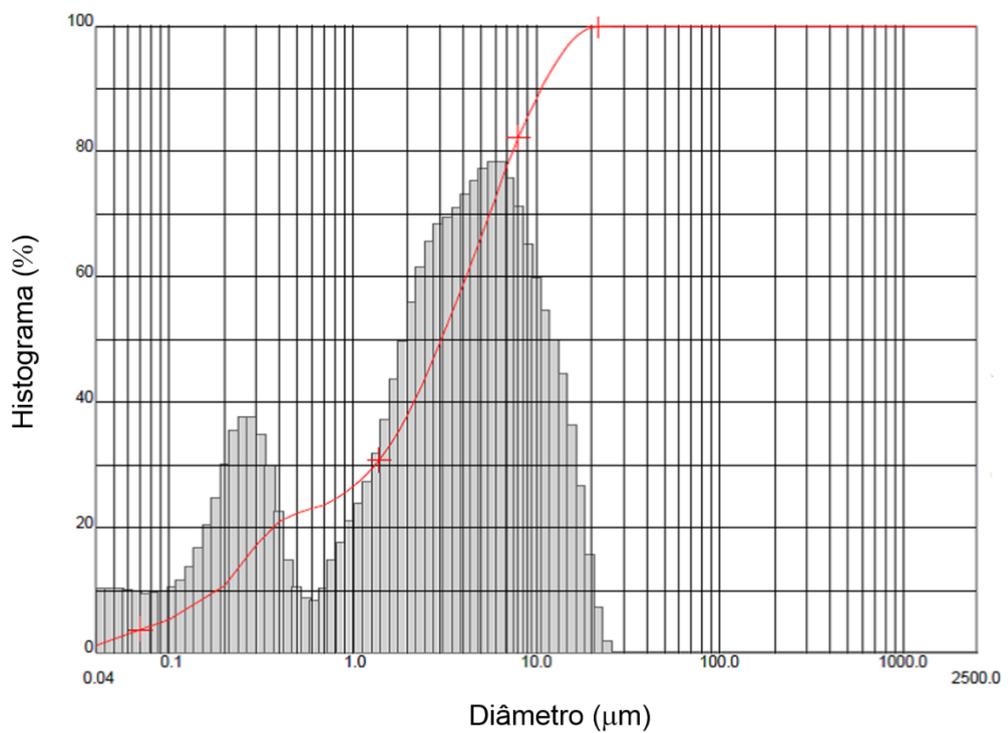


Figura 15: Distribuição granulométrica do pó comercial de  $\text{SrCO}_3$  aglomerado

## **4.2 Etapa 1: Obtenção dos pós precursores por mistura de óxidos**

Os pós reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (98%, Vetec) e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99%, Vetec) foram misturados em igual fração molar (1:1), e homogeneizados em moinho de bolas por 6 h, utilizando um jarro de polietileno, contendo água destilada e bolas de zircônia. A fração volume sólido:volume de água, dentro do jarro de polietileno, foi de 1:1. Após a mistura, todo o conteúdo do jarro foi removido, colocado em estufa a 110 °C por 24 h ao ar para evaporar a água, e peneirado em peneira malha ABNT 325. A mistura seca foi calcinada em um forno elétrico ao ar a 900 °C por 2 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para obter  $\text{BiTaO}_4$ . O pó resultante foi caracterizado por DRX. Após caracterização, o pó de  $\text{BiTaO}_4$  foi subsequentemente misturado com  $\text{SrCO}_3$  (97%, Vetec) na proporção estequiométrica correspondente ao  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Esta mistura foi então submetida ao mesmo processo de moagem e secagem relatados anteriormente, sendo que nos últimos 15 min desta última moagem foi adicionado 2 % em massa de PVA 10 % à mistura. Assim, o pó resultante foi submetido a 2 processos distintos de conformação e sinterização que serão descritos a seguir nas Etapas 2 e 3.

## **4.3 Etapa 2: Conformação e Sinterização Convencional**

Utilizando uma prensa uniaxial manual Beauvenau 10 ton, o pó obtido na etapa anterior foi conformado na forma de discos medindo 10 mm de diâmetro e 2,6 mm de espessura. As amostras foram prensadas a 200 MPa. Após conformação, as amostras foram sinterizadas a 1100 °C e 1200 °C, ambas condições com taxa de aquecimento de 1 h de sinterização. As temperaturas de

sinterização foram definidas a partir dos resultados obtidos na análise do comportamento térmico da mistura  $\text{BiTaO}_4/\text{SrCO}_3$ , em especial, pela microscopia de calefação.

#### **4.4 Etapa 3: Conformação e Sinterização em Alta Pressão**

Utilizando os pós previamente preparados, tal como foi descrito na Etapa 1, os pós foram pré-conformados a 200 MPa em matriz com 3 mm de diâmetro utilizando uma prensa uniaxial. As amostras pré-conformadas foram sinterizadas em altas pressões de acordo com as seguintes condições: 7,7 GPa e temperatura ambiente, 2,5 GPa e 900 °C, 2,5 GPa e 1250 °C, 7,7 GPa e 900 °C, e 7,7 GPa e 1250 °C. As amostras foram primeiramente prensadas até 2,5 GPa ou 7,7 GPa em temperatura ambiente e, posteriormente, aquecidas a uma taxa de 450 °C/min até a temperatura escolhida. Após alcançar o tempo de taxa de aquecimento de 10 min, o sistema de aquecimento foi desligado e a pressão reduzida suavemente.

O processamento em alta pressão foi realizado utilizando-se câmaras de alta pressão do tipo toroidal, acionadas por uma prensa hidráulica de 400 ton. Este tipo de aparato é bem descrito na literatura [58], e consiste de duas bigornas opostas perfiladas, que são usadas para comprimir uma gaxeta cerâmica colocada entre elas (Fig. 16 (a)). A gaxeta utilizada no presente trabalho foi produzida a partir da mistura de pó de carbonato de cálcio, alumina e álcool polivinílico (PVA - Airvol 540). Dentro da gaxeta uma célula de reação/processamento foi montada, consistindo de um forno de grafite resistivo, discos de pirofilite, e uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (hBN), que é um

isolante elétrico e condutor térmico e age como um meio transmissor de pressão sólido e inerte. A amostra pré-compactada a 200 MPa, utilizando uma prensa uniaxial, foi colocada dentro dessa cápsula para a realização do processamento em altas pressões (Figura 16 (b)).

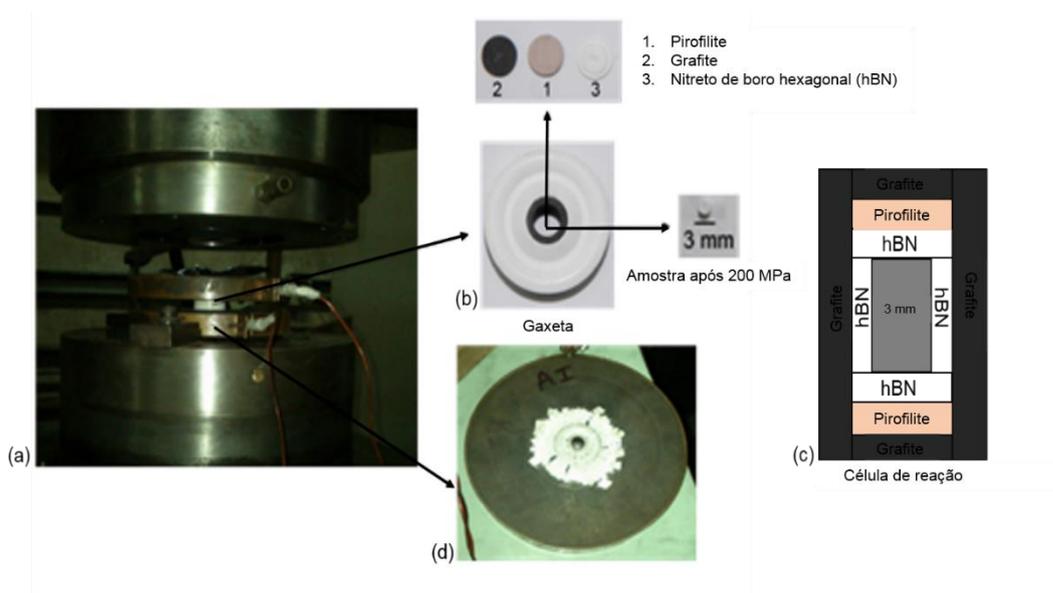


Figura 16. (a) Câmara de alta pressão do tipo toroidal colocada entre os pistões de uma prensa hidráulica, (b) Gaxeta cerâmica antes do processamento em alta pressão, e detalhes da célula de reação e posicionamento da amostra dentro da gaxeta, (c) Desenho esquemático da célula de reação, e (d) Gaxeta e célula de reação depois do processamento em alta pressão.

A calibração de pressão foi realizada utilizando-se a técnica dos “pontos fixos”, levando-se em conta as fortes mudanças na resistividade elétrica do bismuto em 2,5 GPa e 7,7 GPa [58]. Utilizando-se esta técnica, os valores de pressão hidráulica de óleo, necessários para submeter as amostras a pressões 2,5 GPa e 7,7 GPa, foram determinados.

#### 4.4.1 Preparação das gaxetas

A principal ideia da introdução de gaxetas em uma célula de alta pressão é fornecer uma câmara para o confinamento da amostra e atuar como meio transmissor de pressão para a amostra. A Figura 17 ilustra o posicionamento da gaxeta na câmara, antes do processo de sinterização em alta pressão.



Figura 17: Posicionamento da gaxeta na câmara, antes do processo de sinterização em alta pressão.

As gaxetas foram fabricadas a partir de pó de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) misturado com 15 % de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 20 % de ligante álcool polivinílico (PVA – Airvol 540), em relação ao peso destes materiais, na forma de solução aquosa com concentração de 10 %. Após secagem em temperatura de até 60 °C, o pó foi moído e peneirado. Para compactação de cada gaxeta, foi usada a quantidade de material (controlada pela medida da sua massa) necessária para produzir uma gaxeta com altura de 9,8 mm na parte central, utilizando uma matriz

apropriada e pressões de compactação da ordem de 0,2 GPa. Posteriormente, as gaxetas foram secas a 100 °C por 1 h em estufa.

#### **4.4.2 Processo de sinterização em alta pressão**

Visando atingir pressões na ordem de 2,5 GPa e 7,7 GPa, foram utilizadas câmaras projetadas para atingir pressão de ~8,0 GPa e temperatura de 2000 °C. Estas câmaras são compostas de duas metades, cujas bigornas de metal duro (WC sinterizado com Co) apresentam um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide. Esse perfil permite um aumento do volume de material a ser processado, quando comparado com câmaras similares que usam bigornas planas, como as Bigornas de Bridgman. No interior da gaxeta é montada a célula de reação/processamento. Conforme comentado anteriormente, essa célula é constituída de um forno resistivo de grafite e uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (hBN), que é um sólido usado como transmissor de pressão quasi-hidrostático, isolante elétrico e condutor térmico. A célula de reação ainda possui discos de pirofilite, cuja função é de ser isolante térmico e dar estabilidade mecânica ao sistema.

O aumento da temperatura durante os processamentos em alta pressão foi feito através da passagem de uma corrente elétrica elevada sobre o forno de grafite, isolado eletricamente da amostra pela capsula de hBN. Um Variac é utilizado como fonte de tensão controlada, que alimenta um transformador com uma relação de espiras de 400:1, o que permite gerar correntes da ordem de 500 A. Essa corrente passa pelo elemento resistivo de grafite aquecendo a

amostra. A potência dissipada é o produto da corrente a qual está submetido o grafite pela diferença de potencial entre suas extremidades.

A temperatura de processamento de cada amostra foi estabelecida pela potência elétrica dissipada no forno cilíndrico de grafite. A correlação entre estas variáveis foi definida por uma calibração prévia com um termopar do tipo Pt-Pt13%Rh.

#### 4.5 Etapa 4: Caracterização das amostras sinterizadas

Após sinterização pelos processos propostos, as amostras foram caracterizadas pelos seguintes ensaios:

##### 4.5.1 Densidade

Os valores de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) para as amostras sinterizadas pelo método convencional, foram obtidos utilizando-se o método de Arquimedes, de acordo com as Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. As medidas foram realizadas em balança analítica Mettler Toledo, modelo AL204, e foi utilizada água como meio líquido.

$$PA = \frac{(Mu - Ms)}{(Mu - Mi)} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$AA = \frac{(Mu - Ms)}{Ms} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$DA = \frac{Ms}{(Mu - Mi)} \cdot \rho_L \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde:

$M_s$  = massa da amostra seca

$M_u$  = massa da amostra úmida

$M_i$  = massa da amostra imersa

$\rho_L$  = densidade do meio líquido

Por outro lado, a técnica de picnometria (Figura 18) foi utilizada para determinar a densidade relativa das amostras sinterizadas em alta pressão. Como estas amostras apresentam dimensões reduzidas, um picnômetro de pequeno porte e compatível com o tamanho destas amostras foi utilizado. Esse ensaio consiste em determinar a massa do picnômetro com água, a massa do picnômetro com água juntamente com a amostra e a massa da amostra seca. Para garantir que as medidas de massa do picnômetro contendo água levassem em conta unicamente a água no seu interior, foi monitorada a taxa de evaporação. Utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,0001 g em um ambiente com temperatura controlada, foram feitas medidas sucessivas durante 100 min e com 5 min de intervalo para cada anotação de massa. O valor de massa utilizado corresponde ao valor de estabilização da massa medida. Cada teste foi repetido 5 vezes para garantir a reprodutibilidade das medições, determinando-se os valores médios.



Figura 18: Técnica de picnometria. Amostra seca (a), picnômetro com água (b) e picnômetro com água e amostra (c).

O valor de densidade relativa da amostra sinterizada em alta pressão foi calculado a partir da Equação 4.4:

$$\rho = \frac{m_{amostra\ seca} \cdot \rho_{\acute{a}gua}}{m_{amostra\ seca} - m_{picn\acute{o}metro\ com\ amostra} + m_{picn\acute{o}metro\ com\ \acute{a}gua}} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o\ 4.4})$$

Também foi calculada a propagação de erro, para estimar a incerteza associada aos valores de massa específica medidos. Para este cálculo foi determinada a derivada parcial da expressão em relação à massa seca (Equação 4.5):

$$\frac{\partial \rho}{\partial m_{seca}} = \frac{m_{amostra\ seca} \cdot \rho_{\acute{a}gua}}{(m_{seca} - m_{picn\acute{o}metro\ com\ \acute{a}gua\ e\ amostra} + m_{picn\acute{o}metro\ com\ \acute{a}gua})^2} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o\ 4.5})$$

e foram incluídos os termos quadráticos correspondentes na soma que determina a incerteza resultante, de acordo com a Equação 4.6:

$$\partial_{\rho}^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_{seca}}\right)^2 \cdot [\Delta m_{seca}^2 + \Delta m_{pic amostra}^2 + \Delta m_{pic água}^2] \quad (\text{Equação 4.6})$$

#### 4.5.2 Caracterização pela técnica de Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas foram identificadas por análise de DRX, tanto para pó quanto para amostras sinterizadas. Foi utilizado um Difrátômetro Siemens, Kristalloflex D500, operado com um tubo de cobre  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  e monocromador de grafite no feixe secundário. Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular  $20^{\circ} - 50^{\circ}$  com um tamanho de passo de  $0,05^{\circ}$ .

#### 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura foi investigada por um microscópio eletrônico de varredura JSM 6060 com 20 kV de tensão, utilizando os modos de imagem por elétrons secundários e retroespalhados. As técnicas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e mapeamento de DRX foram utilizadas para identificar quais e como os elementos químicos estão presentes na microestrutura, através de um microscópio analítico modelo JSM 5800 com 20 kV de tensão. Para verificação em ambos microscópios, as amostras foram polidas com pasta de diamante Metalprisma com granulometria de  $6 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ . Em seguida, foram atacadas termicamente em forno elétrico tipo mufla da marca SANCHIS em uma

temperatura 50 °C abaixo da sinterização, com posterior metalização utilizando ouro.

#### **4.5.4 Microscopia de calefação**

A microscopia de calefação (ou de alta temperatura), às vezes chamada como dilatometria óptica, permite, através de um sistema de aquisição de imagens acoplado a um forno tubular e a um programa de análise de imagens, acompanhar a deformação em função da temperatura de um corpo de prova monolítico ou na forma de pó. Durante a medida, se registra a variação na área da seção da amostra, e assim, a mudança nos ângulos da seção, determinando sua deformação com a temperatura, o que permite inferir sobre a sinterabilidade do pó. Neste estudo, a mistura de  $\text{BiTaO}_4$  com  $\text{SrCO}_3$  foi acomodada em uma matriz retangular, sendo analisada a deformação na seção da amostra. O ensaio foi realizado em um equipamento da Hess Instruments, no CSIC/Madrid, da temperatura ambiente a 1250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### **4.5.5 Granulometria e TG/ATD/DTG**

A distribuição granulométrica das amostras foi determinada utilizando um equipamento modelo CILAS 1180 em meio líquido, com resolução de 0,04  $\mu\text{m}$  a 2500  $\mu\text{m}$ , o que representa 100 classes. Para as análises termogravimétricas e verificação das temperaturas onde ocorrem a volatilização de material orgânico e transições de fases, por processos convencionais, foi utilizado um equipamento da marca Mettler (ATG/ATD A851), com uma atmosfera de ar

sintético e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, tendo alumina como material de referência.

#### **4.5.6 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)**

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi empregada para obter os espectros de impedância e assim determinar parâmetros, como condutividade elétrica, energia de ativação, também utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N com módulo FRA32M da marca Autolab. Para tanto, foi aplicado um potencial elétrico variável conhecido, e variou-se a frequência da corrente alternada, obtendo como resposta uma corrente. Para se obter os eletrodos de contato, foi depositada uma camada de tinta prata sobre as faces das amostras sinterizadas e, posteriormente, realizada uma calcinação a 600 °C/15 min. Para realizar a caracterização elétrica, as amostras foram colocadas em um forno acoplado ao Autolab da marca Inti-Maitec e modelo FT – 1.000/3 para testes eletrotérmicos até 1000 °C. A frequência utilizada variou entre 1 Hz e 1 MHz, e foram registrados os espectros na faixa de 25 °C até 525 °C, com um intervalo de 25 °C a 25 °C para cada medida, com uma temperatura de estabilização de 15 min.

A partir dos resultados de EIS, foi obtido o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) das amostras através da Equação 4.7 de Arrhenius,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{Equação 4.7})$$

sendo  $\sigma$  a condutividade total ( $\Omega/m$ )<sup>-1</sup>,  $\sigma_0$  a condutividade referência ( $\Omega/m$ )<sup>-1</sup>,  $E_a$  a energia de ativação (eV),  $K$  a constante de Boltzmann ( $1,380658 \times 10^{-23}$  J/K), e  $T$  a temperatura (K), sendo medida em eV.

Também a partir dos resultados de EIS obtidos, foi determinada a temperatura de Curie, através da análise da constante dielétrica em função da temperatura.

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Primeiramente, foi verificada a distribuição granulométrica das misturas de óxidos realizadas bem como a análise das fases presentes em cada um dos pós comerciais utilizados. Em um segundo momento, foi analisado o comportamento térmico da mistura  $\text{BiTaO}_4/\text{SrCO}_3$  até  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , buscando-se identificar em qual temperatura, tipicamente, ocorrem perdas estequiométricas ou reações químicas em amostras sinterizadas pelo processo convencional. Esta verificação foi importante para estimar as condições de sinterização utilizadas na câmara de altas pressões, visando minimizar ou evitar estas perdas. Posteriormente, foi realizada caracterização microestrutural completa de amostras sinterizadas em alta pressão e análise das propriedades dielétricas da condição otimizada, mostrando resultados promissores, minimizando as perdas estequiométricas do composto SBT, de acordo com os objetivos do trabalho.

### 5.1 Distribuição granulométrica das misturas e difratogramas dos pós comerciais

Foi verificada a distribuição granulométrica do resultado da moagem entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Figura 19) e da mistura entre  $\text{BiTaO}_4$  e  $\text{SrCO}_3$  (Figura 20), ambas após 6 h em moinho. No que se refere à mistura entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  o diâmetro médio de aglomerados foi de  $2,16\text{ }\mu\text{m}$ . Já com relação à mistura final entre  $\text{BiTaO}_4$  e  $\text{SrCO}_3$ , o diâmetro médio de aglomerados foi de  $0,90\text{ }\mu\text{m}$ . Resultados revelaram um tamanho de partícula refinado, principalmente da mistura final, o que validou o tempo de 6 h de moagem como adequado para a obtenção das misturas de pós de óxidos. Além disso, este refinamento de partículas contribui

muito para a densificação por processos convencionais que dependem da pressão capilar, resultante da energia superficial entre partículas. Para processos de densificação com atuação de pressão externa, foco deste trabalho, também representa uma vantagem para a otimização do processo, já que se espera a sinterização de amostras em temperaturas abaixo do que é utilizado convencionalmente. Assim, quanto maior energia de superfície aliada à pressão externa sobre o corpo cerâmico, mais facilitada será esta densificação em temperaturas baixas.

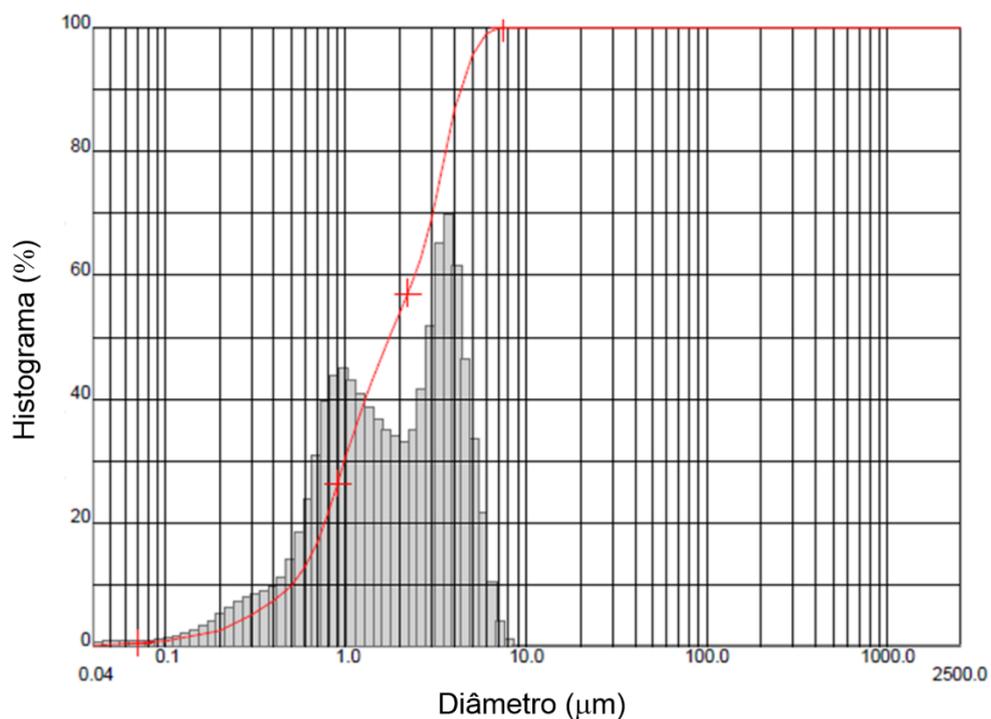


Figura 19: Distribuição granulométrica da mistura entre os reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , após 6 h.

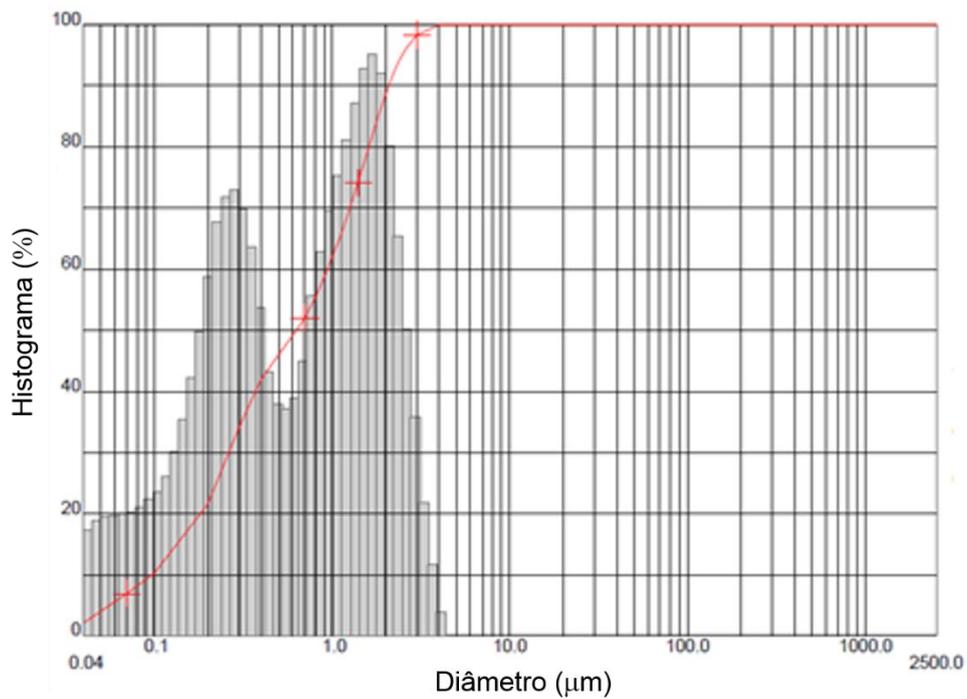


Figura 20: Distribuição granulométrica da mistura entre os reagentes  $\text{BiTaO}_4$  e  $\text{SrCO}_3$ , após 6 h.

A Figura 21 apresenta os espectros de raios X característicos dos materiais comerciais utilizados. Em todos espectros foi confirmada a presença de apenas uma fase.

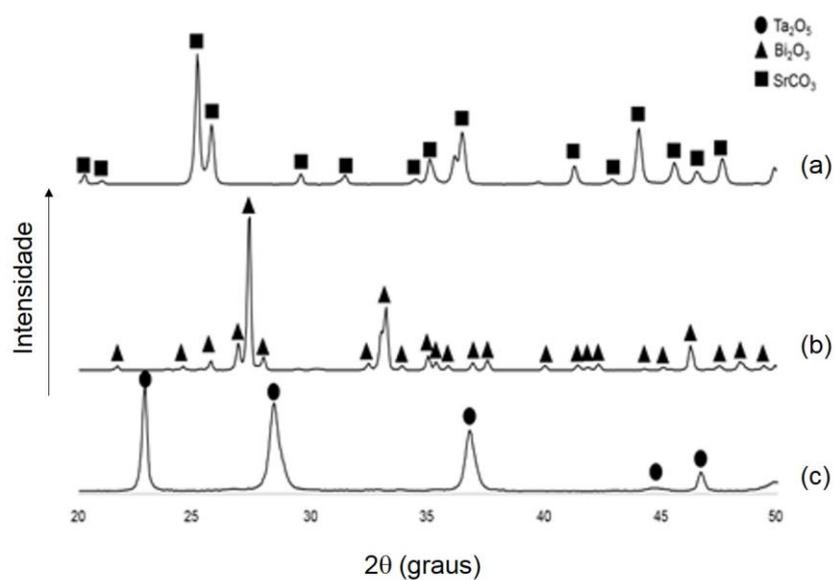


Figura 21: Difractogramas dos pós comerciais precursores. (a)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e (c)  $\text{SrCO}_3$

A Figura 22 mostra o padrão de DRX do  $\text{BiTaO}_4$ , obtido por reação entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A formação desse composto intermediário é uma etapa essencial para ocorrer a formação do SBT, a partir da subsequente reação com o  $\text{SrCO}_3$ .

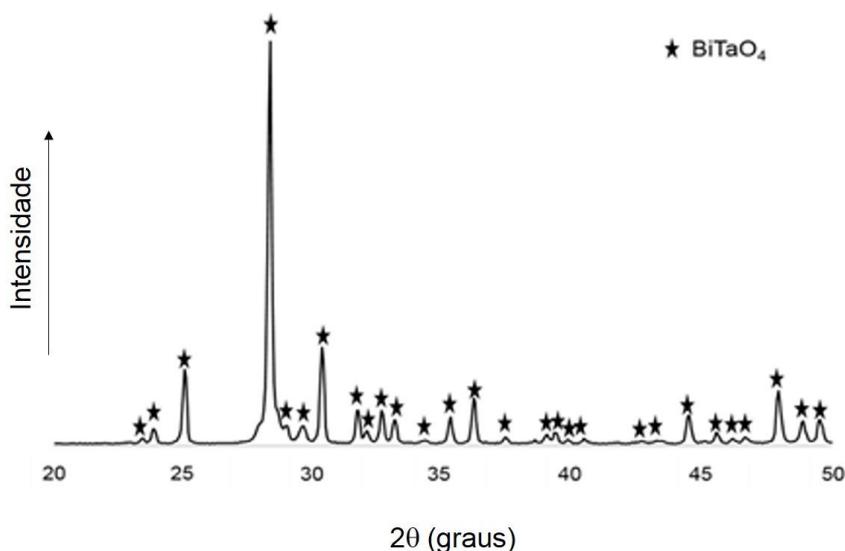


Figura 22: Padrão de difração de DRX de mistura entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  calcinados em 900 °C por 1 h.

## 5.2 Comportamento térmico da mistura $\text{BiTaO}_4/\text{SrCO}_3$

Visando um melhor entendimento do comportamento térmico deste composto, quando aquecido até 900 °C, foram analisadas as curvas TG (Figura 23), ATD (Figura 24), DTG (Figura 25) e microscopia de calefação (Figuras 26 e 27). Estas análises não foram realizadas até 1250 °C para evitar uma contaminação do equipamento utilizado, em função da perda estequiométrica do composto. Assim, tendo como base a curva TG, observa-se uma perda de massa moderada em torno de 0,5 % a partir de 300 °C, indicando a decomposição de material orgânico (PVA utilizado como ligante orgânico) e uma perda de massa brusca, cerca de 4,0 %, entre 600 °C e 800 °C, juntamente com a eliminação de

CO<sub>2</sub>, resultante da reação de formação do SBT, a partir da mistura estequiométrica de BiTaO<sub>4</sub> e SrCO<sub>3</sub>. Estes pontos térmicos relevantes também foram constatados pela análise das curvas ATD e DTG. A partir da curva ATD foi possível observar um pico exotérmico em torno de 300 °C e um pico endotérmico em torno de 800 °C. Com relação à curva DTG (Figura 25), as temperaturas dos picos de variação de massa foram em torno de 350 - 800 °C, sendo em 800 °C a taxa de perda mais significativa. Este resultado da curva DTG está em concordância com a curva TG obtida.

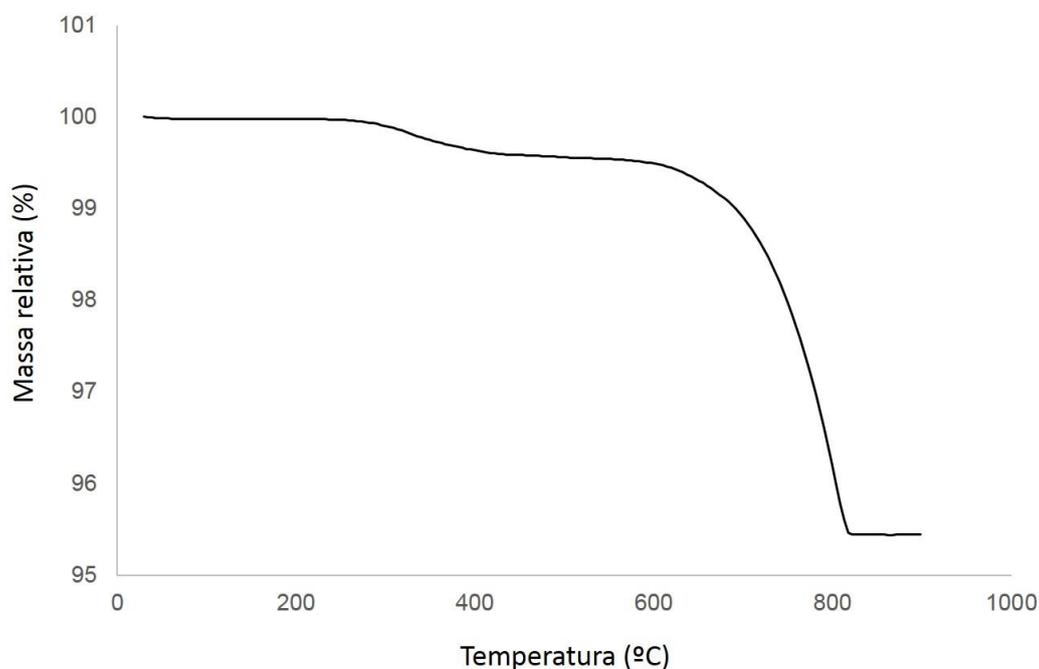


Figura 23: TG – Mistura de BiTaO<sub>4</sub> + SrCO<sub>3</sub> aquecida até 900 °C.

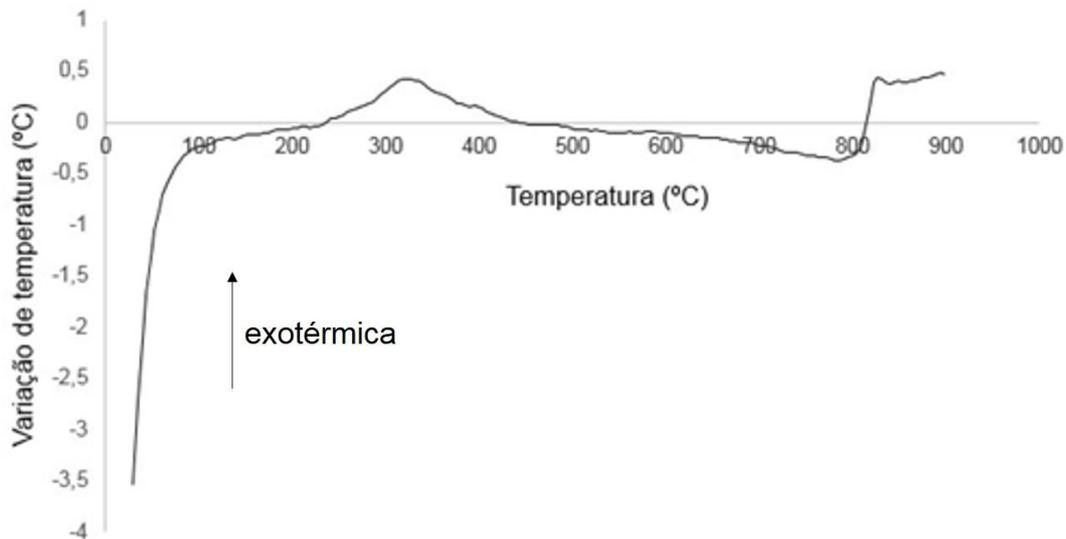


Figura 24: ATD - Mistura de  $\text{BiTaO}_4 + \text{SrCO}_3$  aquecida até 900 °C.

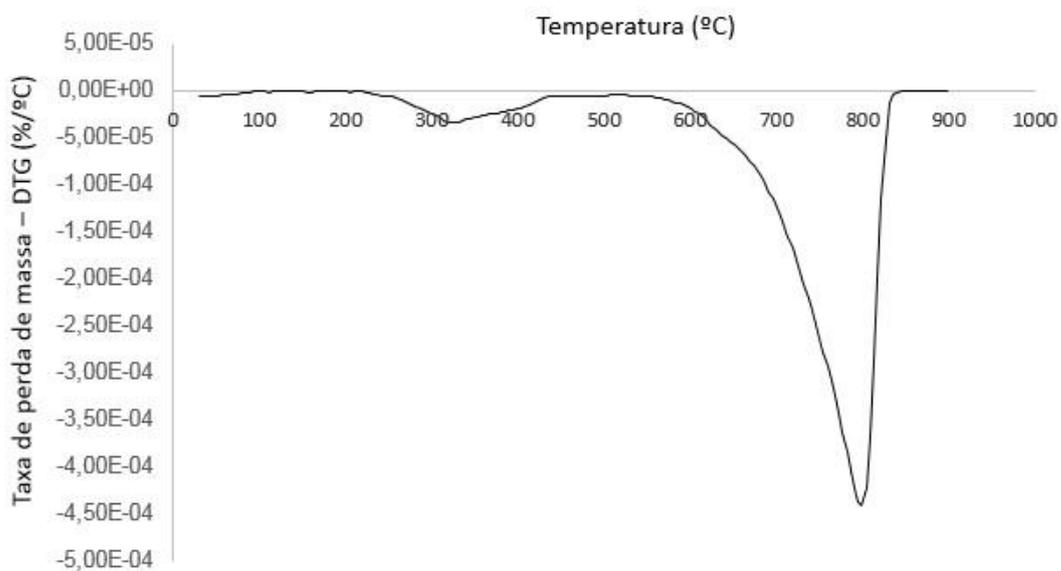


Figura 25: DTG - Mistura de  $\text{BiTaO}_4 + \text{SrCO}_3$  aquecida até 900 °C.

Nos resultados da microscopia de calefação, de acordo com a Figura 26, observa-se que em 800 °C inicia-se a expansão do material, em função da perda de  $\text{CO}_2$ , indicando o início da reação de formação do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . A deformação do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  a partir de 1150 °C mostrou-se mais abrupta, com uma alta taxa de deformação. Este evidência foi atribuída ao início da perda estequiométrica do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

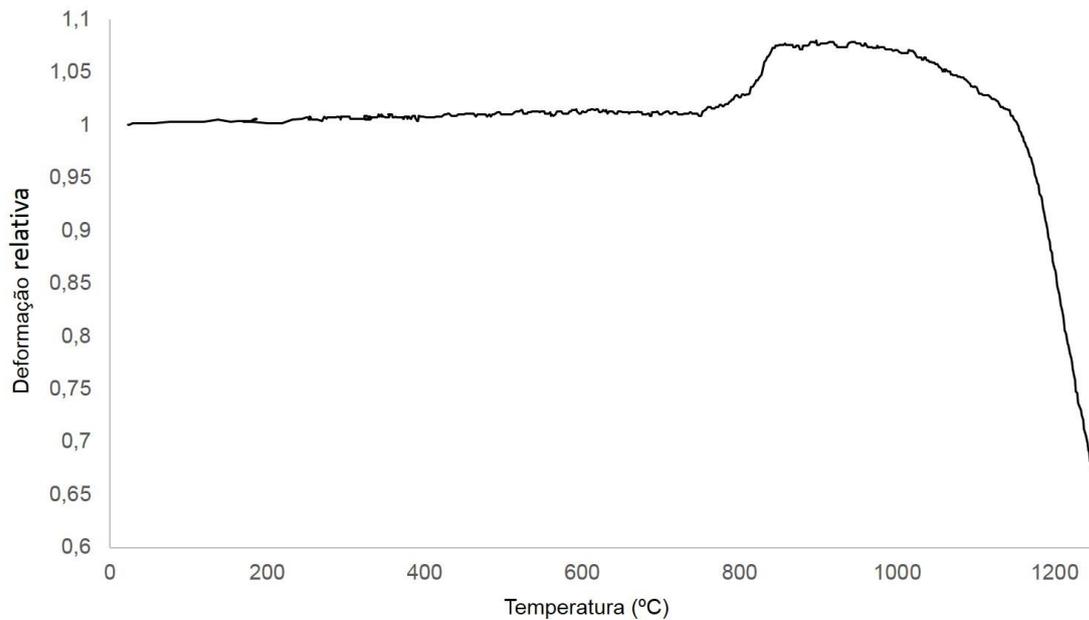


Figura 26: Curva obtida na microscopia de calefação da deformação do pó de  $\text{BiTaO}_4 + \text{SrCO}_3$  em função da temperatura.

As imagens obtidas antes e após o início das deformações são mostradas na Figura 27, onde observa-se uma retração mais evidente em 1250 °C para processos de sinterização convencionais. Com estes resultados obtidos foram definidas as temperaturas 1100 °C e 1200 °C para o processo de sinterização convencional, ou seja, a temperatura de 1100 °C por estar próxima ao final da expansão do  $\text{CO}_2$ , ainda com baixa retração, e a temperatura de 1200 °C por apresentar um estágio avançado de retração do material.

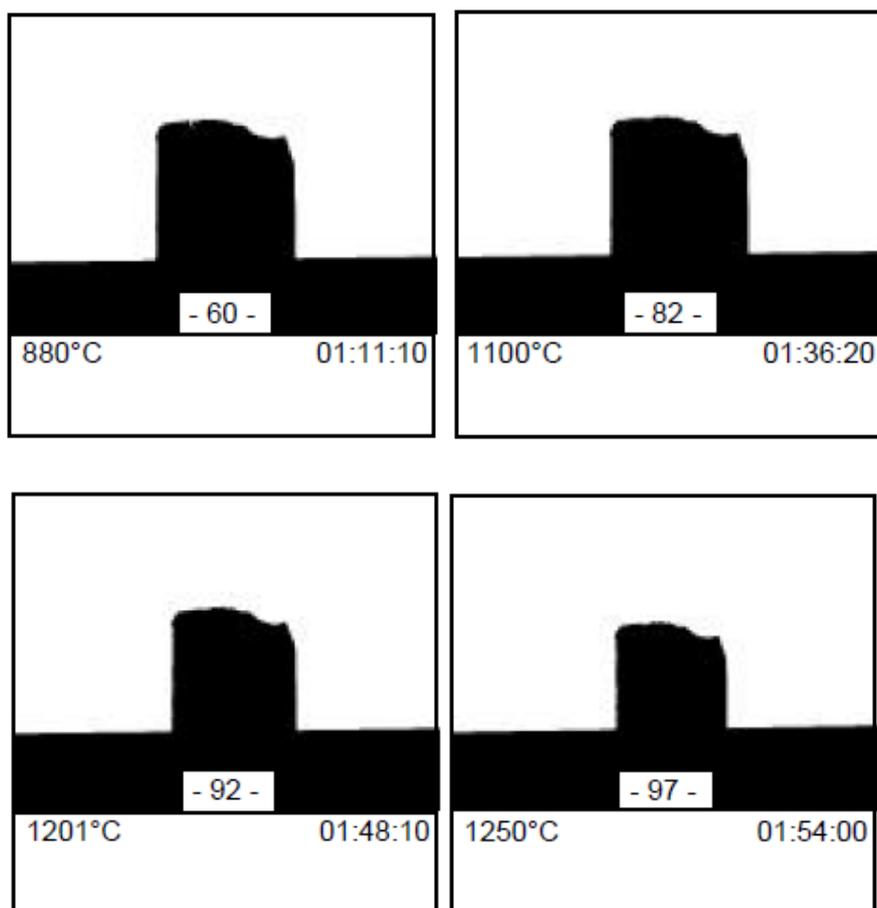


Figura 27: Imagens da seção transversal da amostra do pó de  $\text{BiTaO}_4 + \text{SrCO}_3$  em diferentes temperaturas durante o ensaio no microscópio de calefação.

Assim, com a utilização do processamento em alta pressão, foco deste trabalho, em temperaturas de sinterização abaixo de 1100 °C, objetivou-se favorecer a densificação nas amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , com menores perdas estequiométricas.

### 5.3 Sinterização convencional

Para contextualizar o trabalho, primeiramente, foi realizada a sinterização convencional em discos. Após adicionar  $\text{SrCO}_3$  ao  $\text{BiTaO}_4$  previamente obtido e já caracterizado, as amostras foram conformadas em baixas pressões e

sinterizadas a 1100 °C e 1200 °C. Importante destacar que a partir da mistura de BiTaO<sub>4</sub> com SrCO<sub>3</sub> já é possível a obtenção do SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, contendo uma fase cristalina, a partir da sinterização em 900 °C, conforme Figura 28.

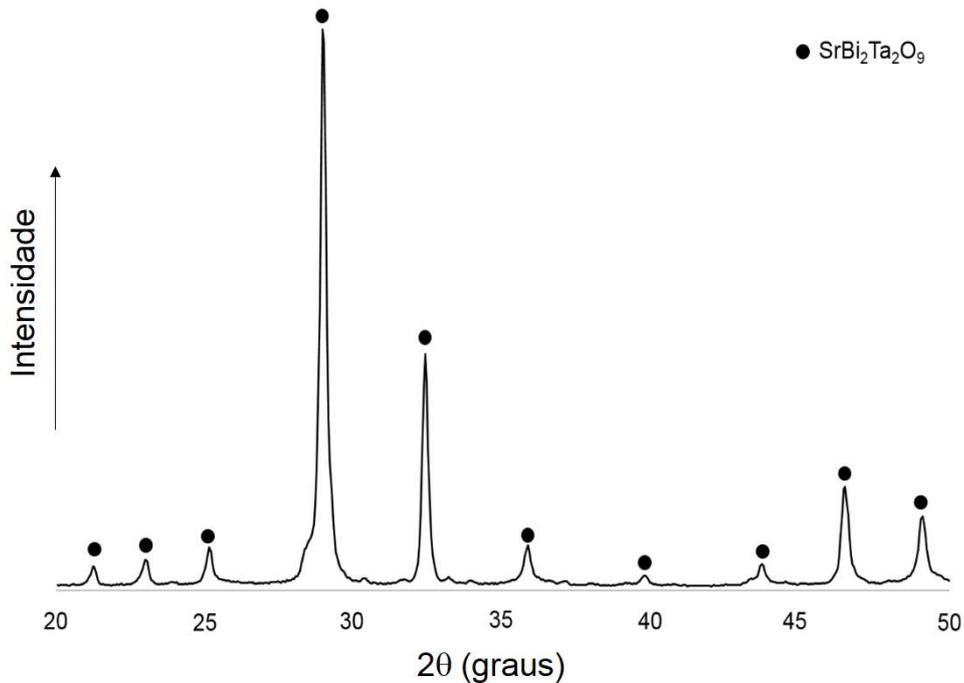


Figura 28: Padrão de difração de raios X da mistura entre BiTaO<sub>4</sub> e SrCO<sub>3</sub>, a partir da sinterização do disco cerâmico em 900 °C por 1 h.

Assim, tendo como base a análise dos padrões de difração de raios X, Figura 29, foi possível identificar um sistema multifásico depois da sinterização, na temperatura de 1200 °C, com a presença de picos relacionados às fases SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Isso é consistente com um processo de decomposição de parte do SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> seguido de volatilização do óxido de bismuto e CO<sub>2</sub>, como referido anteriormente. Entretanto, na temperatura de 1100 °C um sistema monofásico prevaleceu, com a presença da fase SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

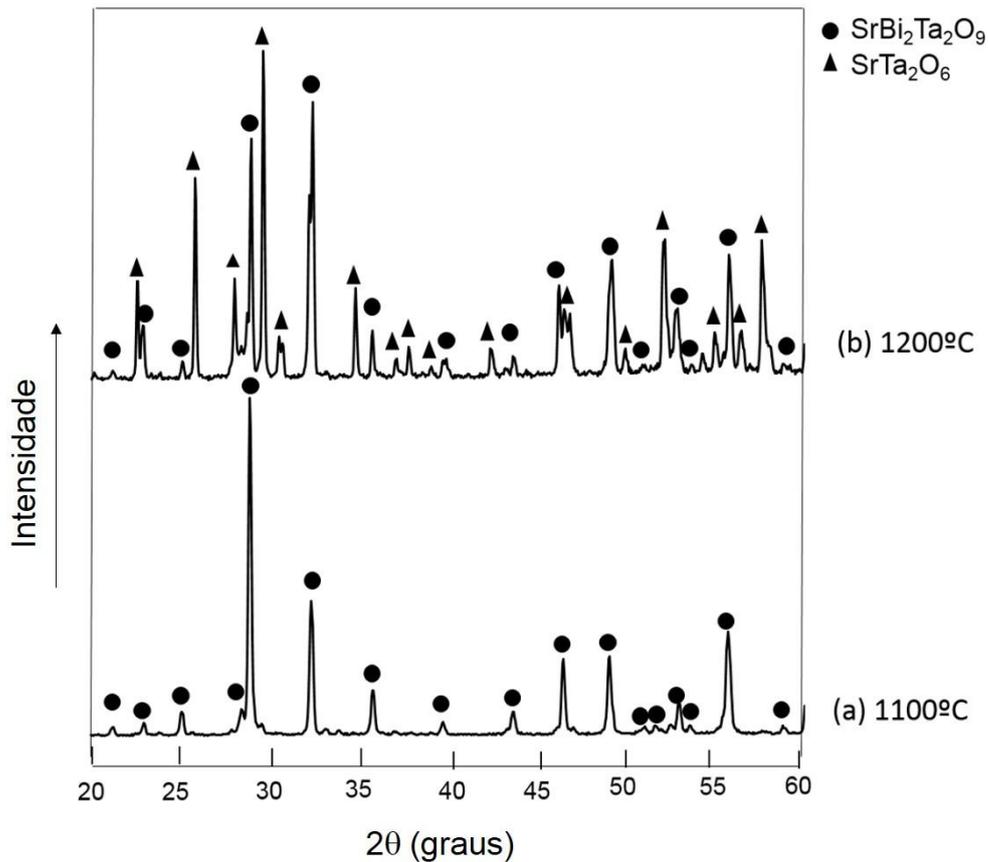


Figura 29: Padrões de difração de raios X das amostras sinterizadas pelo processo convencional em 1100 °C e 1200 °C, com 1 h de taxa de aquecimento.

Depois da sinterização, as densidades relativas das amostras sinterizadas pelo processo convencional foram medidas pelo método de Arquimedes. As medidas realizadas em amostras sinterizadas em 1100 °C e 1200 °C revelaram uma densidade relativa de  $74 \pm 0,53 \%$  e  $91 \pm 1,40 \%$ , respectivamente. A Tabela 4 revela que a sinterização em 1100 °C por 1 h pelo processo convencional mostrou ser insuficiente para garantir alta densificação. Em contraste, a sinterização em 1200 °C conferiu um aumento na densificação e um decréscimo na porosidade e absorção de água. Esta indicação está de acordo com estudos em amostras de SBT sinterizadas pelo processo convencional, que mostraram uma densidade relativa em torno de 90 % entre 1100 °C e 1300 °C, mesmo com

um sistema multifásico. É importante considerar que a adição de excesso de bismuto pode contribuir para um aumento na densificação [16-17,43].

Tabela 4: Propriedades físicas das amostras sinterizadas pelo processo convencional <sup>3</sup>.

	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)
1100 °C	26,70±2,52	4,30±0,36	6,30±0,04	8,78	74±0,53
1200 °C	4,70±3,57	0,60±0,46	8,10±0,12	8,78	91±1,40

As análises de MEV/EDS das amostras sinterizadas em 1100 °C (Figura 30) indicaram a presença de grãos com morfologia uniforme medindo, aproximadamente, 2 µm e alta porosidade. A alta similaridade obtida pela análise de EDS tomada de diferentes regiões da amostra (Figura 30 (a)), e a distribuição homogênea de bismuto mostrada pelo mapa de DRX correspondente (Figura 30 (c)), estão em acordo com os resultados de DRX (Figura 29), indicando a presença de uma fase cristalina única, atribuída ao SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, nesta amostra.

<sup>3</sup> Utilizando o processamento convencional (forno tipo mufla) também foram sinterizadas neste trabalho amostras em 1150 °C, o que revelou um sistema multifásico, com perdas estequiométricas, e baixa densificação.

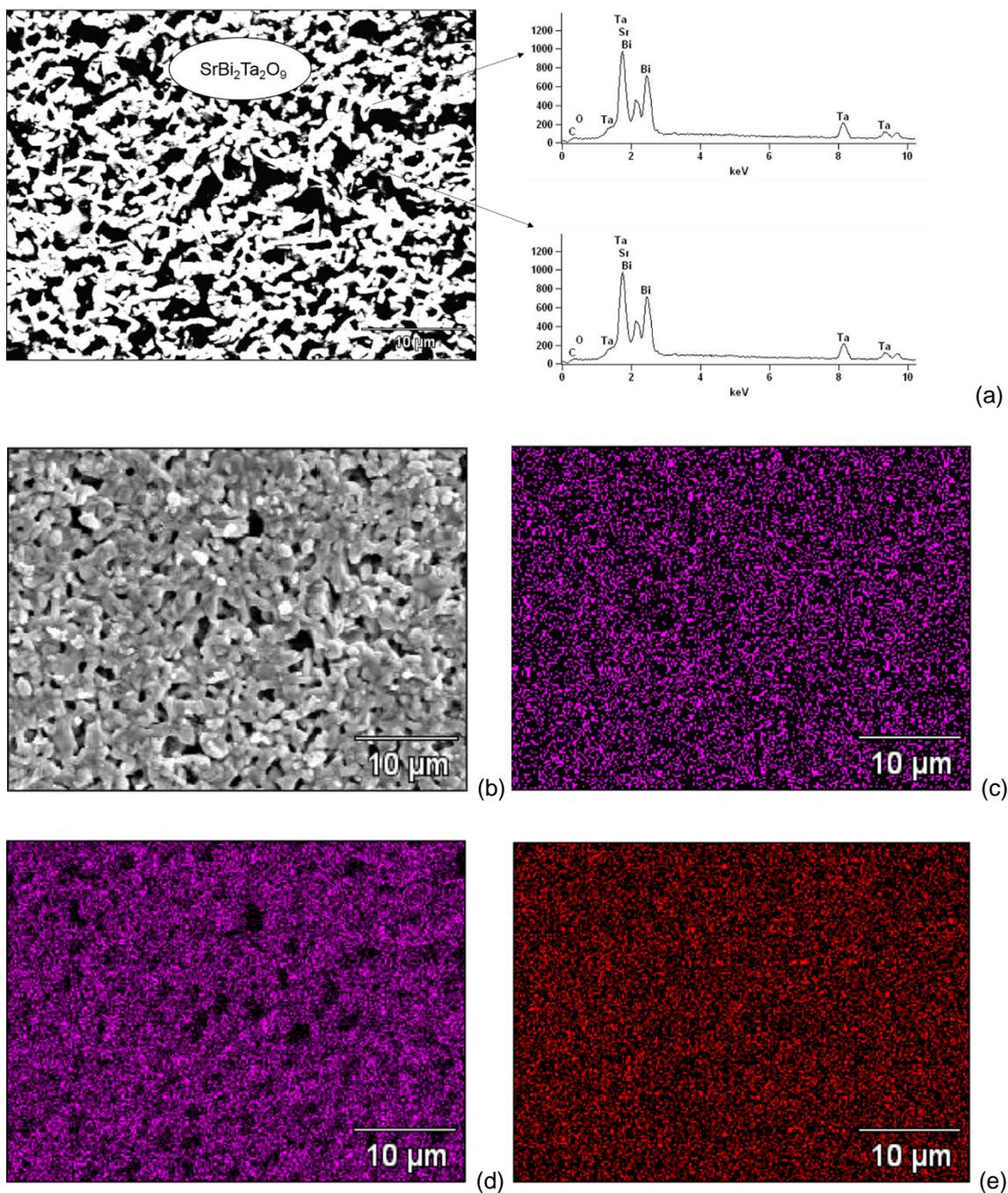


Figura 30: (a) Microscopia eletrônica por varredura superficial (imagens elétrons retroespalhados) da amostra sinterizada em  $1100 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ , incluindo os espectros de raios X por dispersão de energia tomados nas regiões indicadas; (b) imagem por elétrons secundários, da mesma área mostrada em (a); mapa de DRX: (c) bismuto, (d) estrôncio; (e) tântalo. Todos os mapas realizados na mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.

A micrografia superficial obtida por MEV (Figura 31), referente à sinterização de amostras em 1100 °C por 1 h, via processo convencional, revela a alta porosidade obtida nesta condição.

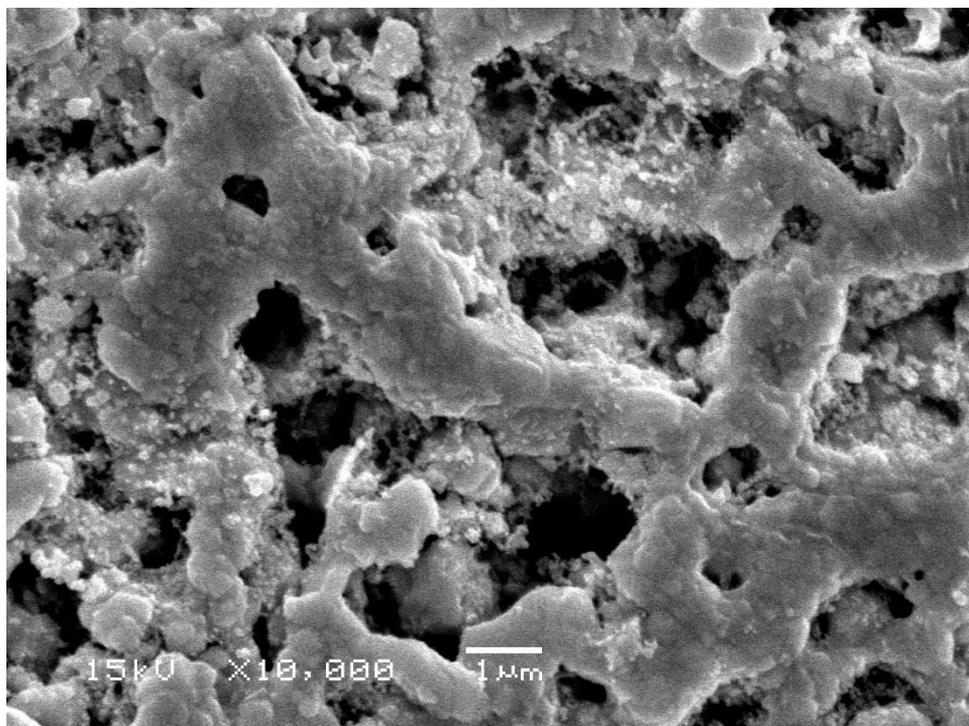


Figura 31: Micrografia superficial por MEV da amostra sinterizada em 1100 °C pelo processo convencional.

No que se refere à amostra sinterizada em 1200 °C (Figura 32) foi possível observar uma heterogeneidade microestrutural e a presença de fases distintas na microestrutura, com regiões pobres em bismuto (cinza escuro), que podem ser atribuídas à fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  (Figura 32 (a)) identificada por DRX. Os mapas de DRX confirmam a perda estequiométrica (Figura 32 (c-e)).

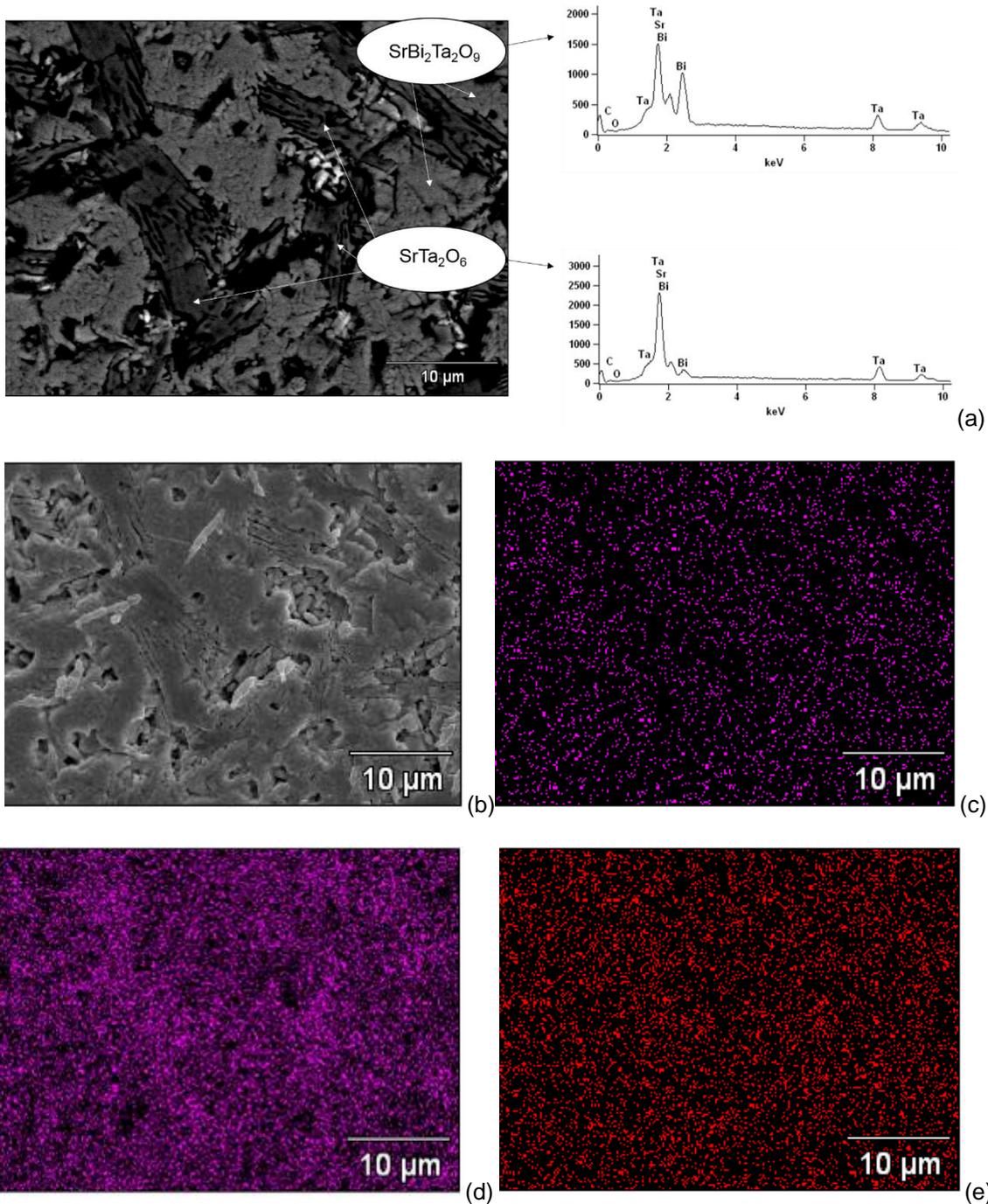


Figura 32: (a) Microscopia eletrônica por varredura da superfície (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1200 °C / 1 h, incluindo os espectros de raios X por dispersão de energia tomados nas regiões indicadas; (b) imagem por elétrons secundários, da mesma área mostrada em (a); mapa de raios X: (c) bismuto, (d) estrôncio; (e) tântalo. Todos os mapas realizados na mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.

As amostras sinterizadas em 1200 °C, pelo processo convencional, exibem uma morfologia porosa e levemente empacotada, tipicamente encontrada na literatura para estas condições [45-47]. Analisando a microestrutura destas amostras heterogêneas, foi observada uma região de interface entre a camada superficial com perda estequiométrica, atribuída à fase tantalato de estrôncio com uma aparência morfológica de grãos do tipo placas, e o interior sem perda estequiométrica, conforme Figura 33. É conhecido que esta formação representa uma importante característica de BLSFs, por exibirem uma estrutura cristalina altamente anisotrópica [45-47].

A imagem obtida por microscopia eletrônica por varredura com maior ampliação (Figura 34) revela o aumento no tamanho de grão para as amostras sinterizadas em 1200 °C por 1 h, via processamento convencional.

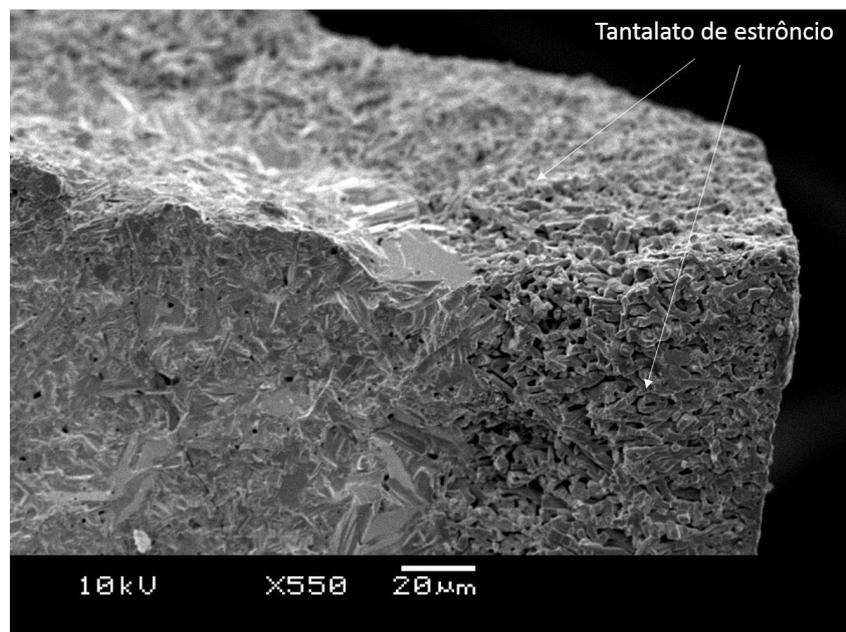


Figura 33: Micrografia da superfície de fratura de uma região de interface entre a camada superficial com evidência de perda estequiométrica (pela presença da fase tantalato de estrôncio) e o interior, para amostras sinterizadas em 1200 °C, pelo processo convencional.

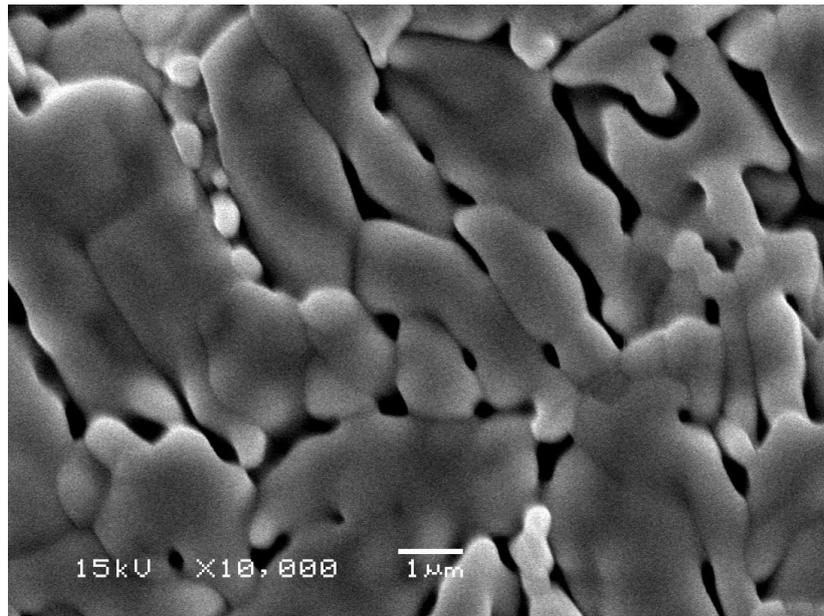


Figura 34: Micrografia superficial da amostra sinterizada em 1200 °C pelo processo convencional.

A Figura 35 revela a perda dielétrica em função da temperatura medida, para amostras sinterizadas pelo processo convencional. O aumento acentuado da perda dielétrica acima de 400 °C, durante o ensaio em forno termoelétrico, em amostras sinterizadas a 1200 °C, pode ser atribuído ao aumento na mobilidade de cargas elétricas na amostra de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [39]. Assim, a volatilização de óxido de bismuto e, conseqüentemente, a formação da fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  nestas amostras, contribuíram para uma maior perda dielétrica.

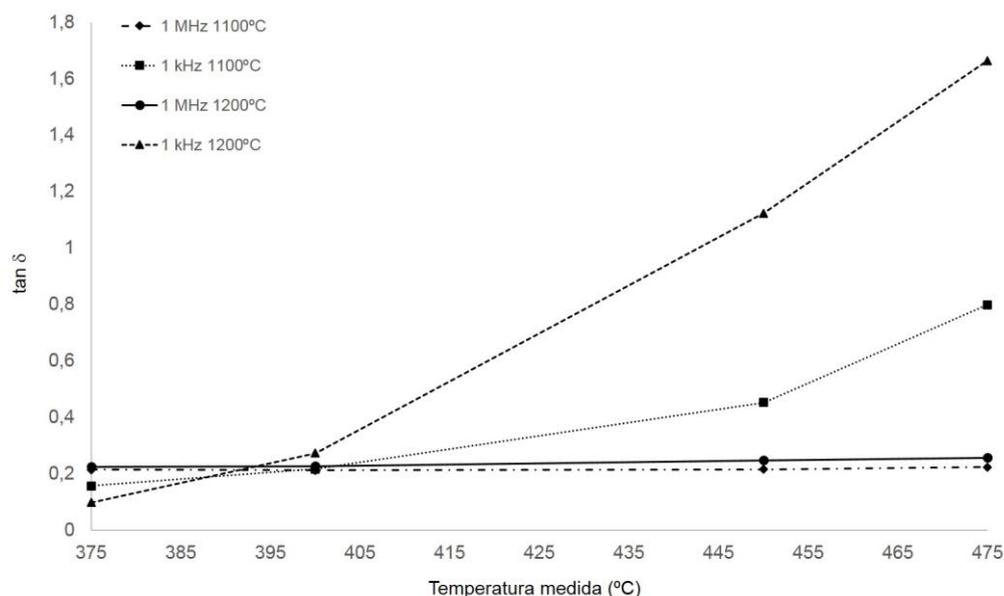


Figura 35: Perda dielétrica das amostras  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (em 1 MHz e 1 kHz) em função da temperatura.

As Figuras 36 e 37 representam a influência da temperatura sobre a condutividade elétrica do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , utilizando dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. As temperaturas de análise para obter as curvas foram próximas às regiões de transição ferroelétrica; assim, foi possível observar que a condutividade elétrica aumenta com a temperatura, caracterizando um comportamento de semicondutor, em que ocorre um aumento da concentração de portadores por ativação térmica. Os valores de energia de ativação total (grão + contorno de grão) foram em torno de 1,20 eV, para amostras sinterizadas em 1100 °C, e 1,90 eV para amostras sinterizadas em 1200 °C. Estes valores são muito próximos aos dados encontrados para o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  na literatura, cujas energias de ativação situam-se entre 1,0 e 1,5 eV [41,56,59]. Já as amostras sinterizadas a 1200 °C tiveram um valor de energia de ativação maior, possivelmente em função da formação de um sistema multifásico com uma maior densificação.

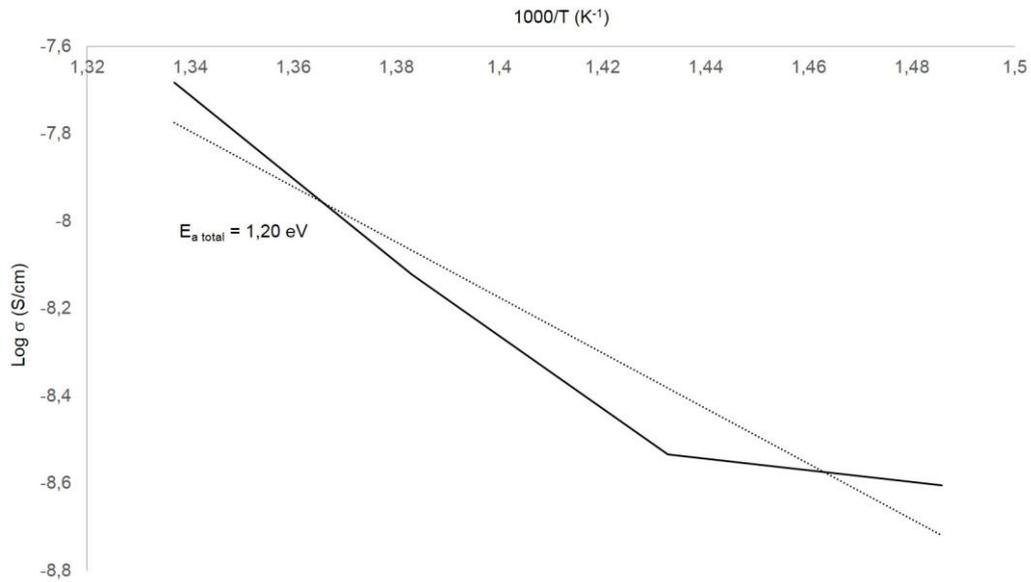


Figura 36: Dependência com a temperatura da condutividade total do disco cerâmico, obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

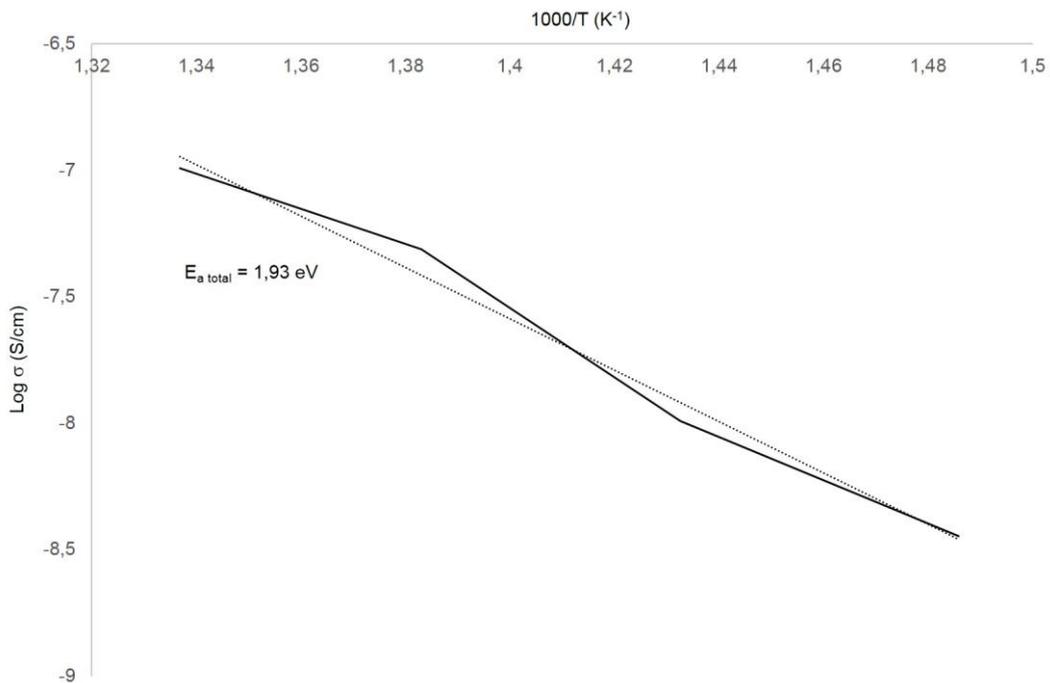


Figura 37: Dependência com a temperatura da condutividade total do disco cerâmico, obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Foi também possível observar que a condutividade elétrica, além de aumentar com a temperatura, é também dependente da frequência do ensaio

(Figuras 38 e 39); isto é, quanto maior a frequência, maior a condutividade do material. As amostras sinterizadas em 1200 °C apresentaram uma condutividade elétrica sutilmente maior do que amostras sinterizadas em 1100 °C, devido ao aumento da densidade relativa neste sistema multifásico e, conseqüentemente, a uma maior mobilidade iônica e eletrônica. As altas temperaturas de sinterização favoreceram este comportamento.

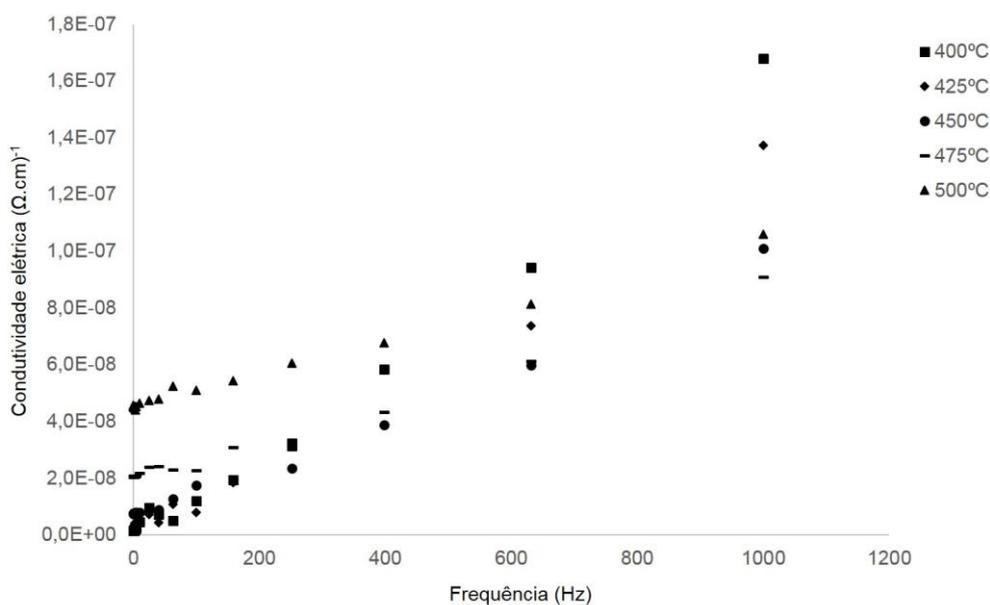


Figura 38: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1100 °C / 1 h.

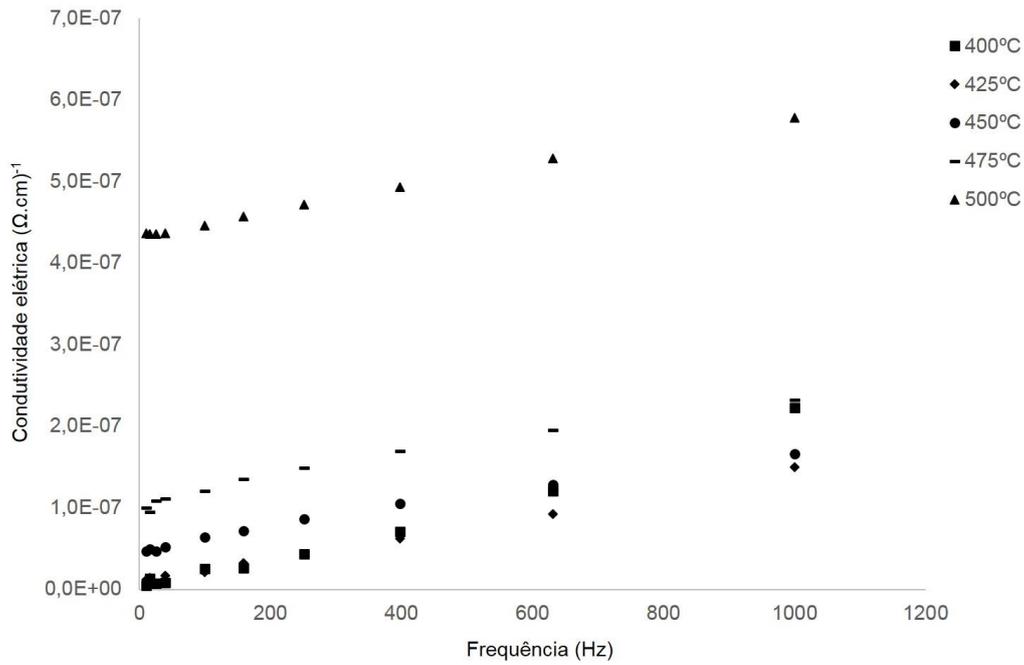


Figura 39: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras sinterizadas em 1200 °C / 1 h.

#### 5.4 Sinterização em Alta Pressão

Os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras processadas em diferentes pressões e temperaturas, a partir da mistura entre BiTaO<sub>4</sub> e SrCO<sub>3</sub>, são mostrados na Figura 40.

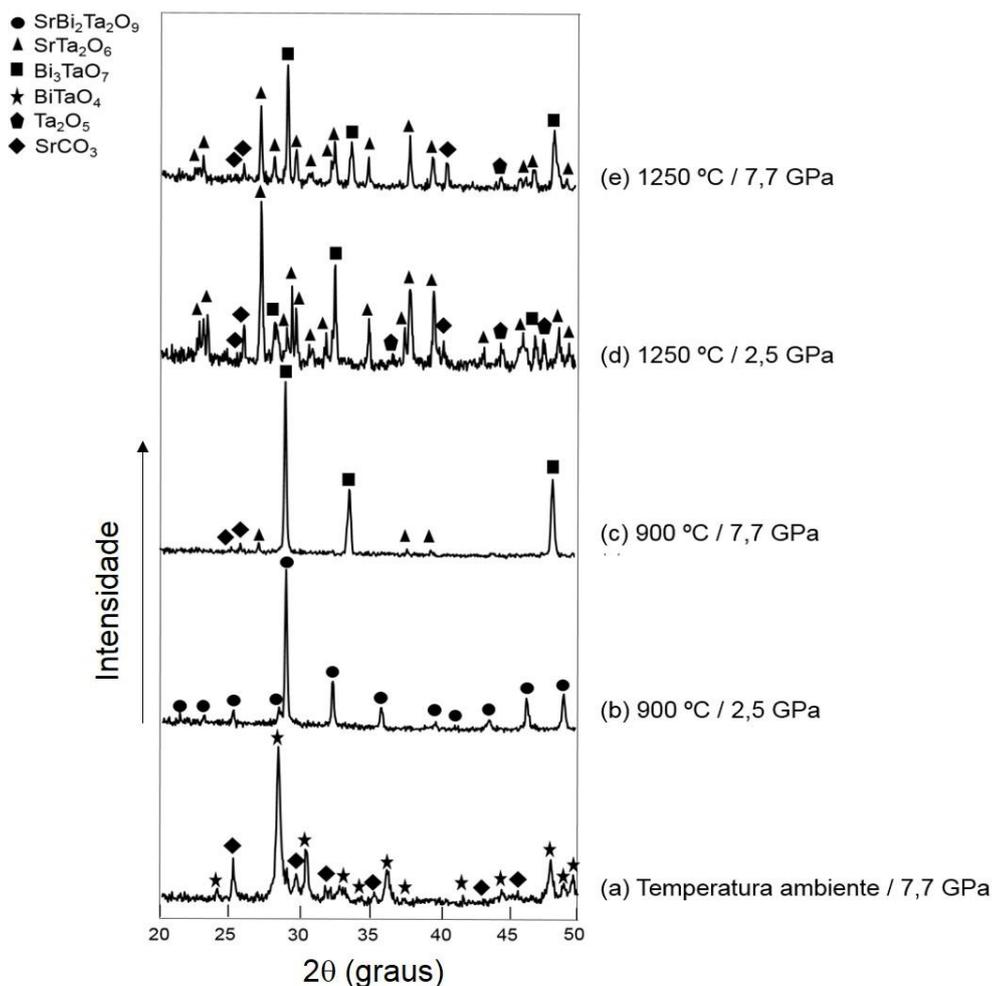
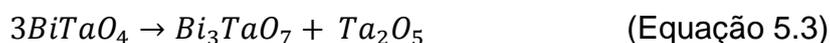
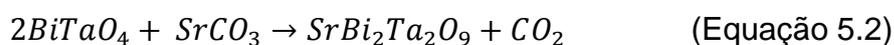


Figura 40: Padrões de difração de raios X de amostras processadas em altas pressões, variando-se pressão e temperatura.

Para a amostra processada em temperatura ambiente e 7,7 GPa não foi observada reação entre as duas fases presentes na amostra pré-compactada,  $\text{BiTaO}_4$  e  $\text{SrCO}_3$ , que são as únicas fases identificadas no difratograma. Em contraste, o padrão de difração de raios X da amostra sinterizadas em 2,5 GPa e 900 °C revelou uma única fase cristalina,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT), indicando uma reação completa entre os pós processados. Quando a pressão de processamento foi elevada para 7,7 GPa, mantendo a temperatura em 900 °C, picos intensos da fase cúbica  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$  foram identificados.

A fase  $\text{BiTaO}_4$  foi produzida inicialmente pela reação de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os resultados mostram que o aumento da pressão para 7,7 GPa dificulta a reação do  $\text{BiTaO}_4$  com o  $\text{SrCO}_3$  para formar  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (um composto mais complexo) +  $\text{CO}_2$ , e favorece uma decomposição do  $\text{BiTaO}_4$  em um óxido mais simples ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) e em uma fase mais rica em bismuto ( $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ ). As equações abaixo detalham esta discussão:



Uma discussão da obtenção da fase  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$  para sistemas similares pode ser encontrada na literatura [60-63].

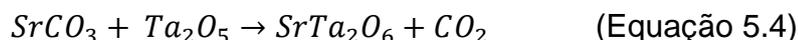
No presente caso, a decomposição do  $\text{BiTaO}_4$  parece ser associada com a diferença entre os volumes molares das fases envolvidas, uma vez que a aplicação de pressões mais elevadas sempre favorecerá a produção de fases mais densas.

É importante notar que o parâmetro de rede da fase  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$  pode variar dependendo da temperatura e condições de processamento [62-63]. A Tabela 5 revela uma redução na dimensão da célula unitária em amostras tratadas com uma pressão de 7,7 GPa, utilizando processamento em alta pressão, o que aumenta a densidade da célula unitária.

Tabela 5: Parâmetros de rede da fase Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> em condições de processamento diferentes.

Temperatura de sinterização	Processamento	Grupo espacial	Dimensão da célula unitária
700 °C <sup>4</sup>	Convencional	Fm-3m	5,4711 Å
800 °C [62]	Convencional	Fm-3m	5,5050 Å
830 °C [63]	Convencional	Fm-3m	5,4593 Å
900 °C e 1250 °C	7,7 GPa	Fm-3m	5,3040 Å

Além de Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>, em 7,7 GPa e 900 °C, picos menos intensos da fase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> foram observados, o que pode ser atribuído a uma reação entre a fase residual SrCO<sub>3</sub> e a fase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (produzida pela decomposição do BiTaO<sub>4</sub>), conforme reação abaixo:



O processamento a 1250 °C contribuiu para desenvolver outras fases cristalinas nas amostras processadas em 2,5 GPa e 7,7 GPa. Como observado no processo de sinterização convencional em pressão atmosférica [43-44], sinterização em altas pressões usando temperaturas em torno de 1200 °C favorecem a formação da fase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. A formação da fase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> prevaleceu em 2,5 GPa e 1250 °C comparando com 7,7 GPa e 1250 °C. Além disso, ambas condições em 1250 °C revelaram os picos da fase rica em bismuto (Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>), mas com intensidade menor do observado para amostras sinterizadas em 7,7 GPa e 900 °C, além de dificultar a reação de fases mais densas e com estruturas

<sup>4</sup> Código de referência JCPDS número 00-044-0202

cristalinas menos complexas, tais como  $Ta_2O_5$  e, principalmente  $SrCO_3$ . A fase  $Bi_3TaO_7$  obtida na amostra sinterizada a 7,7 GPa e 1250°C apresentava o mesmo parâmetro de rede observado para o caso da amostra de 2,5 GPa e 900 °C (Tabela 5). Por outro lado, as amostras sinterizadas em 2,5 GPa e 1250 °C revelaram a formação da fase  $Bi_3TaO_7$ , com parâmetros de rede de acordo com a ficha de referência JCPDS número 00-044-0202.

Em amostras produzidas pela sinterização convencional, a formação de  $SrTa_2O_6$  é explicada por um processo de decomposição de parte do  $SrBi_2Ta_2O_9$  seguido de perda de óxido de bismuto e  $CO_2$ . Esta perda estequiométrica é associada com a alta volatilidade do óxido de bismuto, que tende a evaporar em temperaturas maiores do que 1100 °C [43-44].

A Figura 41 apresenta a imagem, obtida por microscopia eletrônica, da amostra processada em 7,7 GPa e temperatura ambiente. É possível observar a alta deformação dos grânulos e contatos intergranulares, com uma diminuição drástica da porosidade, confirmando a produção de amostras altamente densificadas mesmo para uma compactação em temperatura ambiente.

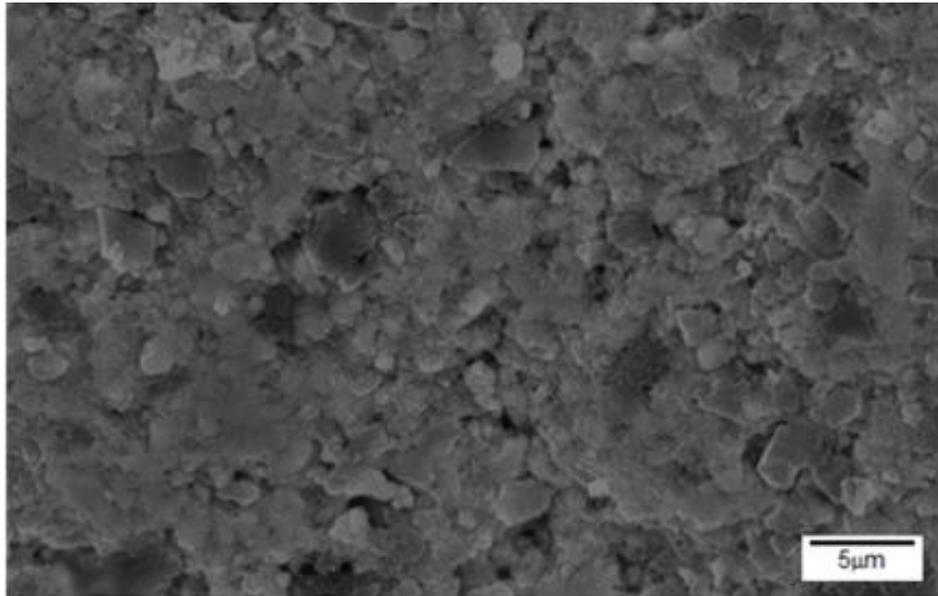


Figura 41: Microscopia eletrônica por varredura da amostra processada em 7,7 GPa e temperatura ambiente.

As análises por microscopia eletrônica de varredura, com EDS acoplado, de amostras processadas em 2,5 GPa e 900 °C (Figura 42) indicaram homogeneidade microestrutural e baixa porosidade. A alta similaridade entre os espectros característicos tomados de diferentes regiões da amostra, e a distribuição de Bi homogênea mostrado pelo mapa de raios X correspondente (Figura 42 (b)), estão em acordo com os resultados do difratograma (Figura 40), que indica a presença de uma única fase cristalina,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , nesta amostra. Nenhuma evidência de volatilização de bismuto foi encontrada nesta condição de processamento. Complementando, a análise dos mapas de raios X dos elementos Bi, Sr e Ta também confirmam esta homogeneidade microestrutural (Figuras 42(b) e 43).

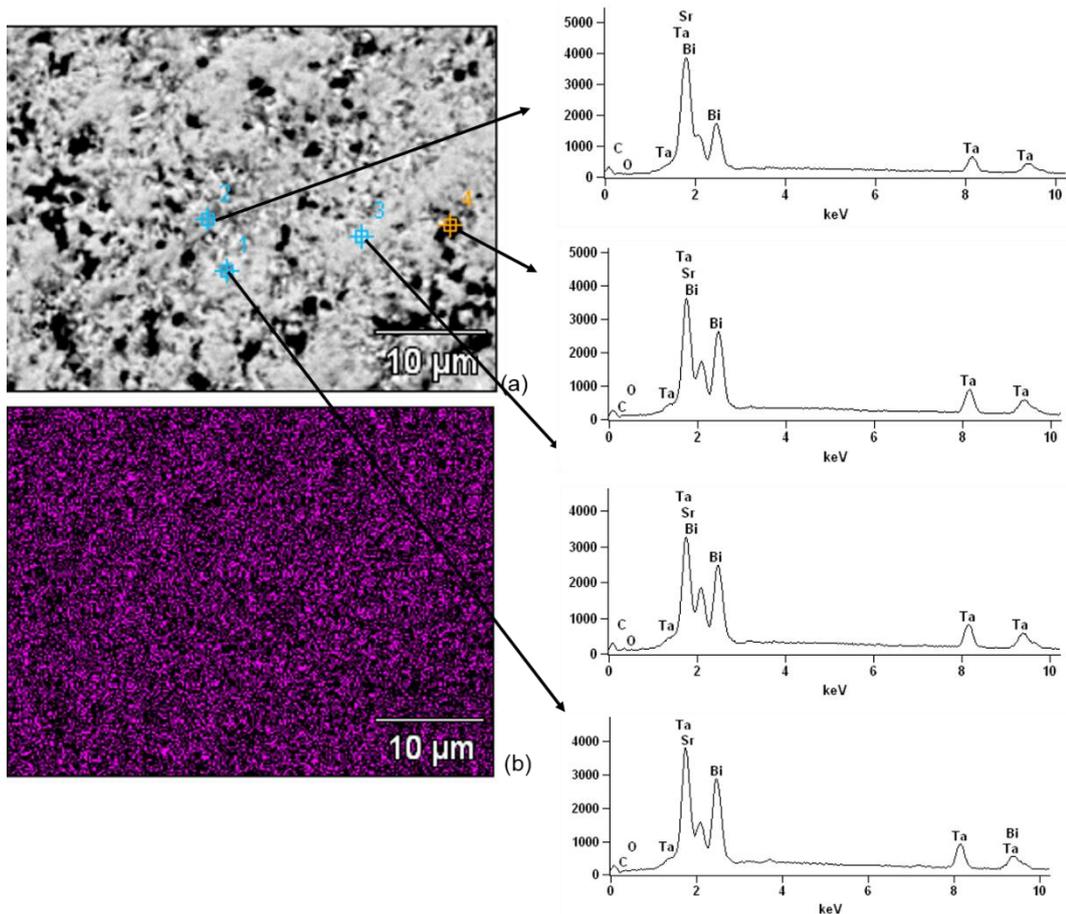


Figura 42: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 2,5 GPa e 900 °C, incluindo o espectro de raios X por dispersão em energia tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 9,7 keV foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.

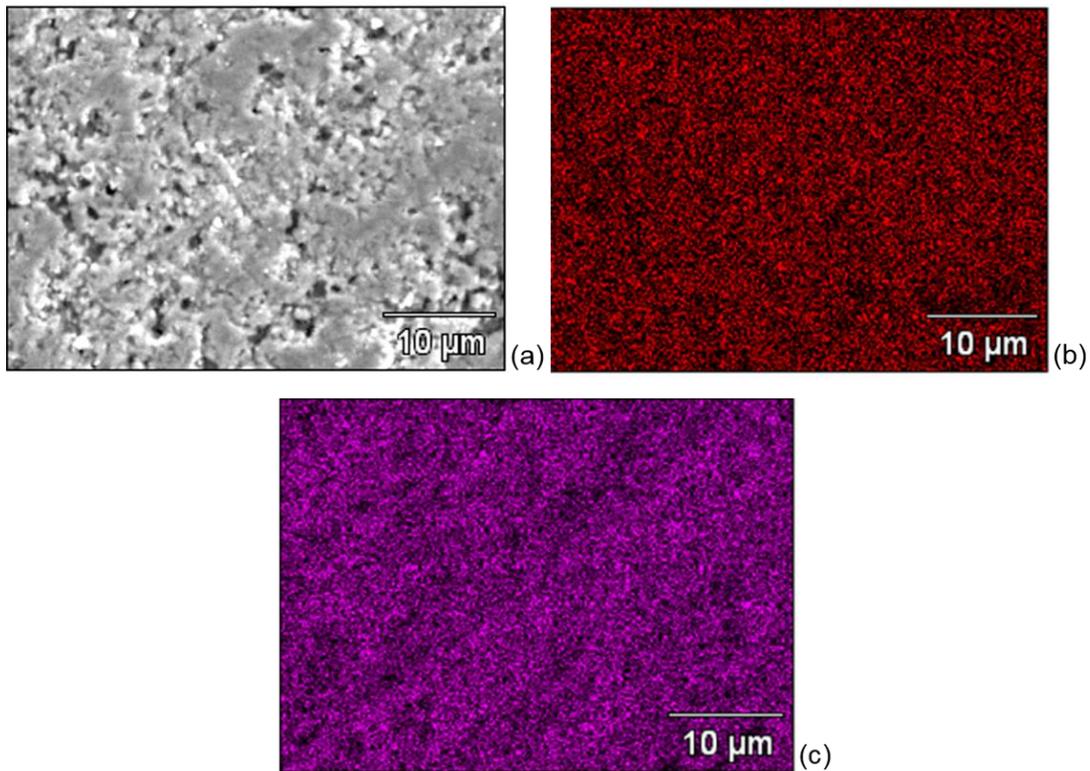


Figura 43: Mapas de raios X da amostra processada em 2,5 GPa e 900 °C, revelando a distribuição dos elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.

Em relação à amostra sinterizada em 2,5 GPa e 1250 °C foi possível observar uma heterogeneidade microestrutural (Figuras 44-45), indicando perda estequiométrica e a presença de fases distintas na microestrutura, que contém regiões ricas em bismuto (atribuída à fase  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ , de acordo com a Figura 40) e regiões pobres em bismuto, que corresponde a uma fase predominante, que foi associada ao  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  (Figura 40). O mapa de raios-X do bismuto revela claramente a decomposição estequiométrica mencionada (Fig. 44 (b)) e, complementarmente, os mapas de raios-X dos elementos Bi, Sr e Ta (Figuras 44(b) e 45), revelam claramente a perda estequiométrica discutida na análise dos resultados de DRX (Figura 40).

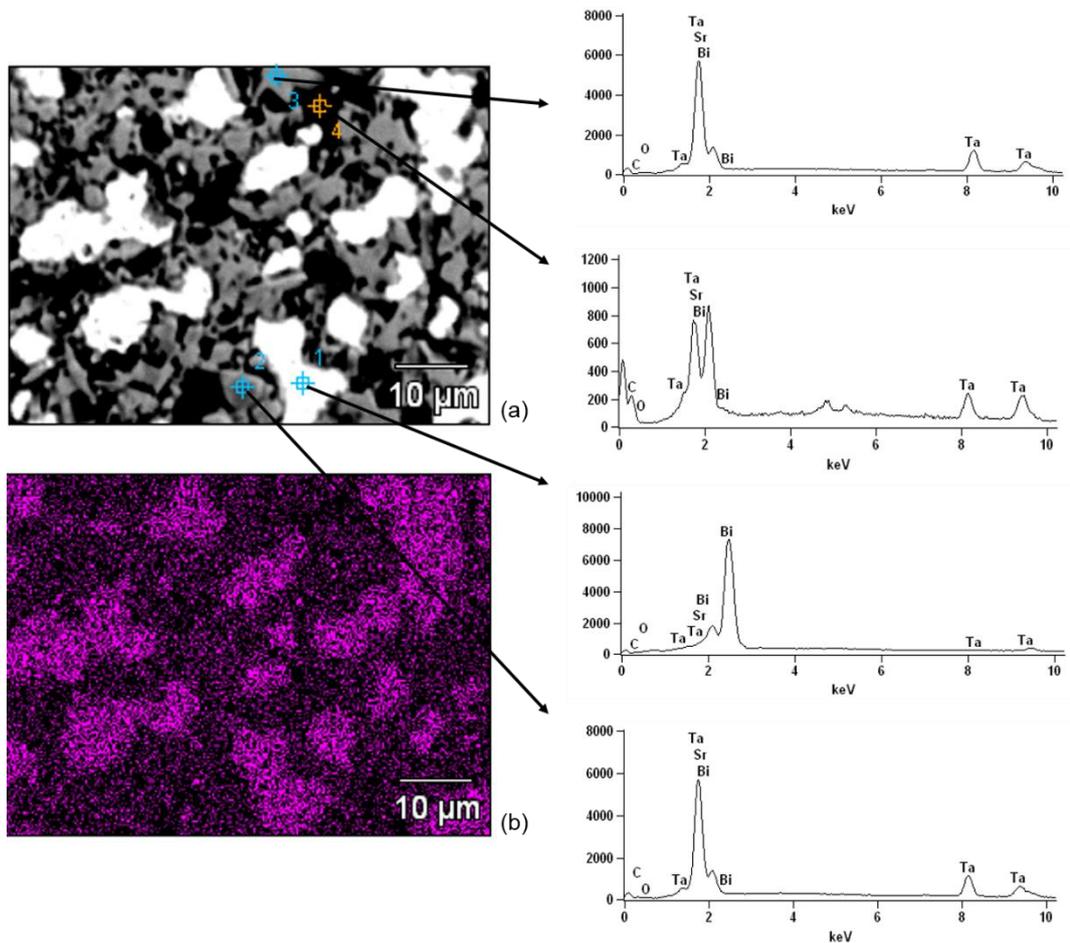


Figura 44: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 2,5 GPa e 1250 °C, incluindo o espectro de raios X de energia dispersiva tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). O pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de ouro na superfície das amostras.

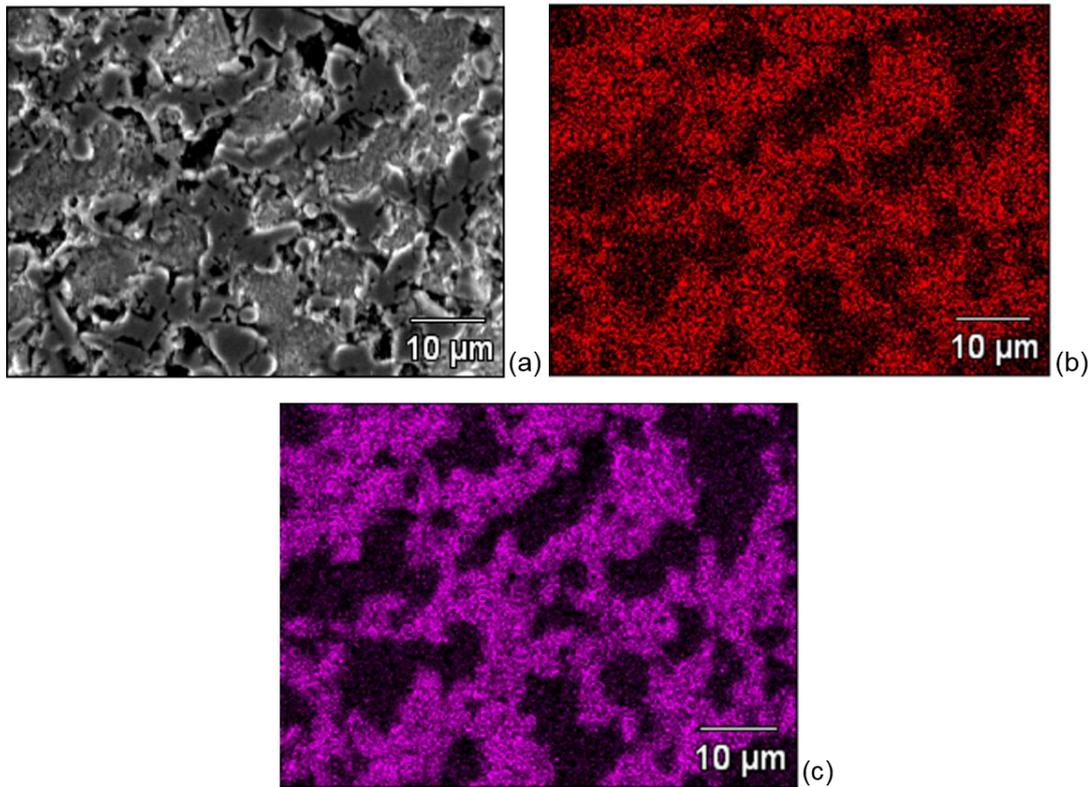


Figura 45: Mapas de raios X da amostra processada em 2,5 GPa e 1250 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.

O aumento da pressão de processamento para 7,7 GPa se mostrou desvantajoso para a homogeneidade microestrutural da mistura entre  $\text{BiTaO}_4$  e  $\text{SrCO}_3$  (Figuras 46-49), promovendo a formação de sistemas multifásicos. No caso de amostras sinterizadas em 7,7 GPa e 900 °C (Figura 46) a presença de uma fase rica em bismuto foi detectada, atribuída à fase majoritária  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ . A fase minoritária, pobre em bismuto, pode ser atribuída à fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . Ambas atribuições foram feitas a partir da análise dos espectros EDS de cada fase (Figura 46(a)) e dos resultados obtidos por DRX (Figura 40). Complementando, a análise dos mapas de raios X dos elementos Bi, Sr e Ta também confirma esta heterogeneidade microestrutural (Figuras 46(b) e 47).

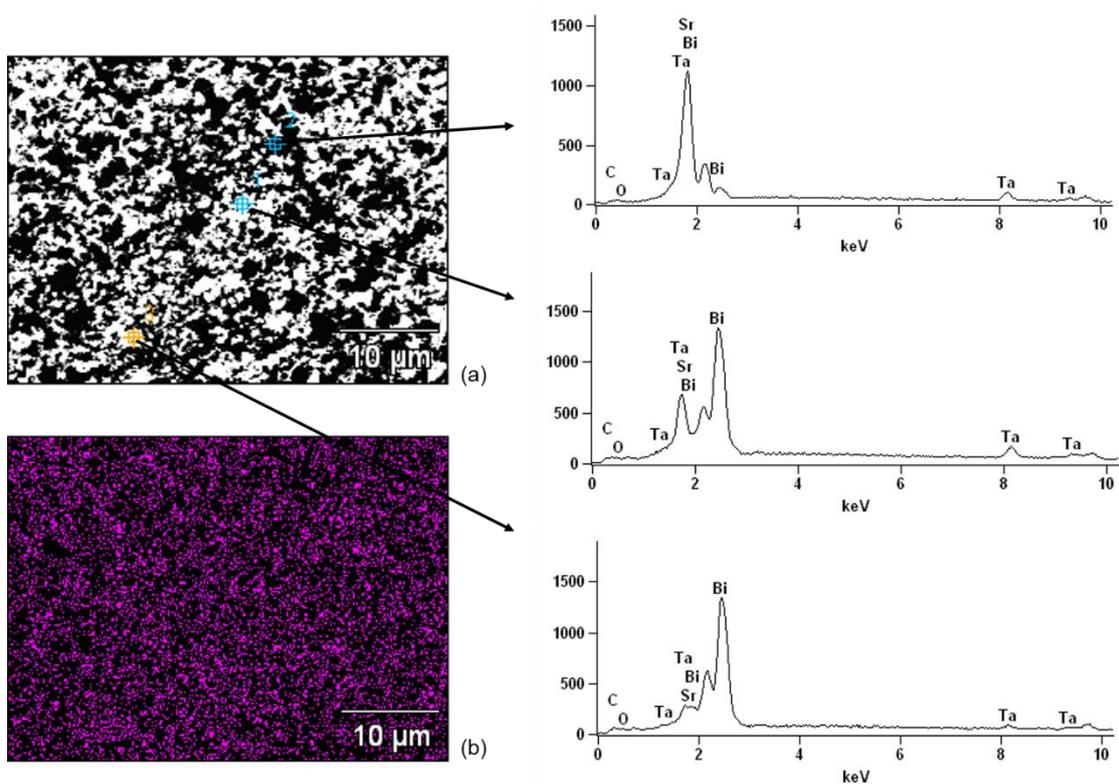


Figura 46: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 7,7 GPa e 900 °C, incluindo o espectro de raios X de energia dispersiva tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). O pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de ouro na superfície das amostras.

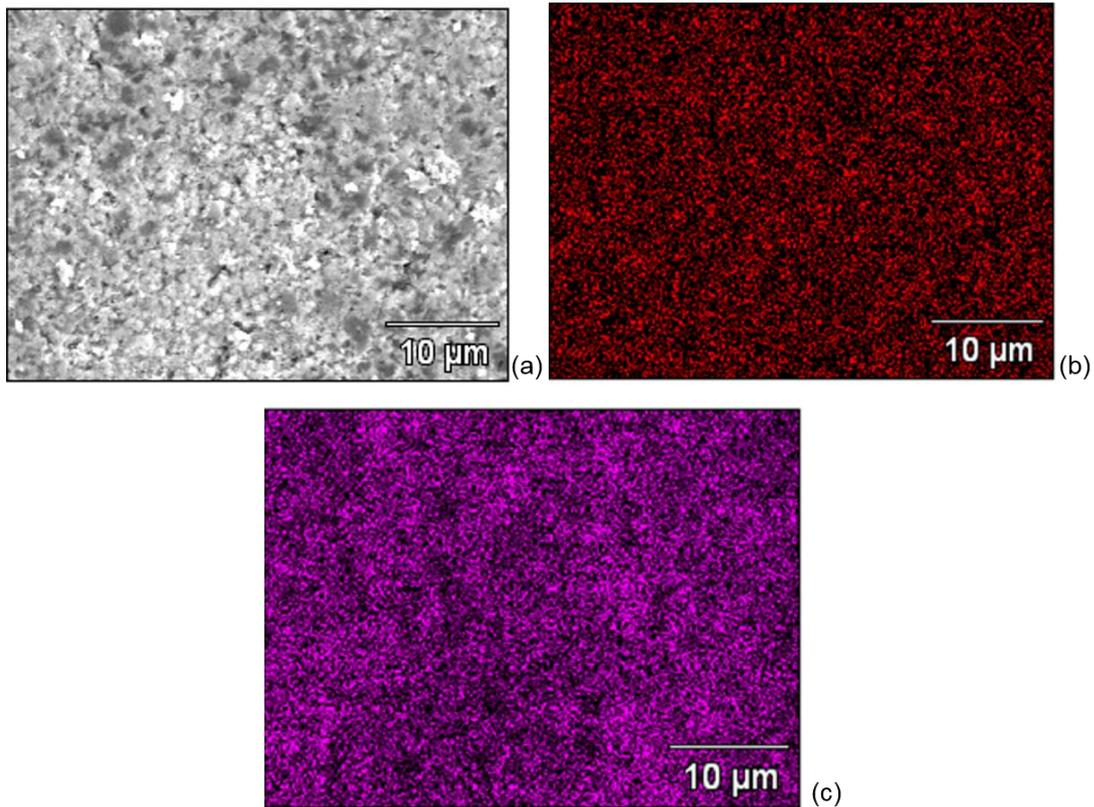


Figura 47: Mapas de raios X da amostra processada em 7,7 GPa e 900 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.

Amostras tratadas em 7,7 GPa e 1250 °C (Figuras 48 e 49) indicaram uma grande variação estequiométrica, que é devido, principalmente, à presença de regiões deficientes em bismuto, que foram associadas à fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . A presença da fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  em processos de sinterização convencional é tipicamente atribuída à decomposição estequiométrica do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [43-44]. Por outro lado, o processamento em alta pressão parece apresentar uma tendência em formar uma fase rica em bismuto ( $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ ), principalmente, em 7,7 GPa, a partir da decomposição da fase  $\text{BiTaO}_4$ . A formação da fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ , nesse caso, parece ser devida à reação entre  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . O mapa de raios X de bismuto revela uma distribuição heterogênea de bismuto em amostras sinterizadas em 7,7 GPa e 1250 °C (Fig. 48 (b)). As Figuras 48 e 49 mostram

que o uso de temperaturas e pressões elevadas (7,7 GPa e 1250 °C) tendem a criar condições para o crescimento de grão, e também para heterogeneidade microestrutural, favorecendo a formação de compostos menos complexos ( $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ , por exemplo). Complementando, a análise dos mapas de raios X dos elementos Bi, Sr e Ta também confirmam esta heterogeneidade microestrutural (Figura 48(b) e 49).

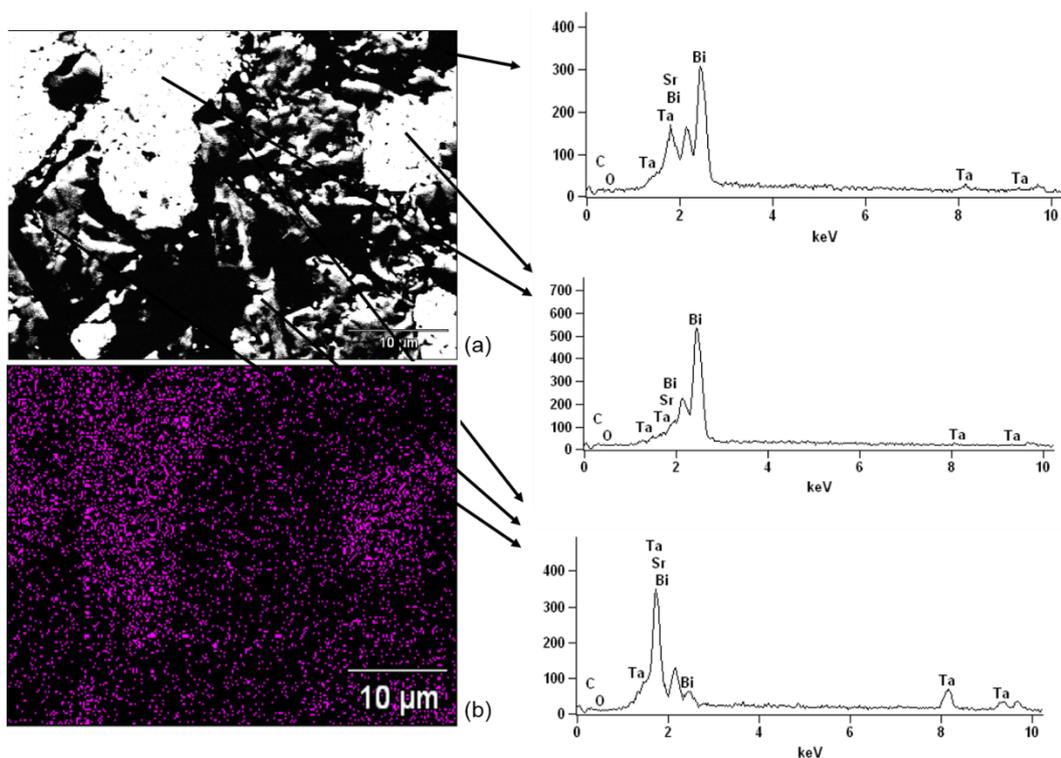


Figura 48: (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) da amostra processada em 7,7 GPa e 1250 °C, incluindo os espectros de raios X por dispersão em energia tomados nas regiões indicadas, e (b) mapa de raios X de bismuto de mesma área mostrada em (a). Os picos característicos em 2,1 keV e 7,9 keV é foram atribuídos à deposição de ouro na superfície das amostras.

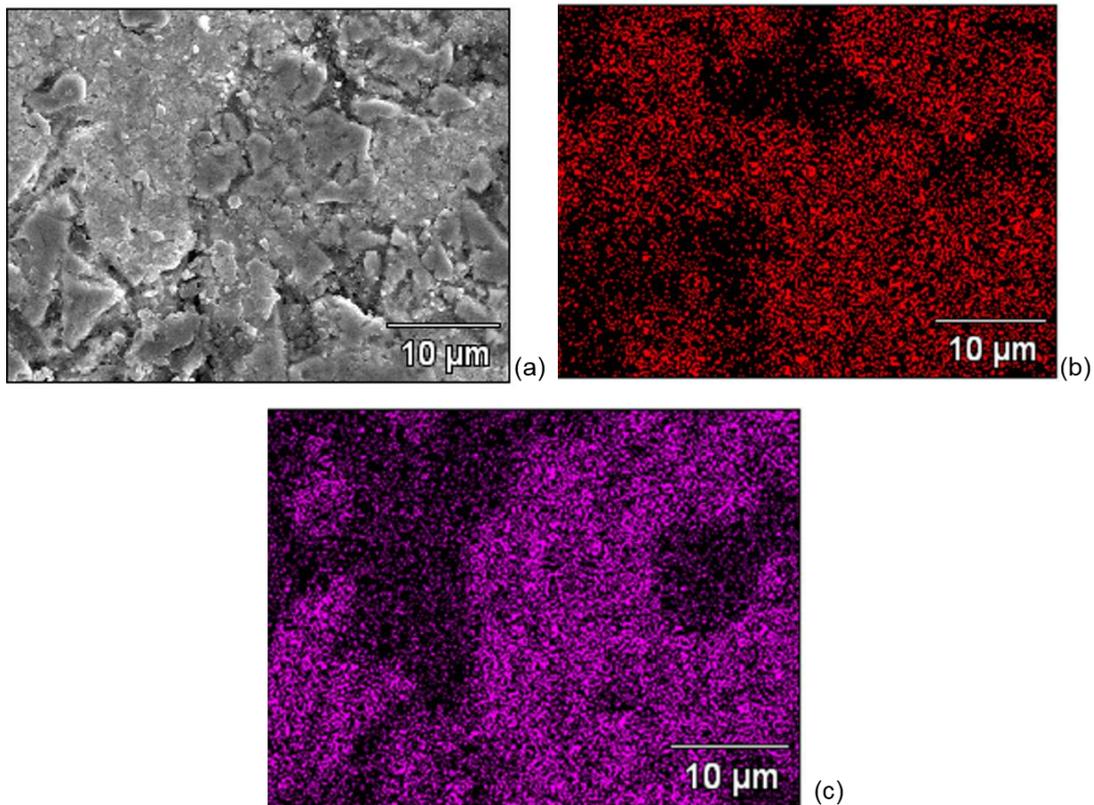


Figura 49: Mapas de raios X da amostra processada em 7,7 GPa e 1250 °C, revelando os elementos Ta (b) e Sr (c), na mesma área mostrada na imagem (a) obtida por elétrons secundários.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de 2,5 GPa a 900 °C constitui a melhor condição para o processamento, pois permite obter amostras com apenas a presença da fase  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sem qualquer perda estequiométrica aparente, em uma temperatura de sinterização abaixo de 1100 °C.

As medidas de picnometria realizadas nas amostras sinterizadas em alta pressão (2,5 GPa e 900 °C) revelaram uma densidade relativa de  $93 \pm 1\%$ , considerando a temperatura ambiente de 25 °C e a massa específica da água  $0,9970 \text{ g/cm}^3$ . A Tabela 6 informa os valores médios utilizados para os cálculos de densidade relativa, após as medidas picnométricas.

Tabela 6: Dados experimentais obtidos pelas medidas picnométricas

Massa amostra seca (g)	Massa picnômetro com água (g)	Massa picnômetro com amostra e água (g)	Massa específica teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
0,0420	3,0513	3,0882	8,7850	8,2105 ± 0,1378

Para chegar no valor de 1 % de incerteza na densidade relativa, foi feito um cálculo de propagação de erro (Equação 4.6), considerando uma incerteza de 0,00005 g nas medidas de massa (seca, picnômetro com água e picnômetro com amostra e água) pois, como foi obtida uma medida estável na quarta casa, a incerteza estava na quinta casa, cujo valor poderia estar oscilando dentro dessa faixa sem que a leitura fosse afetada. Dessa forma, foi obtida a incerteza de 0,1378 g/cm<sup>3</sup> na densidade aparente, o que corresponde a aproximadamente 1 % de incerteza no valor da densidade relativa. Estudos em SBT usando processamento convencional revelam uma densidade relativa em torno de 90 % entre 1100 °C e 1300 °C. É importante considerar que a adição de excesso de bismuto pode contribuir para o aumento de densificação referido [16-17,43].

Para as medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica, foram caracterizadas as amostras obtidas pelo processo de sinterização em altas pressões com 2,5 GPa e 900 °C e com densidade relativa acima de 90 %, por possibilitar a obtenção do SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> monofásico. Esta técnica foi utilizada para obter um melhor entendimento das propriedades dielétricas intrínsecas deste composto, processado em condições de pressão elevada e temperatura baixa.

As impedâncias elétricas das amostras de SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> foram determinadas a partir do circuito equivalente, mostrado na Figura 50. Depois do

ajuste nas curvas, os semicírculos Nyquist exibiram um circuito equivalente composto de uma resistência em paralelo com Q e W em série, que são o elemento de fase constante (CPE) e um elemento de difusão Warburg, respectivamente. O subcircuito Q é descrito pela equação geral:

$$Z_Q = Y_o \omega^{-n} \quad (\text{Equação 5.5})$$

O elemento de difusão Warburg,  $Z_w$ , representado por W, é dado por:

$$Z_w = Y_o \omega^{-0.5} \quad (\text{Equação 5.6})$$

onde  $\omega$  é a frequência no máximo do semicírculo,  $Y_o$  é o coeficiente do comportamento distributivo,  $n$  é o número que mostra o caráter distributivo do subcircuito, e  $Y_o$  e  $n$  são determinados pelo ajuste dos semicírculos.

É possível verificar a redução no caráter resistivo das amostras com o aumento da temperatura (Tabela 7).

Com relação às medidas em um equipamento FRA, nenhum sinal significativo foi observado em 350 °C. Isto porque abaixo desta temperatura o valor de resistência elétrica é maior do que  $10^8 \Omega$ , que é uma resistência maior do que o nível operacional do equipamento utilizado.

Tabela 7: Coeficiente do comportamento distributivo  $Y_0$  (Q) e  $Y_0$  (W), pseudocapacitância C (Q), caráter distributivo do subcircuito ( $n$ ) e resistência elétrica total ( $R_{total}$ ) das cerâmicas  $SrBi_2Ta_2O_9$ .

EIS	$Y_0$ (Q)	C (Q)	$n$	$Y_0$ (W)	$R_{total}$
400 °C	135 pMho	$2,34 \times 10^{-11}$ F	0,75	1,10 TMho	46,30 MΩ
425 °C	395 pMho	$4,13 \times 10^{-11}$ F	0,68	1,10 TMho	21,50 MΩ
450 °C	442 pMho	$3,57 \times 10^{-11}$ F	0,68	1,10 TMho	11,00 MΩ
500 °C	502 pMho	$2,37 \times 10^{-11}$ F	0,68	1,10 TMho	3,10 MΩ

Os resultados do processamento em alta pressão foram muito promissores porque em 400 °C a primeira resposta do equipamento foi registrada (Figura 50 (a)) e nenhuma mudança significativa no comportamento elétrico das amostras foi observada, porque as amostras sinterizadas por alta pressão ainda permanecem isolantes elétricos. Em 425 °C uma resposta diferente por EIS foi observada, já que os semicírculos apresentaram algum espalhamento de pontos, com uma resistência total de  $2,15 \times 10^7 \Omega$  e uma pseudocapacitância de  $4,13 \times 10^{-11}$  F, o que pode indicar uma alta temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica nessas amostras. Esta metodologia utilizando a resposta das curvas de impedância eletroquímica como um indicativo da alteração do processo de polarização e, portanto, como uma avaliação da Temperatura de Curie (ou temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica) do material é empregada na literatura [9,41]. Por outro lado, este valor para a Temperatura de Curie obtido em amostras sinterizadas em alta pressão é consistente, e até mesmo superior, ao encontrado em amostras sinterizadas por métodos de processamento convencionais, tipicamente, entre  $T_c = 300$  °C e  $T_c = 350$  °C [7-9,14,40-42,64]. O valor de  $T_c = 425$  °C é semelhante ao obtido pela síntese por combustão do

composto  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  utilizando sinterização convencional, com estrutura cristalina equivalente ao SBT, no qual foi encontrado um  $T_c = 429\text{ }^\circ\text{C}$  [65].

Após o ajuste das curvas, o comportamento em impedância das amostras em  $425\text{ }^\circ\text{C}$  é mostrado na Figura 50 (b), em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  na Figura 50 (c) e em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  na Figura 50 (d). O circuito R(QW) total é o melhor circuito equivalente calculado, e esse é composto de um largo semicírculo com um valor de  $n = 0,68$ , sobreposto por uma linha diagonal com uma inclinação de  $n = 0,5$ , que corta o eixo real na resistência total (resistência do disco cerâmico). Isso é associado com a difusão pura de espécies móveis de carga elétrica na interface entre o eletrodo (tinta prata) e o material SBT. Portanto é provável ser uma reação de eletrodo eletroquímica entre os cátions de bismuto e prata na interface.

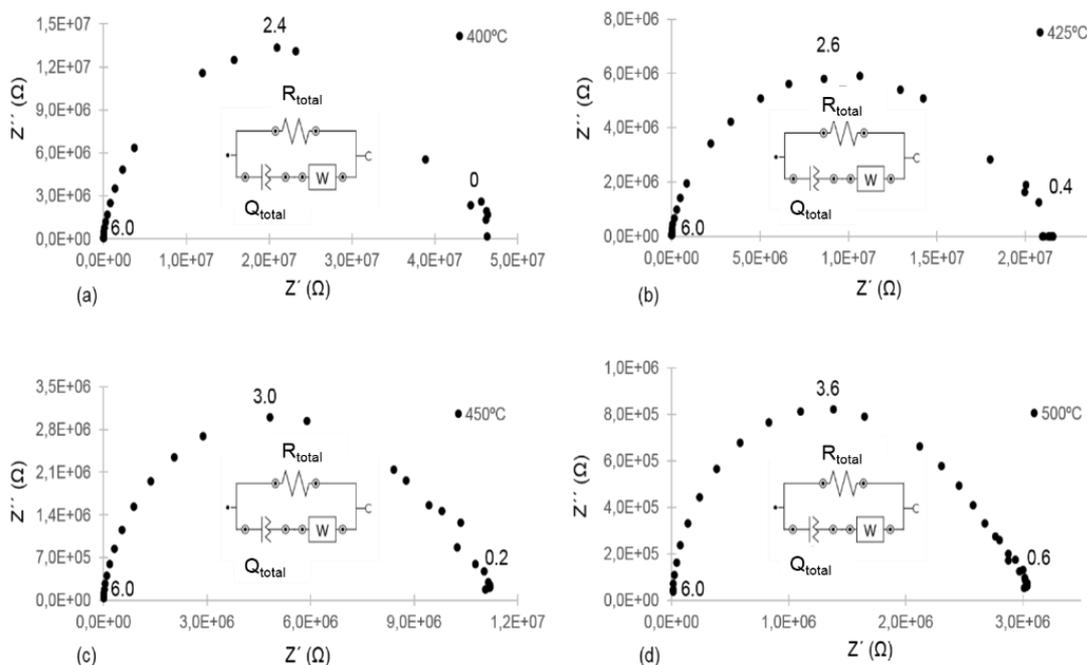


Figura 50: Planos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das cerâmicas  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (com eletrodos de prata) medidas em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 50 (a)), em  $425\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 50 (b)), em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 50 (c)) e em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 50 (d)). Os números nos semicírculos Nyquist são frequências logarítmicas.

As amostras sinterizadas por altas pressões em 2,5 GPa e 900 °C demonstraram uma temperatura de Curie de  $T_c = 425$  °C (Figura 51) e uma constante dielétrica  $\epsilon_r$  de 500 (na  $T_c$ ), a partir dos resultados de análise por impedância eletroquímica, que é um valor consistente com a literatura para a sinterização de cerâmicos SBT, acima de 900 °C, por processos convencionais [64]. Desta forma, o processo em alta pressão possibilita a obtenção de cerâmicos com constante dielétrica compatíveis com processos convencionais e, principalmente, sinterizados em temperaturas inferiores. Em uma amostra que apresenta perdas estequiométricas, parte do bismuto é removido da rede do SBT e pode migrar para a superfície da amostra, devido ao teor de óxido de bismuto extra, que tem uma pressão de vapor de 700 mmHg em 1570 °C [41]. Assim, parece que o processamento em alta pressão parcialmente decresce o mecanismo de transporte de massa, fornecendo características dielétricas adequadas mesmo em temperaturas baixas.

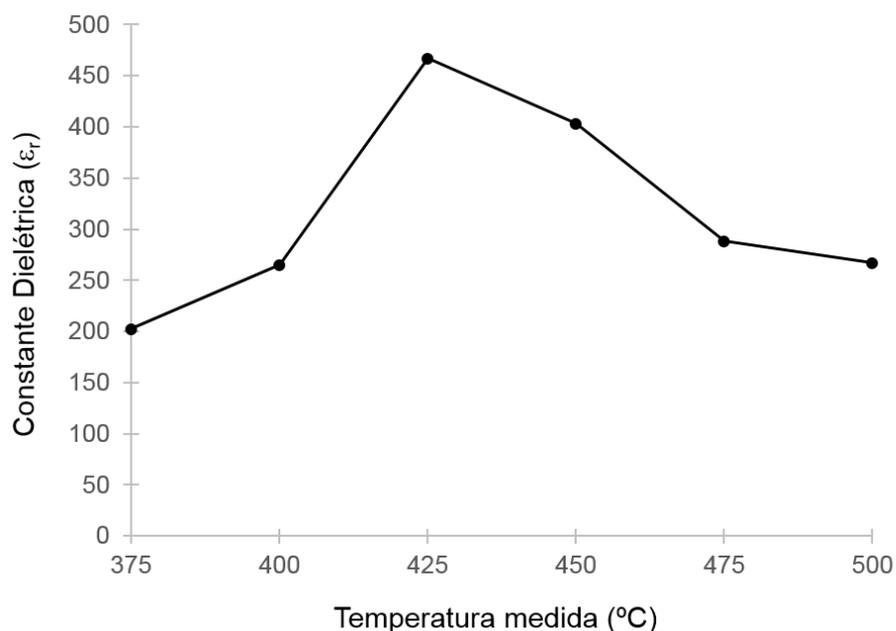


Figura 51: Constante dielétrica em função da temperatura medida (em 1MHz).

É possível observar maiores perdas dielétricas em baixas frequências, o que é algo esperado sempre que se tem mecanismos de polarização com altas perdas, que deixam de ser operativos em altas frequências. As perdas dielétricas, principalmente envolvidas em mecanismos de polarização atuantes em frequências de MHz, podem ser explicadas pelo movimento de discordâncias, fronteiras de grão ou fases secundárias [8-9]. Assim, evitando um crescimento de grão anormal e uma alta porosidade foi possível produzir menores perdas dielétricas usando altas pressões. Isto porque a perda dielétrica das amostras sinterizadas em altas pressões foi menor comparada com amostras sinterizadas convencionalmente (Figura 52).

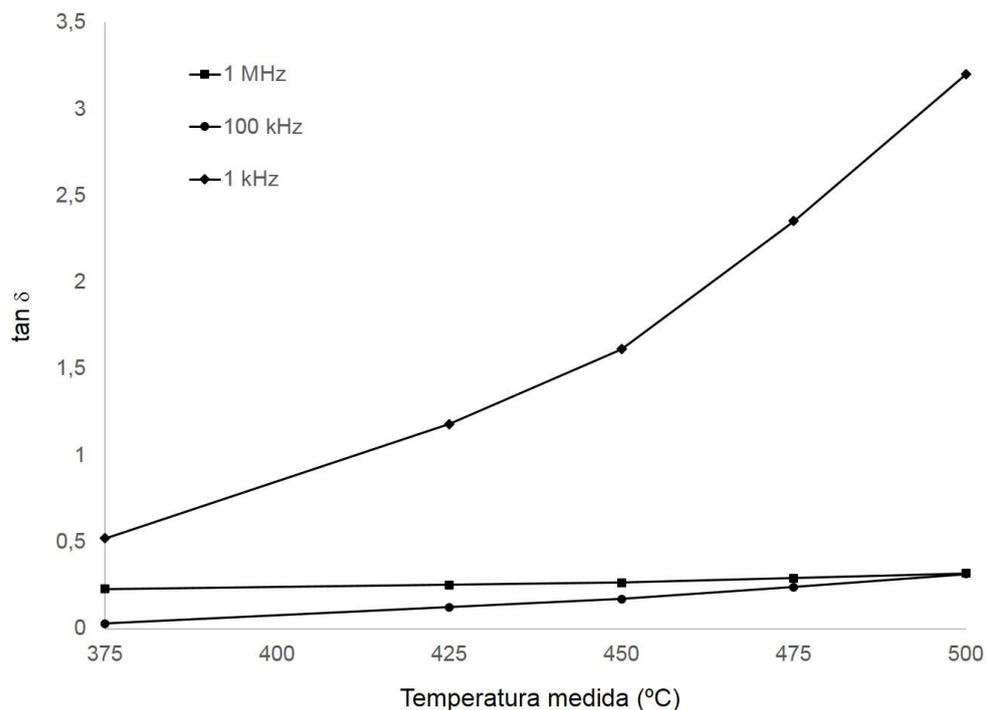


Figura 52: Perda dielétrica das amostras  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (em 1 MHz, 100 kHz e 1 kHz) em uma função da temperatura medida.

A Figura 53 representa a influência da temperatura sobre a condutividade elétrica do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . As temperaturas de análise para obter as curvas foram 400  $^{\circ}\text{C}$ , 450  $^{\circ}\text{C}$  e 500  $^{\circ}\text{C}$ , próximas às regiões da transição ferroelétrica, para verificar o comportamento das cargas espaciais na condutividade das amostras.

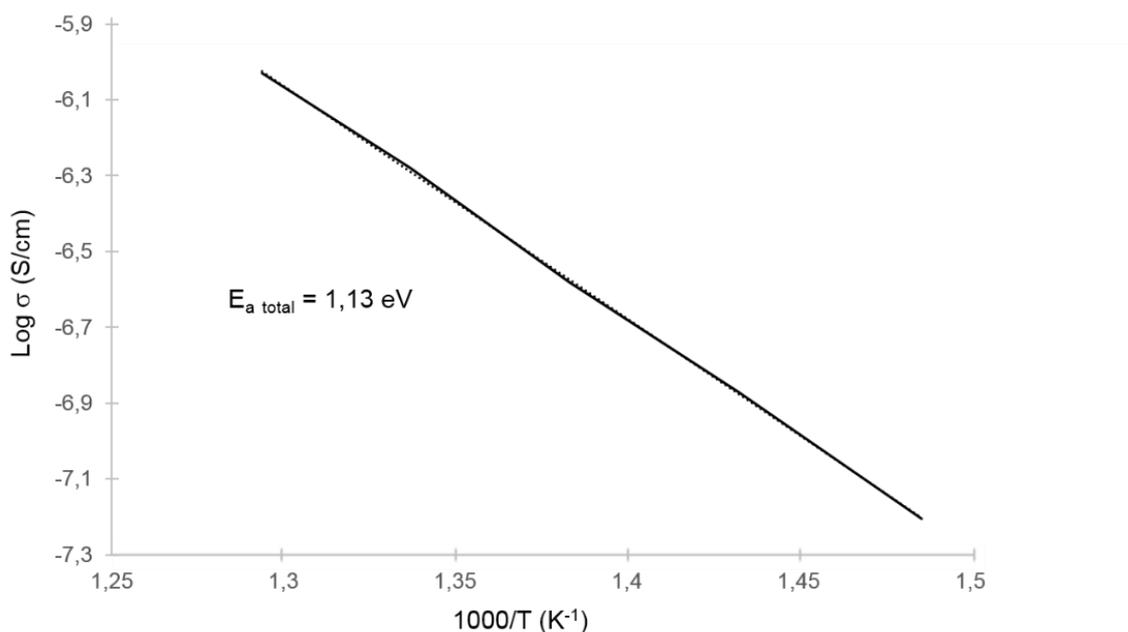


Figura 53: Influência da temperatura sobre a condutividade total obtida pela análise por espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras sinterizadas em alta pressão (2,5 GPa e 900 °C).

O valor de energia de ativação total (grão + contorno de grão) foi em torno de 1,13 eV para as amostras sinterizadas pelo processo de alta pressão em 900 °C. Este é um valor típico observado devido à presença de vacâncias de oxigênio ( $V_o^{\bullet\bullet}$ ) em perovskitas que, praticamente, domina a condutividade total do  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [56]. Isto porque valores em torno de 1,0 eV estão muito próximos dos dados encontrados para o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  puro (sistema fase única) na literatura [7,41,56,59]. Portanto, as amostras sinterizadas por alta pressão em 2,5 GPa e 900 °C parecem apresentar uma menor mobilidade iônica devido à elevada taxa de aquecimento inerente ao processo de sinterização, que reduz a possibilidade de movimento de vacâncias e, conseqüentemente, a condutividade iônica.

Foi também observado que a condutividade elétrica aumenta com a temperatura e é também dependente da frequência no teste de impedância (Figura 54); isto é, quanto maior a frequência, maior a condutividade do material. Com o aumento da temperatura a condutividade elétrica aumenta, pois é uma

grandeza ativada termicamente. Além disso, é possível notar uma mudança na inclinação das curvas em torno de 10 kHz. Essa mudança ocorre em frequências maiores, com o aumento da temperatura, em função de uma maior mobilidade iônica/eletrônica.

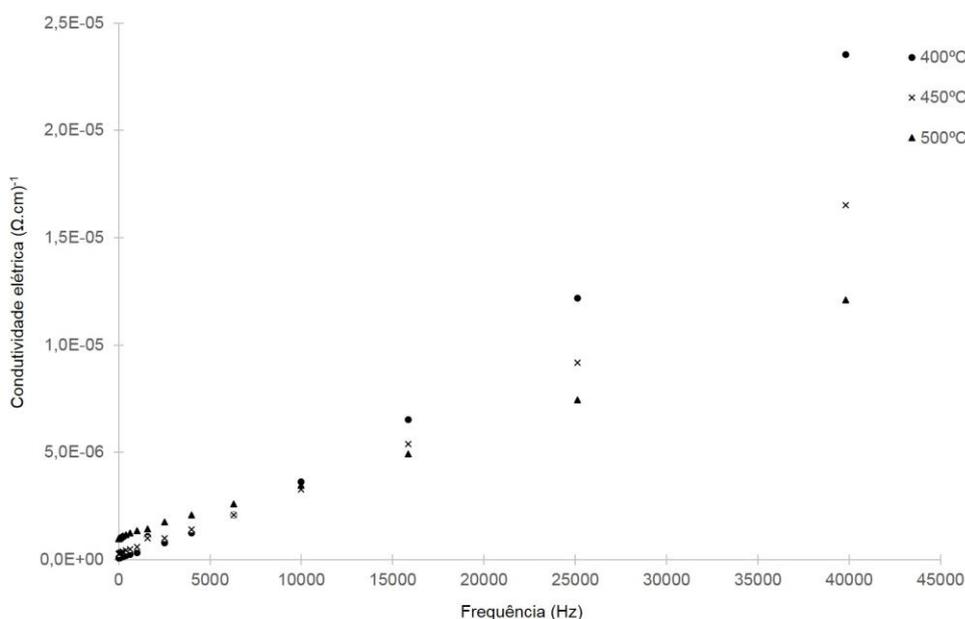


Figura 54: Influência da frequência na condutividade elétrica em diferentes temperaturas medidas, obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras sinterizadas em alta pressão (2,5 GPa e 900 °C).

É importante notar que em processos convencionais, as temperaturas de sinterização usadas tipicamente são iguais ou maiores do que 1100 °C, devido à baixa densificação dessas amostras em temperaturas de sinterização inferiores. Contudo, temperaturas de sinterização abaixo de 1100 °C podem ser encontradas na produção de filme fino de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , usando processos convencionais, que não é foco deste estudo [11-13]. O circuito equivalente das cerâmicas SBT sinterizadas por processos em alta pressão em 2,5 GPa e 900 °C, mostrado na Figura 50, indica uma resistência elétrica total ( $R_T$ ) of  $4,63 \times 10^7 \Omega$  medida em 400 °C,  $2,15 \times 10^7 \Omega$  em 425 °C e  $1,10 \times 10^7 \Omega$  em 450 °C.

Por outro lado, pesquisadores usando processos convencionais revelaram uma resistência total de  $1,30 \times 10^5 \Omega$  medida em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  [7],  $2,70 \times 10^4 \Omega$  em  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  [8] e  $4,00 \times 10^5 \Omega$  em  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  [9]. Informações adicionais sobre as propriedades dielétricas das cerâmicas de SBT podem ser vistas na Tabela 8, correlacionando dados extraídos da literatura com a análise por impedância em diferentes temperaturas e processamentos. Portanto, resultados indicam um caráter mais resistivo para amostras sinterizadas em  $2,5 \text{ GPa}$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  e menores capacitâncias.

Tabela 8: Resistência total ( $R_T$ ), capacitância total ( $C_T$ ) e a condutividade total  $\sigma_T$  das cerâmicas de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , em diferentes temperaturas de ensaio.

	Processamento	$R_T (\Omega)$	$C_T (\text{pF})$	$\sigma_T \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
$400 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,5 \text{ GPa}/900 \text{ }^\circ\text{C}$	$4,63 \times 10^7$	23,40	0,62
$400 \text{ }^\circ\text{C}$	Microondas [42] em $1100 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,20 \times 10^7$	420	-
$400 \text{ }^\circ\text{C}$	Convencional [7] em $1280 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,30 \times 10^5$	9789	-
$425 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,5 \text{ GPa}/900 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,15 \times 10^7$	29,20	1,34
$425 \text{ }^\circ\text{C}$	Convencional [8] em $1150 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,70 \times 10^4$	775	27,74
$430 \text{ }^\circ\text{C}$	Convencional [9] em $1230 \text{ }^\circ\text{C}$	$4,00 \times 10^5$	-	2,95
$450 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,5 \text{ GPa}/900 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,10 \times 10^7$	23,80	2,62

Em resumo, amostras sinterizadas a pressão de  $2,5 \text{ GPa}$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  demonstraram um elevado comportamento elétrico resistivo, oferecendo uma excelente alternativa aos processos convencionais e evitando a formação da fase porosa de tantalato de estrôncio. Além disso, o composto SBT mostrou uma alta temperatura de Curie e apropriada constante dielétrica que pode favorecer sua aplicação como material ferroelétrico.

É também conhecido que a porosidade é um tipo de defeito que pode modificar as propriedades dielétricas de compostos de perovskita [56]. Estudos sugerem que a presença de poros em cerâmicas dielétricas pode ser considerada como um reservatório de cargas espaciais, criando uma grande área de superfície interna livre, que podem ser favoráveis para a condução elétrica [34,66-68]. Além disso, variações nas temperaturas de sinterização, técnicas de processamento do material, etc., podem afetar a densificação e microestrutura das amostras, afetando as propriedades dielétricas dos materiais [45-48,69-70].

De um modo geral, comparando-se os resultados obtidos pelos processos convencional e alta pressão, em diferentes condições, visando a formação de SBT monofásico, estes foram bastante distintos. Quando sinterizadas convencionalmente, as amostras apresentaram perdas estequiométricas em 1200 °C. Já as amostras sinterizadas em 1100 °C apresentaram um sistema monofásico, porém com uma densidade relativa baixa. Entretanto, o uso de alta pressão de sinterização, principalmente, 2,5 GPa e 900 °C, favoreceu a formação de um sistema monofásico e com densidade relativa superior a 90 %, com excelentes propriedades dielétricas. Outras condições de sinterização em alta pressão favoreceram a formação de um sistema multifásico. Assim, atendendo aos objetivos do trabalho, as propriedades dielétricas obtidas por sinterização em alta pressão a 900 °C foram similares ou superiores às propriedades dielétricas obtidas por processos convencionais em 1200 °C. Além disso, o problema de perda estequiométrica com o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , que tipicamente ocorre em sinterizações convencionais em 1200 °C, foi solucionado a partir do processamento em alta pressão a 900 °C. É evidente que, quando se trabalha

com processos de alta pressão, não apenas a temperatura e o tempo, mas também a pressão contribui fortemente no processo de sinterização e, conseqüentemente, nas propriedades dielétricas. Importante frisar que os parâmetros iniciais estabelecidos no processo convencional neste trabalho foram essenciais para entender o comportamento térmico, elétrico e físico do composto SBT e assim, foi possível ter um ponto de partida para otimizar o processo utilizando altas pressões.

## Conclusões

De um modo geral, a utilização de 2,5 GPa de pressão possibilitou a obtenção de amostras de SBT sem perdas estequiométricas e com densidade maior do que 90 %, quando processadas em temperaturas de 900 °C. Conclusões mais detalhadas são descritas a seguir:

- Os parâmetros de processo utilizados na Etapa 1 do trabalho, por mistura de óxidos, se mostraram eficientes para a obtenção das amostras cerâmicas, como por exemplo, o tempo de moagem de 6 h foi suficiente para um bom refinamento no tamanho das partículas. A análise do comportamento térmico de amostras sinterizadas por processos convencionais identificou perda de massa em 300 °C, que foi atribuída à degradação do PVA, e outra reação química em torno de 900 °C, que pode indicar o início de formação do composto SBT, complementada pela análise por DRX. Esta reação em 900 °C também foi registrada pela microscopia de calefação, a partir de uma deformação suave na curva nesta faixa de temperatura. A microscopia de calefação foi essencial para identificar uma deformação abrupta entre 1150 °C e 1250 °C, atribuída à volatilização de óxido de bismuto, utilizando processos convencionais de sinterização.
- A sinterização em 1100 °C por 1 h pelo processo convencional mostrou ser insuficiente para garantir alta densificação, apesar da formação de um sistema monofásico. Em contraste, a sinterização em 1200 °C, embora tenha formado um sistema multifásico, conferiu um aumento na densificação e um decréscimo na porosidade e na absorção de água. Foi

também possível observar que a condutividade elétrica aumenta com a temperatura e é também dependente da frequência do ensaio; isto é, quanto maior a frequência, maior a condutividade do material.

- As amostras sinterizadas em 1200 °C, pelo processo convencional, apresentaram uma condutividade elétrica maior do que amostras sinterizadas em 1100 °C, devido à volatilização de bismuto neste sistema multifásico e, conseqüentemente, uma maior mobilidade iônica e eletrônica. Além disso, tiveram um valor de energia de ativação maior, possivelmente, em função da formação deste sistema multifásico. Assim, a volatilização de bismuto e, conseqüentemente, a formação da fase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nestas amostras, contribuíram também para uma maior perda dielétrica.
- Resultados mostram que a sinterização na pressão de 2,5 GPa e 900 °C se mostrou uma excelente alternativa para obter amostras de SBT fase única, alcançando uma densidade relativa de 93%. Utilizando este processo é possível observar uma maior temperatura de Curie e baixas perdas dielétricas em amostras tratadas em 2,5 GPa e 900 °C, comparando com processos convencionais. Amostras sinterizadas em 7,7 GPa e 900 °C favorecem a formação de uma fase cúbica rica em bismuto, que é a fase Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>, que se origina da decomposição do BiTaO<sub>4</sub>. Por outro lado, amostras sinterizadas em 2,5 GPa e 1250 °C, e em 7,7 GPa e 1250 °C, favorecem a formação de uma fase pobre em bismuto, que é a fase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, que se origina da reação entre Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SrCO<sub>3</sub>. Alterações na cinética do processo e nas condições de equilíbrio, pelo uso de alta pressão e temperatura juntos, tem mostrado ser um caminho promissor

na obtenção de amostras homogêneas microestruturalmente, com fase única e características dielétricas apropriadas.

## Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas das amostras de SBT sinterizadas em câmara de alta pressão, principalmente, com 2,5 GPa de pressão e 900 °C de temperatura.
- Testar a mistura de óxidos para a preparação das amostras utilizando precursores com uma melhor relação custo/benefício, principalmente, no que se refere ao óxido de tântalo.
- Verificar o potencial de aplicabilidade das amostras sinterizadas em alta pressão, como cerâmico piezoelétrico, testando o efeito piezoelétrico.
- Utilizar a sinterização em alta pressão para outras composições, principalmente, que apresentem problemas de perdas estequiométricas em altas temperaturas.
- Otimizar a sinterização de amostras cerâmicas utilizando o processo de microondas, buscando minimizar perdas estequiométricas dos compostos.
- Sinterizar sob altas pressões varistores do tipo ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando o papel real da fase rica em Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em contornos de grão.

## **Anexo A**

### **Caracterização preliminar de amostras conformadas em baixas pressões com diferentes volumes**

Através da verificação da influência do volume na morfologia e em algumas propriedades físicas de amostras de mesma composição conformadas em baixas pressões (200 MPa), pelo processo convencional, é possível prever se este material terá limitações em aplicações tecnológicas, em situações nas quais os cristais piezoelétricos possam apresentar pequenos diâmetros. Isto porque as amostras sinterizadas em altas pressões neste trabalho apresentam 3mm de diâmetro. Já as amostras sinterizadas por processo convencional apresentaram 10mm de diâmetro. Do mesmo modo, a densificação nestes materiais também não poderá sofrer a influência devido a estas mudanças geométricas. Assim, é possível garantir que possíveis diferenças entre as amostras sinterizadas por processos convencionais ou altas pressões se devam apenas ao processamento realizado e não ao seu volume. A Figura 55 mostra um comparativo dimensional entre as amostras após conformação.

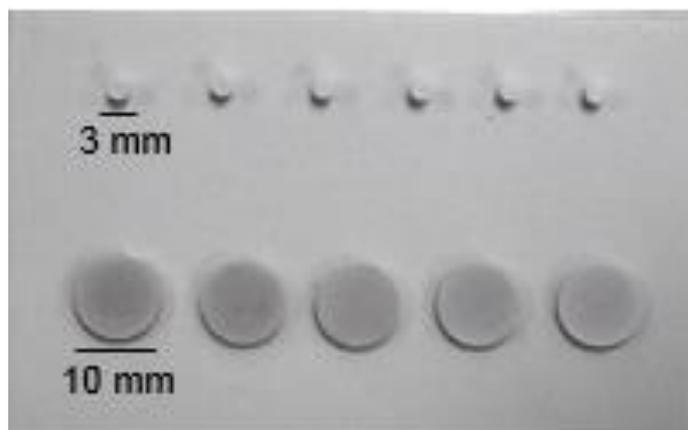


Figura 55: Comparativo dimensional entre as amostras 3 mm e 10 mm analisadas

Por microscopia eletrônica de varredura observa-se na Figura 56 que ambas amostras apresentam morfologia semelhante e presença de poros intergranulares.

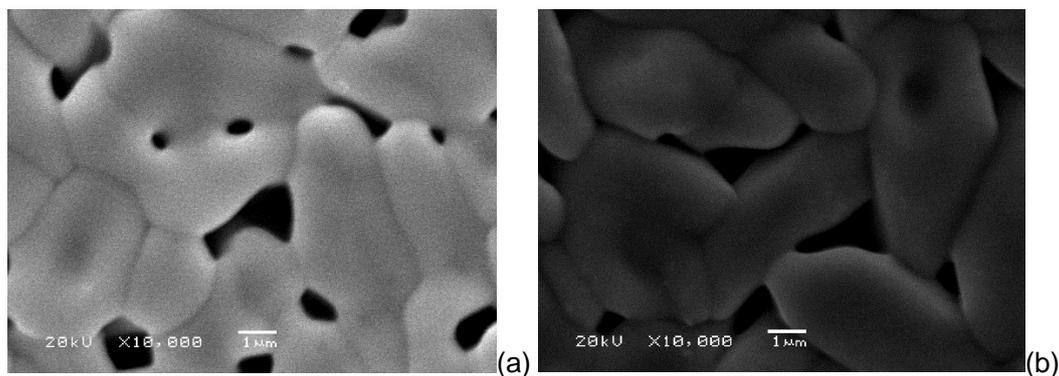


Figura 56: Análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras de SBT, com 2 mol% de excesso de bismuto, analisadas e sinterizadas a 1250°C / 1h: (a) análise superficial da amostra de SBT com 3mm de diâmetro e (b) análise superficial da amostra de SBT com 10mm de diâmetro.

A Tabela 9 comprova que as variações volumes em amostras de uma mesma composição não alteram significativamente os valores das propriedades físicas de interesse, principalmente, da densificação dos corpos sinterizados. Desta forma, espera-se que as propriedades dielétricas destes compostos, conformados nestas condições, também não sofram significativas alterações,

evidenciando que modificações geométricas não representam um fator limitante para a densificação das amostras. Assim, fica validada que na sinterização em alta pressão, no qual são utilizadas amostras com 3 mm de diâmetro, não haverá influência no que se refere ao volume reduzido.

Tabela 9: Propriedades físicas de amostras de SBT com diferentes diâmetros sinterizadas pelo processo convencional

Diâmetro	PA (%)	AA (%)	DA (%)	DR* (%)
10mm	3,74	0,45	8,28	94±1,68
3mm	3,31	0,41	8,10	93±1,76

Em relação à densidade teórica (8,785 g/cm<sup>3</sup>)

Os resultados da análise para difração de raios – X mostram a presença de duas fases nos corpos de prova sinterizados das três formulações, o tantalato de bismuto estrôncio e o tantalato de estrôncio, com adição de 2 mol% de excesso de bismuto, como era esperado (Figura 57). Isto se deve ao fato que o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é altamente volátil, isto é, vaporiza da superfície da amostra em temperaturas maiores do que 1150°C, gerando perdas estequiométricas na composição e uma microestrutura heterogênea. Assim, a conformação dos pós de SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> em diferentes dimensões, mantendo a mesma estequiometria e parâmetros de processamento, não causam significativas modificações na microestrutura e nas propriedades físicas na amostra sinterizada.

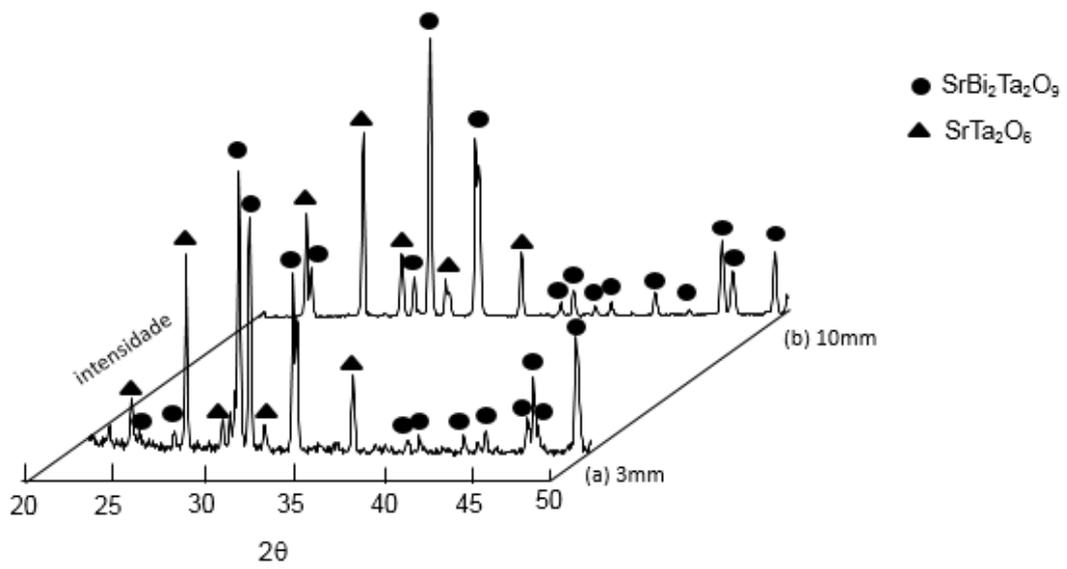


Figura 57: Padrão de raios X das amostras de SBT com diâmetros diferentes

## Anexo B

### Sinterização de SBT por microondas

A preparação dos pós seguiu o mesmo procedimento experimental adotado para a sinterização por processo convencional, mostrada neste trabalho. A diferença foi que, após a compactação em 200 MPa em discos de 10 mm no diâmetro e 3,4 mm na espessura, as amostras foram aquecidas com uma elevada taxa de 1000 °C/min e sinterizadas em 1100 °C e 1200 °C, por uma hora. A sinterização por microondas foi realizada utilizando um forno de microondas adaptado para aquecer com taxas de 1000 °C/min e alcançar uma temperatura máxima de 1650°C. A Figura 58 ilustra o forno utilizado para este experimento.



Figura 58: Forno de microondas adaptado para sinterização de amostras cerâmicas.

Após o processamento por microondas, as caracterizações elétricas e morfológicas foram realizadas também seguindo o procedimento experimental adotado neste trabalho. Para as medições de histerese ferroelétrica, ondas senoidais de alta tensão com 0,1 Hz (até 10 kV/mm) e 0,01 Hz (até 12 kV/mm) foram aplicadas pela combinação de um gerador de função/sintetizador (HP 3325B), um amplificador de alta voltagem (Trek model 10/40A). A carga foi medida com um conversor de voltagem para corrente caseiro e foi utilizado um software para análise e aquisição do *loop* de histerese.

Depois da reação entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , uma fase  $\text{BiTaO}_4$  foi obtida. A formação desse composto intermediário é um passo essencial na formação do SBT a partir de subsequente reação com  $\text{SrCO}_3$ .

Depois da sinterização, as densidades das amostras sinterizadas por processamento em microondas foram medidas pelo método de Arquimedes (Tabela 10). Medidas realizadas em amostras sinterizadas em 1100 °C e 1200 °C revelaram uma densidade relativa de  $66 \pm 0,06\%$  e  $91 \pm 1,97\%$ , respectivamente.

Tabela 10: Propriedades físicas das amostras de SBT sinterizadas pelo processamento em microondas.

	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densidade relativa (%)
1100°C	28,50±3,81	4,90±0,66	5,80±0,01	8,78	66±0,06
1200°C	2,40±1,39	0,30±0,18	8,00±0,17	8,78	91±1,97

A Tabela 10 mostra que, além da formação de um sistema monofásico, a sinterização em 1100 °C por 1 hora pelo processo de microondas mostrou ser

insuficiente para garantir uma alta densificação. Em contraste, a sinterização em 1200 °C, embora a formação de um sistema multifásico, conferiu um aumento na densificação e existe claramente um decréscimo na porosidade e absorção de água. A análise por MEV/EDS de uma amostra sinterizada em 1100 °C (Figura 59) indicam homogeneidade microestrutural e alta porosidade. A alta similaridade entre o espectro de raios-X característico tomado de diferentes regiões da amostra e, a distribuição de bismuto homogênea mostrada pelo mapa de raios-X correspondente (Figura 59 (b)), indicam a presença de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  monofásico nestas amostras. Nenhuma evidência de volatilização de bismuto foi encontrada nesta condição de processamento.

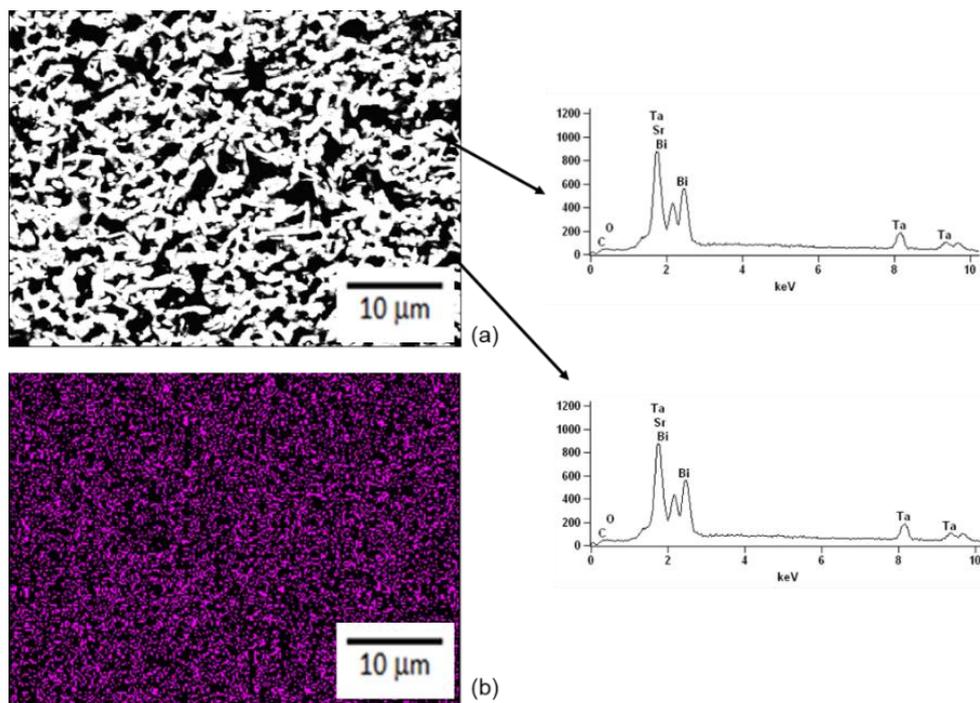


Figura 59 (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1100 °C incluindo o espectro de raios-X de energia dispersiva tomado das regiões indicadas. (b) Mapa de raios-X de bismuto da mesma área como em (a). Pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de outro sobre a superfície.

Em relação às amostras sinterizadas em 1200 °C (Figura 60) foi possível observar uma heterogeneidade microestrutural, indicando perda estequiométrica e a presença de fases distintas na microestrutura, prevalecendo regiões pobres em bismuto, que podem ser atribuídas à fase  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . O mapa de raios-X de bismuto revela claramente a decomposição estequiométrica mencionada (Figura 60 (b)). Amostras sinterizadas em maiores temperaturas (1200 °C) por processamento em microondas exibem uma morfologia porosa e levemente empacotada. Isso pode ser relacionado ao fato que o mecanismo de sinterização ser fundamentalmente diferente da sinterização convencional. Pela análise microestrutural, as amostras sinterizadas em 1100 °C por microondas provaram ser mais homogêneas, com a predominância da fase SBT.

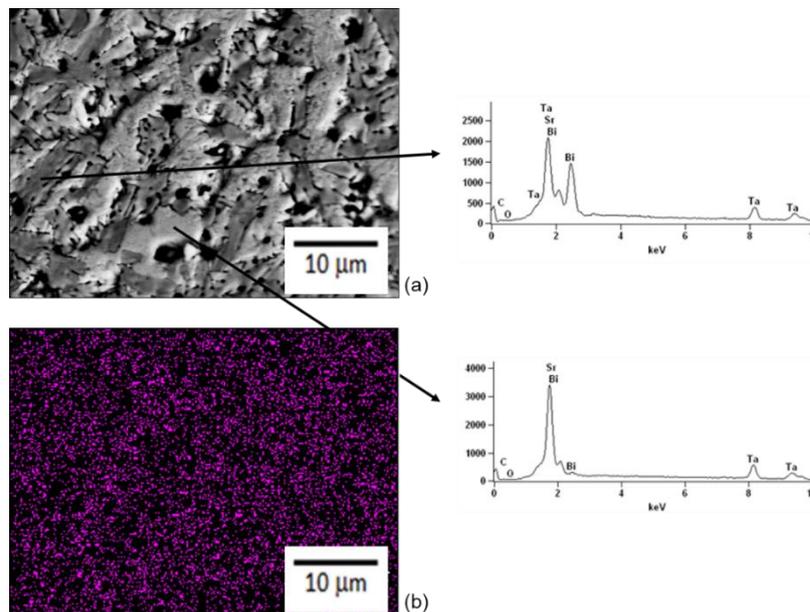


Figura 60 (a) Microscopia eletrônica por varredura (imagens elétrons retroespalhados) das amostras sinterizadas em 1200 °C incluindo o espectro de raios-X de energia dispersiva tomado das regiões indicadas. (b) Mapa de raios-X de bismuto da mesma área como em (a). Pico característico em 2 keV é atribuído à deposição de outro sobre a superfície.

Para as medidas ferroelétricas, amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sinterizadas em  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  foram analisadas, devido a maior densidade relativa. A dependência da temperatura dos componentes imaginário e real da permissividade dielétrica, ao longo das perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ). Curvas em  $1\text{ MHz}$  (Figura 61) indicam uma histerese térmica desprezível durante os ciclos de aquecimento/resfriamento. As 9 frequências de medições foram as seguintes:  $100\text{ Hz}$ ,  $500\text{ Hz}$ ,  $1\text{ KHz}$ ,  $5\text{ KHz}$ ,  $10\text{ KHz}$ ,  $50\text{ KHz}$ ,  $100\text{ KHz}$ ,  $500\text{ kHz}$  e  $1\text{ MHz}$ . As setas na Figura 64 indicam o aumento na frequência. A anomalia dielétrica associada com a transição da fase ferroelétrica para paraelétrica foi observada em todas as curvas. A temperatura de Curie foi  $T_c = 315\text{ }^\circ\text{C}$ , o que está em boa concordância com os dados registrados na literatura.

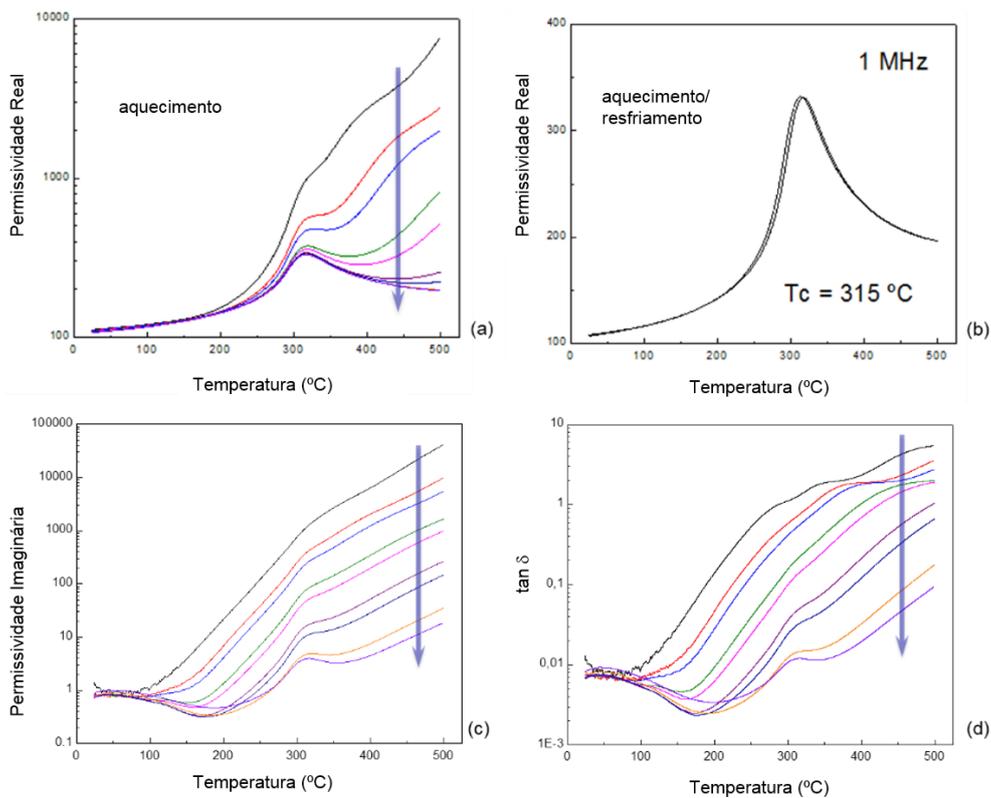


Figura 61: A dependência da temperatura dos componentes imaginário e real da permissividade dielétrica, ao longo das perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ), em amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sinterizadas por processamento em microondas em  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os valores de permissividade em temperatura ambiente e máxima de 110 e 330, respectivamente. A dispersão em baixa frequência em temperaturas altas é também típico deste sistema, indicando que a resposta é dominada pela condução elétrica neste intervalo de temperatura. As perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) abaixo de 0,01 para temperaturas menores do que 100 °C são apropriadas para o sistema SBT.

As amostras sinterizadas por microondas demonstraram uma temperatura de Curie  $T_c = 315$  °C. Além disso, a constante dielétrica  $\epsilon_r$  obtida foi em torno de 350 (na temperatura de Curie).

A histerese ferroelétrica (*loops* de histerese P-E) foram medidas utilizando campos elétricos aplicados aumentando progressivamente até 12 kV/mm, na qual a ruptura elétrica desta amostra ocorre (Figura 62). A polarização remanescente  $P_r$  de 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e campo coercitivo  $E_c$  de 2,6 kV/mm foram alcançadas, embora o material esteja distante da saturação da polarização, no qual maiores campos elétricos são necessários. Esses valores são típicos para cerâmicos deste sistema. Ondas senoidais de alta voltagem com 0,1 Hz (até 10 kV/mm) e 0,01 (até 12 kV/mm) foram aplicadas, pois estas ondas de baixa frequência são melhores para a mudança ferroelétrica. Depois das medidas de histerese, um coeficiente piezoelétrico linear berlincourt  $d_{33}$  foi obtido, que é um valor típico para amostras de SBT sinterizadas por processos convencionais.

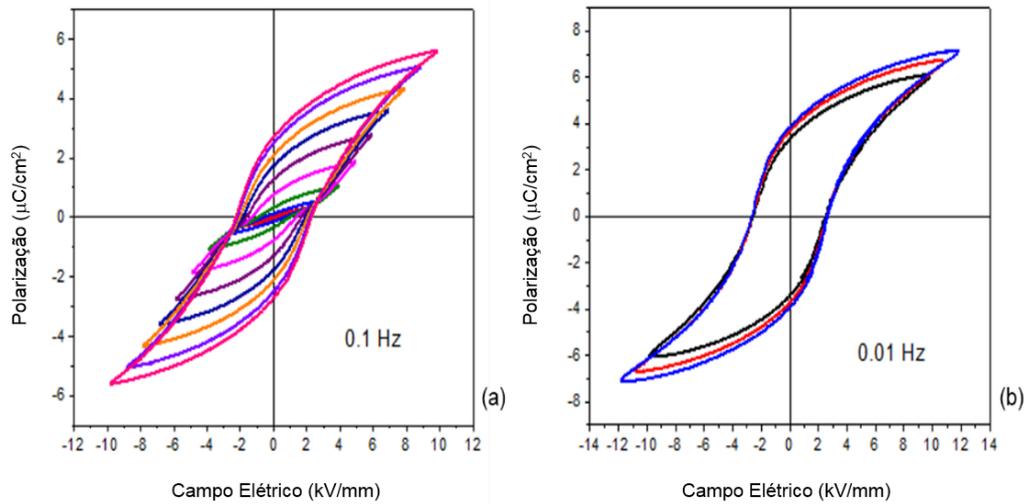


Figura 62: *Loops* de histerese P-E em amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sinterizadas por processamento em microondas em 1200 °C.

Resultados mostraram que o processo de microondas mostrou ser uma boa alternativa para o processo convencional para obter apropriadas propriedades ferroelétricas. As amostras sinterizadas em 1100 °C apresentaram homogeneidade microestrutural, mas revelaram menor densidade relativa. Por outro lado, as propriedades ferroelétricas das amostras de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , com maior densidade relativa, sinterizadas em 1200°C por processamento em microondas, revelaram uma polarização remanescente  $P_r$  de 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , um campo coercitivo  $E_c$  de 2,6  $\text{kV}/\text{mm}$  e um coeficiente piezoelétrico linear  $d_{33}$  berlincourt de 5  $\text{pC}/\text{N}$ .

## Artigos e trabalhos publicados

Artigos publicados em periódicos:

1. Ricson R. Souza, Rejane K. Kirchner, Jose R. Jurado, Altair S. Pereira, Vânia C. Sousa. Sintering and characterization of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  obtained by high-pressure processing at low temperatures, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 233, p. 259-268, January 2016.

Trabalhos publicados em anais de eventos:

1. Souza; R.R., Jurado, J.R.; Pereira, A. S.; Sousa, V. C.: Estudo da influência dos parâmetros de sinterização nas propriedades ferroelétricas de amostras de tantalato de bismuto estrôncio obtidas por mistura de óxidos. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, Brasil, 2012.
2. Kirchner, R. K., Souza, R. R.; Thomazini, D.; Gelfuso, M. V.; Jurado, J.R.; Pereira, A. S.; Sousa, V. C. Estudo da influência do uso de excesso de bismuto nas propriedades ferroelétricas em amostras de tantalato de bismuto estrôncio sinterizadas por diferentes processos. Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, RS, Brasil, 2014.
3. Souza, R.R., Pereira, A.S., Sousa, V.C. Avaliação microestrutural de amostras ferroelétricas de tantalato de bismuto estrôncio conformadas em diferentes dimensões. Anais do 20º CBECiMat, Joinville, SC, Brasil, 2012.
4. Souza, R.R., Lunelli, P.S., Correa, P.M., Volkmer, T.M., Pereira, A.S., Sousa, V.C. Estudo da decomposição de amostras sinterizadas de

tantalato de bismuto estrôncio obtidas por mistura de óxidos. Anais do 20º  
CBECiMat, Joinvile, SC, Brasil, 2012.

## Referências Bibliográficas

- [1] Gruverman, A.; Kholin A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends, *Reports on Progress in Physics*, v. 69, p. 2443-2474, 2006.
- [2] Gallego-Juárez, J. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 22, p. 804-816, 1989.
- [3] Zylberberg, J.; Belik, A.A.; Takayama-Muromachi, E.; Ye, Z. Bismuth Aluminate: A New High-TC Lead-Free Piezo-/ferroelectric, *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 6385-6390, 2007.
- [4] Panda, K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric material, *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 5049-5062, 2009.
- [5] Shrout, T.R.; Zhang, S.J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *Journal of Electroceramics*, v. 19, p. 113-126, 2007.
- [6] Maeder, M.D.; Damjanovic, D; Setter, N. Lead free piezoelectric materials, *Journal of Electroceramics*, v. 13, p. 385-392, 2004.
- [7] Chen, T.; Thio, C; Desu, S.B. Impedance spectroscopy of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramics correlation with fatigue behavior, *Journal of Materials Research*, v. 12, p. 2628-2637, 1997.
- [8] Coondoo, I.; Jha, A.K.; Agarwal, S.K. Phase transition and electrical studies of wolframium doped  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectrics ceramics, *Journal of Electroceramics*, v. 16, p. 393-398, 2006.
- [9] Coondoo, I.; Jha, A.K.; Agarwal, S.K. Structural, dielectric and electrical studies in tungsten doped  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics, *Ceramics International*, v. 33, p. 41-47, 2007.

- [10] James, A.R.; Balaji, S.; Krupanidhi, S.B. Impedance-fatigue correlated studies on SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, *Materials Science and Engineering: B*, v. 64, p. 149-156, 1999.
- [11] Kang, B.S.; Park, B.H.; Bu, S.D.; Kang, S.H.; Noh, T.W. Different fatigue behaviours of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Bi<sub>3</sub>TiTaO<sub>9</sub> films: Role of perovskite layers, *Applied Physics Letters*, v. 75, p. 2644, 1999
- [12] Amanuma, K.; Hase, T.; Miyasaka, Y. Preparation and ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, v. 66, p. 221, 1995.
- [13] Wang, D. Effect of annealing atmosphere on volatility of Bi in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films, *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 15, p. 116-119, 2014.
- [14] Huang, Z.Z.; Chan, H.L.W.; Kwok, K.W.; Choy, C.L. Preparation and electrical properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramic, *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 1793-1797, 2000.
- [15] Oliveira, F.F.; Da Dalt, S.; Sousa, V.C.; Bergmann, C. P. Synthesis of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> by solution combustion and its characterization, *Powder Technology*, v. 225, p. 239-243, 2012.
- [16] Li, A.; Wu, D.; Ling, H.; Wang, M.; Yin, X.; Liu, Z.; Ming, N. Effect of excess bismuth on the microstructures and electrical properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films, *Thin Solid Films*, v. 375, p. 215-219, 2000.
- [17] Lee, J.; Park, B.; Hong, K. Effect of excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics, *Journal of Applied Physics*, v. 88, p. 2825-2829, 2000.
- [18] Fujioka, C.; Aoyagi, R.; Takeda, H.; Okamura, S.; Shiosaki, T. Texture development and dielectric properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics processed by

templated grain growth, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 2723-2726, 2005.

[19] Amorín, H.; Kholkin, A.L.; Costa, M.E.V. Ferroelectric and dielectric anisotropy in high-quality  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  single crystals, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 2453-2456, 2005.

[20] Jain, R.; Chauhan, A.K.S.; Gupta, V.; Sreenivas, K. Piezoelectric properties of nonstoichiometric  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics, *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 124101, 2005.

[21] Jeanloz, R. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures, *Annu. Annual Review of Physical Chemistry*, v. 40, p. 237-259, 1989.

[22] Mcmillan, P.F. High pressure synthesis of solids, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 4, p. 171-178, 1999.

[23] Badding, J.V. High pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials, *Annual Review of Materials Science*, v. 28, p. 631- 658, 1998.

[24] Xiao, C.J.; Jin, C.Q.; Wang, X.H. The fabrication of nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ceramics under high temperature and high pressure, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 2033-2037, 2009.

[25] Zhu, J.; Jin, C. ; Cao, W.; Wang, X. Phase transition and dielectric properties of nanograin  $\text{BaTiO}_3$  ceramic under high pressure, *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 242901, 2008.

[26] Zhu, J.L.; Lin, S.; Feng, S.M.; Li, F.Y.; Wang, L.J. The effects of high pressure on the ferroelectric properties of nano- $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 121, p. 162005, 2008.

[27] Xiao, C.J.; Zhang, W.W.; Chi, Z.H.; Li, F.Y.; Feng, S.M.; Jin, C.Q.; Wang, X.H.; Li, L.T.; Chen, R.Z. Ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  nanoceramics prepared by a three-

step high-pressure sintering method, *physica status solidi (a)*, v. 204, p. 874-880, 2007.

[28] Chang-Jiang, X.; Zhen-Hua, C.; Feng-Ying, L.; Shao-Min, F.; Chang-Qing, J.; Xiao-Hui, W.; Long-Tu, L. Ferroelectric behaviour of 30 nm BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by high pressure assisted sintering, *The Chinese Physical Society*, v. 16, p. 3125-3128, 2007.

[29] Xiao, C.J.; Chi, Z.H.; Zhang, W.W.; Li, F.Y.; Feng, S.M.; Jin, C.Q.; Wang, X.H.; Deng, X.Y.; Li, L.T. The phase transitions and ferroelectric behaviour of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated by pressure assisted sintering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, p. 311-314, 2007.

[30] Mesquita, A.; Bernardi, M.I.B.; Mastelaro, V.R.; Lente, M.H.; Eiras, J.A.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H. Nanograined Ferroelectric Ceramics Prepared by High-Pressure Densification Technique, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, p. 1679-1683, 2009.

[31] Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Second Edition, New York, 1976.

[32] Guyonnet, J. *Ferroelectric Domain Walls*, Springer Theses, Switzerland, 2014.

[33] Holterman, J.; Groen, P. *An Introduction to Piezoelectric Materials and Applications*, Stichting Applied Piezo, 2013.

[34] Priya, S.; Nahm, S. *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer, New York, 2012.

[35] Eiras, J. A. *Sensores Teoria e aplicações – Materiais Piezoelétricos*, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física, UFSCAR.

- [36] Rödel, J.; Jo, W.; Seifert, K. T. P.; Anton, E.; Granzow, T. Damjanovic, D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, p. 1153–1177, 2009.
- [37] Auciello, O.; Krauss, A. R.; Im, J.; Schultz, J. A. Studies of multicomponent oxide films and layered heterostructure growth processes via in situ, time-of-flight ion scattering and direct recoil spectroscopy, *Annual Review of Materials Science*, v. 28, p. 375–396, 1998.
- [38] Boyle, T. J.; Buchheit, C. D.; Rodriguez, M. A.; Al-Shareef; H. N.; Hernandez, B. A.; Scott, B.; Ziller, J. W. Formation of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ : Part I. Synthesis and characterization of a novel “sol-gel” solution for production of ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films, *Journal of Materials Research*, v.11, p. 2274-2281, 1996.
- [39] Sugandha; Jha, A.K. Synthesis and characterization of nanocrystalline ferroelectric  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$  by conventional and microwave sintering: A comparative study, *Materials Research Bulletin*, v. 48, p.1553–1559, 2013.
- [40] Takeda, H.; Fujioka, C.; Aoyagi, R.; Okamura, S.; Shiosaki, T. Enhanced piezoelectric properties of off-stoichiometric strontium bismuth tantalite  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics, *Applied Physics A*, v. 81, p. 131-135, 2005.
- [41] Wu, Y.; Forbess, M.J.; Seraji, S.; Limmer, S.J.; Chou, T. P.; Cao, G. Impedance study of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.9}\text{V}_{0.1})\text{O}_9$  ferroelectrics, *Materials Science and Engineering: B*, v. 86, p. 70-78, 2001.
- [42] Senthil, V.; Badapanda, T.; Bose, A. C.; Panigrahi, S. Impedance and Electrical Modulus Study of Microwave-Sintered  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Ceramic, *ISRN Ceramics*, v. 2012, article ID 943734, 2012.

- [43] Chung-Hsin, L.; Yi-Chou, C. Sintering and Decomposition of Ferroelectric Layered Perovskites: Strontium Bismuth Tantalate Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2909-2915, 1999.
- [44] Lu, C.; Lee, J. Strontium Bismuth Tantalate Layered Ferroelectric Ceramics: Reaction Kinetics and Thermal Stability, *Ceramics International*, v. 24, p. 285-291, 1998.
- [45] Atsuki, T.; Soyama, N.; Yonezawa, T.; Ogi, K. Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 34, p. 5096, 1995.
- [46] Noda, M.; Matsumuro, Y.; Sugiyama, H.; Okuyama, M. A Fatigue-Tolerant Metal-Ferroelectric-Oxide-Semiconductor Structure with Large Memory Window Using Sr-deficient and Bi-excess  $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{O}_9$  Ferroelectric Films Prepared on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  at Low Temperature by Pulsed Laser Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 38, p. 2275, 1999.
- [47] Jha, A.K.; Sugandha. Structural and dielectric investigations of bismuth excess strontium bismuth, *Ferroelectrics*, v. 421, p. 1-8, 2011.
- [48] Thomas, P.; Sathapathy, L.N.; Dwarakanath, K.; Varma, K.B.R. Microwave synthesis and sintering characteristics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , *Bulletin of Materials Science*, v. 30, p. 567-570, 2007.
- [49] Rahaman, M.N. *Ceramic Processing and Sintering. Theory of solid-state and viscous sintering*, p. 374-444, 1995.
- [50] Thümmeler, F.; Oberacker, R. *An Introduction to Powder Metallurgy*, Michigan: The Institute of Materials, p. 332, 1993.
- [51] Mcmillan, P. F. High pressure synthesis of solids, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 4, p. 171-178, 1999.

- [52] Cho, K. H.; Seo, C. E.; Choi, Y. S.; Ko, Y. H.; Kim, K. J. Effect of pressure on electric generation of PZT(30/70) and PZT(52/48) ceramics near phase transition pressure, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 457–463, 2012.
- [53] Han, W.; Zhu, J.; Zhang, S.; Zhang, H.; Wang, X.; Wang, Q.; Gao, C.; Jin, C. Phase transitions in nanoparticles of BaTiO<sub>3</sub> as functions of temperature and pressure. *Journal of applied physics*, v. 113, p. 193513, 2013.
- [54] Liao, S. C., Mayo, W.E.; Pae, K.D. Theory of high pressure/low temperature sintering, *Acta Metallurgica*, v. 45, p. 4027-4040, 1997.
- [55] Gray, T. J.; Rase, D. E.; West, R. R.; Detwiler, D. P.; Lawrence, W. G; Jennings, T. J. *The defect solid state*, Interscience Publishers, New York, 1957.
- [56] Palanduz, A.C.; Smyth, D.M. Defect Chemistry of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Ferroelectric Fatigue Endurance, *Journal of Electroceramics*, v. 5, p. 21-30, 2000.
- [57] Wu, Y.; Forbess, M. J.; Seraji, S.; Limmer, S. J.; Chou, T. P.; Cao, G. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>1.8</sub>V<sub>0.2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 89, p. 5647, 2001.
- [58] Eremets, M.I. *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [59] Kumar, M. M.; Ye, Z.-G. Dielectric and electric properties of donor- and acceptor-doped ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, *Journal of Applied Physics*, v. 90, p. 934, 2001.
- [60] Wang, W.; Jia, D.; Zhou, Y.; Ye, F. Synthesis and characterization of nanosized SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> powder by a novel sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 2517-2524, 2002.
- [61] Lin, S.E.; Wei, W.C.J. Long-term degradation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 3081-3086, 2011.

- [62] Abrahams, I.; Krok, F.; Struzik, M.; Dygas, J.R. Defect structure and electrical conductivity in  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ , *Solid State Ionics*, v. 179, p. 1013-1017, 2008.
- [63] Leitner, J.; Jakes, V.; Sofer, Z.; Sedmidubsky, D.; Ruzicka, K.; Svoboda, P. Heat capacity, enthalpy and entropy of ternary bismuth tantalum oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 241-245, 2011.
- [64] Cho, J. A.; Park, S. E.; Song, T. K.; Kim, M. H.; Lee, H.S.; Kim, S. S. Dielectric and piezoelectric properties of nonstoichiometric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramics, *Journal of Electroceramics*, v. 13, p. 515-518, 2004.
- [65] Zanetti, S.M.; Santiago, E.I.; Bulhões, L.O.S.; Varela, J.A.; Leite, E.R.; Longo, E. Preparation and characterization of nanosized  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  powder by the combustion synthesis, *Materials Letters*, v. 57, p. 2812-2816, 2003.
- [66] Lin, S.H.; Swaetz, S.L.; Schulze, W.A.; Biggers, J.V. Fabrication of grain-oriented  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , *Journal of the American Ceramic Society*, v. 66, p. 881-884, 1983.
- [67] Watanabe, H.; Kimura, T.; Yamaguchi, T. Sintering of platelike bismuth titanate powder compacts with preferred orientation, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 139-147, 1991.
- [68] Namsar, O.; Pojprapai, S.; Watcharapasom, A.; Jiansirisomboon, S. Enhancement of fatigue endurance in ferroelectric PZT ceramic by the addition of bismuth layered SBT, *Journal of Applied Physics*, v. 116, p. 164105, 2014.
- [69] Nayak, P.; Pattanayak, R.; Mishra, A.; Anwar, S.; Sahoo, P.; Panigrahi, S. Structural, Electrical, and Optical Behaviour of Strontium Bismuth Titanate Ceramic, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 45, p. 2132-2141, 2014.

[70] Amorín, H.; Shvartsman, V. V.; Kholkin, A. L.; Costa, M.E.V. Ferroelectric and dielectric anisotropy in high-quality SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> single crystals, Applied Physics Letters, v. 85, p. 5667-5669, 2004.