

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE PÓS DE $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, PRODUÇÃO
DE CORPOS CERÂMICOS E SUA CARACTERIZAÇÃO QUANTO À
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS**

Felipe Fernandes de Oliveira

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE PÓS DE $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, PRODUÇÃO
DE CORPOS CERÂMICOS E SUA CARACTERIZAÇÃO QUANTO À
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS**

Felipe Fernandes de Oliveira

Bacharelado em Física

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2010

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL, PELOS ORIENTADORES E PELA BANCA EXAMINADORA DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Vânia Caldas de Sousa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antônio Eiras

Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauo Clarke

Prof^a Dr^a. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*Dedico essa dissertação ao mais novo membro
da família Fernandes de Oliveira, o pequeno Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Wilson e Eva, meus irmãos, João e Nandra, por sempre me apoiarem em todas as decisões que tomei, me ajudando a enfrentar a distância física por ter escolhido morar longe para alcançar um amadurecimento profissional e pessoal.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e Prof.^a Dr.^a Vânia Caldas de Sousa, por terem feito todo o possível para me transformar em um profissional melhor.

Aos colegas que fazem parte do laboratório de biomateriais (LABIOMAT) por me ajudarem com a parte experimental, além das amizades construídas.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS por toda a ajuda. Em especial, ao Msc. Antonio Takimi por sempre estar a disposição para esclarecer e ajudar no meu trabalho de alguma forma, a Msc. Silvana Da Dalt por operar o microscópio eletrônico de transmissão. Agradeço a galera do futebol pela atividade física, essencial para manter a mente e o corpo saudáveis. Agradeço muito a Msc. Cibele Melo Halmenschlager por realizar as micrografias de MEV e pela enorme paciência em me ajudar sempre, dando dicas e conselhos. A Paula Luciana Bezerra da Silva pelo carinho, por me deixar calmo nas horas que mais preciso.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) pela análise térmica e de espectroscopia no infravermelho. Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos e ao Instituto de Cerâmica e Vidros (ICV) do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC)-Madrid.

Ao Centro de Microscopia eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a própria Universidade pelo apoio e investimento durante esse período.

A Mamoré Mineração e Metalurgia pela matéria prima fornecida, do qual foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4. REVISÃO DA LITERATURA	7
4.1 PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS	7
4.1.1 CAPACITÂNCIA	8
4.2 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS	11
4.3 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	13
4.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE $\text{SRBi}_2\text{TA}_2\text{O}_9$	15
4.4 MÉTODOS PARA A OBTENÇÃO DE PÓS FERROELÉTRICOS	21
4.4.1 REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	21
4.4.2 MÉTODO DOS CITRATOS	21
4.4.3 EMULSÃO COLOIDAL	22
4.4.4 CO-PRECIPITAÇÃO	23
4.4.5 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	23
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
5.1 MATERIAIS	27
5.2 MÉTODOS	28
5.2.1 SÍNTESE DO PÓ	28
5.2.1.1 SÍNTESE PRELIMINAR DO $\text{SRBi}_2\text{TA}_2\text{O}_9$ UTILIZANDO ÓXIDO DE TÂNTALO (ROTA 1)	30
5.2.1.2 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE COMBUSTÍVEL E TEMPERATURA DE SÍNTESE (ROTA 2)	30
5.2.1.3 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DO $\text{SRBi}_2\text{TA}_2\text{O}_9$ UTILIZANDO PENTACLORETO DE TÂNTALO (ROTA 3)	31
5.2.2 CONFORMAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	32
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ	33
5.3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	33
5.3.2 ÁREA SUPERFICIAL	33
5.3.3 ANÁLISE TÉRMICA	34
5.3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	34
5.3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	34
5.3.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	34

5.3.7 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS	35
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS	35
5.4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	35
5.4.2 MICROESTRUTURA	36
5.4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E FERROELÉTRICA	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1 PARÂMETROS DE SÍNTESE	38
6.1.1 SÍNTESE PRELIMINAR DO $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ UTILIZANDO ÓXIDO DE TÂNTALO	38
6.1.2 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE COMBUSTÍVEL E TEMPERATURA DE SÍNTESE (ROTA 2)	40
6.2 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DO $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	42
6.2.1 PÓ COMO-SINTETIZADO	42
6.2.3 MORFOLOGIA DO PÓ	48
6.2.4 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA DO PÓ	52
6.3 QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS	54
6.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CORPOS CERÂMICOS	55
6.3.2 ANÁLISE DE MICROESTRUTURA	56
6.3.2.1 ANÁLISE DE IMAGEM E FASES PRESENTES	56
6.3.2.2 ANÁLISE QUÍMICA POR EDS	61
6.3.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS	64
7. CONCLUSÃO	76
8. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	77
9. REFERÊNCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - CÉLULA UNITÁRIA DE UM COMPOSTO DO TIPO ABO_3 (EX: $PbTiO_3$) [2].	2
FIGURA 4.1 - CURVA TÍPICA DE HISTERESE FERROELÉTRICA [6].	7
FIGURA 4.2 - (A) CAPACITOR SEM DIELÉTRICO, (B) CAPACITOR COM DIELÉTRICO [3].	8
FIGURA 4.3 - CONTORNOS DE GRÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO SUBMETIDO À AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO [3].	10
FIGURA 4.4 - COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA [3].	11
FIGURA 4.5 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES (MATERIAIS CERÂMICOS FERROELÉTRICOS) [].	13
FIGURA 4.6 - DIAGRAMA DE NYQUIST, OS VALORES APRESENTADOS NO DIAGRAMA SÃO ORDENS DE GRANDEZA DA FREQUÊNCIA (Hz) [13].	14
FIGURA 4.7 - ESTRUTURA DO TIPO AURIVILLIUS $ABi_2M_2O_9$ (A= SR, BA, CA; M= TA, NB) [7].	16
FIGURA 4.8 - EVOLUÇÃO TEMPORAL NA FORMAÇÃO DOS GASES HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO NO PROCESSO DE FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO UV [16].	17
FIGURA 4.9 - DENSIDADE DO $SRBi_2TA_2O_9$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE QUEIMA [17].	18
FIGURA 4.10 - ANÁLISE TÉRMICA DO $SRBi_2TA_2O_9$ DEVIDO AO AUMENTO DE SUA ESTABILIDADE TÉRMICA E TAMANHO DE GRÃO: (A) RETRAÇÃO LINEAR (B) DERIVADA DA RETRAÇÃO LINEAR [17].	19
FIGURA 4.11 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS QUEIMADAS EM $1100^\circ C$: (A) SEM ADIÇÃO DE Bi_2O_3 ; (B) ADIÇÃO 1 MOL; (C) ADIÇÃO 2 MOL; (D) ADIÇÃO 4 MOL [17].	20
FIGURA 4.12 - MECANISMO PARA COMPLEXAR UM ÍON METÁLICO, FORMANDO UMA RESINA [18].	22
FIGURA 4.13 - ESTRUTURAS MORFOLÓGICAS POSSÍVEIS INFLUENCIADAS POR PARÂMETROS COMO TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE [19].	23
FIGURA 4.14 - MEV DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS COM COMBUSTÍVEL CH: BAO_2 (1A), $BA(NO_3)_2$ (2B), $BA(CH_3COO)_2$ (3C) [28].	25

FIGURA 4.15 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS COMO-SINTETIZADAS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COMBUSTÍVEL (URÉIA): (A) – POBRE EM 50%, (B) – ESTEQUIOMÉTRICO, (C) – RICO EM 200% E (D) – RICO EM 300% [24].	26
FIGURA 4.16 - CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ') DA AMOSTRA E FATOR DE PERDA DIELÉTRICA ($TAN\delta$) DA AMOSTRA COM MAIOR EXCESSO EM URÉIA APÓS CONFORMAÇÃO E SINTERIZAÇÃO (DENSIDADE RELATIVA = 70,7%) [24].	26
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO NESTE TRABALHO.	27
FIGURA 5.2 - AMOSTRA QUEIMADA A 1000°C POR 2H ANTES E APÓS A DEPOSIÇÃO DE TINTA PRATA PARA AS MEDIÇÕES ELÉTRICAS.	36
FIGURA 5.3 - CIRCUITO ELÉTRICO PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE HISTERESE FERROELÉTRICA.	37
FIGURA 6.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES A TEMPERATURA DE 400°C DAS FORMULAÇÕES SBT-50400, SBT400, SBT+50400 E SBT+100400.	39
FIGURA 6.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES A TEMPERATURA DE 400°C DA FORMULAÇÃO SBT400: COMO-SINTETIZADO, TRATADO TERMICAMENTE A 800°C E A 1100°C.	39
FIGURA 6.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES A TEMPERATURA DE 400°C DAS FORMULAÇÕES S400, S+300400 E S+500400.	40
FIGURA 6.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES A TEMPERATURA DE 600°C DAS FORMULAÇÕES S600, S+300600 E S+500600.	41
FIGURA 6.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DAS FORMULAÇÕES S650, S+300650 E S+500650.	42
FIGURA 6.6 - CURVAS DE TRANSMITÂNCIA NO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS COMO-SINTETIZADOS A PARTIR DAS FORMULAÇÕES SBTCL650, SBTCL+300650 E SBTCL+500650.	43
FIGURA 6.7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRODUTOS DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DAS FORMULAÇÕES SBTCL650, SBTCL+300650 E SBTCL+500650.	44
FIGURA 6.8 - ANÁLISE TÉRMICA DOS PRODUTOS DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DAS FORMULAÇÕES SBTCL650, SBTCL+300650 E SBTCL+500650.	45

FIGURA 6.9 - DERIVADA DA ATG DOS PRODUTOS DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DAS FORMULAÇÕES SBTCL650, SBTCL+300650 E SBTCL+500650.	45
FIGURA 6.10 - CURVAS DE TRANSMITÂNCIA NO INFRAVERMELHO DO PRODUTO DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DA FORMULAÇÃO SBTCL+500650: COMO-SINTETIZADO, TRATADO TERMICAMENTE A 650°C, 750°C E 800°C.....	46
FIGURA 6.11 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PRODUTO DA SÍNTESE A TEMPERATURA DE 650°C DA FORMULAÇÃO SBTCL+500650: COMO-SINTETIZADO, TRATADO TERMICAMENTE A 650°C, 750°C E 800°C.....	47
FIGURA 6.12 - MICROSCOPIA POR MEV DA AMOSTRA COMO-SINTETIZADA SBTCL+500650 COM AMPLIAÇÃO X2000 E 20kV.	49
FIGURA 6.13 - MICROSCOPIA POR MEV DA AMOSTRA COMO-SINTETIZADA SBTCL+500650 COM AMPLIAÇÃO X25000 E 20kV.	50
FIGURA 6.14 - IMAGENS OBTIDAS POR MET DA AMOSTRA SBTCL+500650 TRATADA TERMICAMENTE A 800°C.	51
FIGURA 6.15 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO VERIFICADO EM IMAGENS DE MET.	52
FIGURA 6.16 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA OS PRODUTOS DAS SÍNTESES DAS FORMULAÇÕES: (A) SBTCL650, (B) SBTCL+300650 E (C) SBTCL+500650, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	53
FIGURA 6.17 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA OS PÓS SBTCL650 (A), SBTCL+300650 (B) E SBTCL+500650 (C) APÓS CALCINAÇÃO A 800°C, E AS CURVAS DOS CIRCUITOS EQUIVALENTES (D).	54
FIGURA 6.18 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PÓS TRATADOS TERMICAMENTE A 800°C: (A) SBTCL+500650 E (B) SBTCL+500650R4.....	55
FIGURA 6.19 - AMOSTRA SBTCL+500650 COM QUEIMA A 1000°C POR 2H: (A) MEV COM AMPLIAÇÃO DE X10000 E 20kV E (B) DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	57
FIGURA 6.20 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CORPOS CERÂMICOS OBTIDOS COM O PÓ SBTCL+500650 POR QUEIMA A 1200°C. (A) PATAMAR DE 2H (AMPLIAÇÃO X10000 E 15kV); (B) PATAMAR DE 4H (AMPLIAÇÃO X10000 E 20kV) E (C) DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS MESMOS CORPOS CERÂMICOS.....	58

FIGURA 6.21 - CORPO CERÂMICO PRODUZIDO COM O PÓ SBTCL+500650R4, QUEIMADO A 1200°C POR 2H: (A) MICROGRAFIA POR MEV (AMPLIAÇÃO X10000 E 15kV) E (B) ANÁLISE DE FASES CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	59
FIGURA 6.22 - CORPO CERÂMICO PRODUZIDO COM O PÓ SBTCL+500650R4, QUEIMADO A 1300°C POR 2H: (A) MICROGRAFIA POR MEV (AMPLIAÇÃO X10000 E 15kV) E (B) ANÁLISE DE FASES CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	60
FIGURA 6.23 - MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA SBTCL+500650 COM QUEIMA A 1200°C POR 2H COM AMPLITUDE X10000 E 20kV, ONDE SÃO IDENTIFICADAS AS REGIÕES DE CONTORNO DE GRÃO E GRÃO, PONTOS 1 E 2 RESPECTIVAMENTE E INDICADOS AS RESPECTIVAS ANÁLISES ELEMENTARES POR EDS.....	62
FIGURA 6.24 - MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA SBTCL+500650R4 COM QUEIMA A 1200°C POR 2H COM AMPLITUDE X10000 E 20kV, ONDE SÃO IDENTIFICADAS AS REGIÕES DE CONTORNO DE GRÃO E GRÃO, PONTOS 1 E 2 RESPECTIVAMENTE E INDICADOS AS RESPECTIVAS ANÁLISES ELEMENTARES POR EDS.....	63
FIGURA 6.25 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A AMOSTRA SBTCL+500650 COM QUEIMA A 1000°C POR 2H EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE MEDIDA.	64
FIGURA 6.26 - DIAGRAMA DE NYQUIST EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A AMOSTRA SBTCL+500650 COM QUEIMA A 1200°C POR 2H (A E B) E 4H (C E D).	66
FIGURA 6.27 - CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ') EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA, PARA OS CORPOS CERÂMICOS: SBTCL+500650 - (A) 1000°C POR 2H, (B) 1200°C POR 2H E (C) 1200°C POR 4H; SBTCL+500650R4 - (D) 1200°C POR 2H E (E) 1300°C POR 2H.	67
FIGURA 6.28 - PARTE REAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (σ) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA, PARA AS AMOSTRAS: SBTCL+500650 - (A) 1000°C POR 2H, (B) 1200°C POR 2H E (C) 1200°C POR 4H; SBTCL+500650R4 - (D) 1200°C POR 2H E (E) 1300°C POR 2H.....	68
FIGURA 6.29 - CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ'') E FATOR DE DISSIPAÇÃO ($\tan\delta$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA AS AMOSTRAS: SBTCL+500650 - (A) 1000°C POR 2H, (B) 1200°C POR 2H E (C) 1200°C POR 4H; SBTCL+500650R4 - (D) 1200°C POR 2H, (E) 1300°C POR 2H.....	70

FIGURA 6.30 - CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA DOS CORPOS CERÂMICOS PRODUZIDOS COM O PÓ SBTCL+500650 QUEIMADOS À: 1000°C POR 2H (DR=50%), 1200°C POR 2H (DR=71%) E 1200°C POR 4H (DR=83%).....	71
FIGURA 6.31 - CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA DOS CORPOS CERÂMICOS PRODUZIDOS COM O PÓ SBTCL+500650R4 QUEIMADOS À: 1200°C POR 2H (DR=75%) E 1300°C POR 2H (DR=92%).....	72
FIGURA 6.32 - CURVA DE ARRHENIUS PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS QUEIMADAS.....	73
FIGURA 6.33 - CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA EM DIFERENTES FREQUÊNCIAS DO CORPO CERÂMICOS PRODUZIDO COM O PÓ SBTCL+500650R4, QUEIMADO A 1300°C POR 2H: (A) 1 HZ, (B) 100 MHz E (C) 10 MHz.	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - CRONOLOGIA DOS EVENTOS MAIS RECENTES NO DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS CERÂMICOS FERROELÉTRICOS.	12
TABELA 4.2 - EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA OS CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELETRICAS.....	15
TABELA 5.1 - IDENTIFICAÇÃO DAS ROTAS DE INVESTIGAÇÃO ADOTADAS PARA A SÍNTESE E RESPECTIVAS TEMPERATURAS PRATICADAS.	29
TABELA 5.2 - IDENTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO ÓXIDO DE TÂNTALO, NITRATO DE ESTRÔNCIO, NITRATO DE BISMUTO PENTAHIDRATADO E URÉIA EM TEMPERATURA DE 400°C, VARIANDO-SE A PROPORÇÃO DE COMBUSTÍVEL.	30
TABELA 5.3 - IDENTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO NITRATO DE ESTRÔNCIO E URÉIA EM DIFERENTES TEMPERATURAS, VARIANDO A PROPORÇÃO DE COMBUSTÍVEL.	31
TABELA 5.4 - IDENTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO PENTACLORETO DE TÂNTALO, NITRATO DE ESTRÔNCIO, NITRATO DE BISMUTO PENTAHIDRATADO E URÉIA EM TEMPERATURA DE 650°C, VARIANDO A PROPORÇÃO DE COMBUSTÍVEL.	32
TABELA 6.1 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS PÓS OBTIDOS COMO-SINTETIZADOS A 400°C.	40
TABELA 6.2 - VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS PÓS OBTIDOS.	48
TABELA 6.3 - COMPARAÇÃO ENTRE O DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS OBTIDO NESTE TRABALHO PARA A AMOSTRA COM O DIÂMETRO OBTIDO POR OUTROS AUTORES USANDO OUTROS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DESTA MESMA FASE.	48
TABELA 6.4 - COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS DO TAMANHO DE CRISTALITO.	52
TABELA 6.5 - POROSIDADE APARENTE (PA), ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA), DENSIDADE APARENTE (DA) E DENSIDADE RELATIVA (DR) DOS CORPOS CERÂMICOS QUEIMADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PATAMARES.	56
TABELA 6.6 - TAMANHOS MÉDIOS DE GRÃO ESTIMADOS PELO SOFTWARE IMAGE TOOL 3.0 A PARTIR DAS MICROGRAFIAS POR MEV DOS CORPOS CERÂMICOS PRODUZIDOS COM OS PÓS SBTCL+500650 E SBTCL+500650R4, EM FUNÇÃO DAS TEMPERATURAS E PATAMARES DE QUEIMA.	60

TABELA 6.7 - CONCENTRAÇÃO NOMINAL DOS ELEMENTOS MEDIDOS NO EDS DA AMOSTRA SBTCL+500650 COM QUEIMA A 1200°C POR 2H.....	61
TABELA 6.8 - CONCENTRAÇÃO NOMINAL DOS ELEMENTOS MEDIDOS NO EDS DA AMOSTRA SBTCL+500650R4 COM QUEIMA A 1200°C POR 2H.....	64
TABELA 6.9 - VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DAS AMOSTRAS SBTCL+500650 E SBTCL+500650R4 APÓS A QUEIMA.	74

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SCS – Síntese por combustão em solução

ATG – Análise Termogravimétrica

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

BET – Área superficial específica

DRX – Difração de raios X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

E_c – Campo coercitivo

P_r – Polarização remanescente

T_c – Temperatura de curie

P_s – Polarização de saturação

C – Capacitância

P – Polarização

ϵ' – Constante dielétrica

SBT-50400 – pó da rota 1 como-sintetizado pobre em 50% de uréia

SBT400 – pó da rota 1 como-sintetizado estequiométrico em uréia

SBT+50400 – pó da rota 1 como-sintetizado rico em 50% de uréia

SBT+100400 – pó da rota 1 como-sintetizado rico em 100% de uréia

S400 – reação a 400°C, pó como-sintetizado estequiométrico em uréia

S+300400 – reação a 400°C, pó como-sintetizado rico com 300% em uréia

S+500400 – reação a 400°C, pó como-sintetizado rico com 500% em uréia

S600 – reação a 600°C, pó como-sintetizado estequiométrico em uréia

S+300600 – reação a 600°C, pó como-sintetizado rico com 300% em uréia

S+500600 – reação a 600°C, pó como-sintetizado rico com 500% em uréia

S650 – reação a 650°C, pó como-sintetizado estequiométrico em uréia

S+300650 – reação a 650°C, pó como-sintetizado rico com 300% em uréia

S+500650 – reação a 650°C, pó como-sintetizado rico com 500% em uréia

SBTCI650 – reação a 650°C, pó como-sintetizado estequiométrico em uréia

SBTCI+300650 – pó como-sintetizado rico com 300% em uréia

SBTCI+500650 – pó como-sintetizado rico com 500% em uréia

PA – porosidade aparente

AA – absorção de água

DA – densidade aparente

DR – densidade relativa

S – área superficial específica.

RESUMO

Esta dissertação de mestrado investigou a técnica de síntese por combustão em solução (SCS) para obtenção do pó ferroelétrico tantalato de bismuto e estrôncio ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) nanoestruturado. Para isso foram utilizados como precursores dos cátions, o nitrato de estrôncio, nitrato de bismuto pentahidratado, óxido de tântalo e pentacloreto de tântalo. A uréia foi empregada como agente redutor (combustível). As reações foram realizadas em forno elétrico do tipo mufla. Foram variados a proporção molar de combustível, temperatura do forno e os precursores do tântalo. O pó com a fase ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foi conformado por prensagem uniaxial em pastilhas com 1mm de espessura e 10mm de diâmetro. Posteriormente, foram sinterizados em temperaturas de 1000°C, 1200°C e 1300°C para estudo de microestrutura e de propriedades elétricas.

A caracterização dos pós foi realizada pelas técnicas de análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial específica (BET), análise cristalográfica por difração de raios X (DRX). A morfologia do pó foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas quanto a sua microestrutura por MEV e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), propriedades físicas usando o Princípio de Arquimedes e espectroscopia de impedância (EI).

O pó apresentou a fase $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ após tratamento térmico a 800°C por 2h, usando o pentacloreto de tântalo e excesso de combustível, apresentando tamanho médio de cristalito igual a 38 nm, área superficial específica de 8,8 m²/g. No processo de sinterização do material conformado rico em 4 % de bismuto, verifica-se uma densidade relativa de 92% quando sinterizado a temperatura de 1300°C por 2h. O material apresentou curva de histerese típica de materiais ferroelétricos. As características ferroelétricas de campo coercitivo ($2E_c$), e polarização remanescente ($2P_r$) dessa amostra, foram de 12 kV/cm e 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente, resultados abaixo do observado para o mesmo material obtido pelo método convencional de mistura de óxidos.

ABSTRACT

The present study has investigated a combustion synthesis (CS) to obtain nanostructured powder of strontium bismuth tantalate ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$). Strontium nitrate, bismuth nitrate pentahydrate, tantalum pentachloride and tantalum pentoxide were used as inorganic precursors and urea was used as fuel. The reactions were performed in an electric muffle furnace. The molar proportion of fuel, synthesis temperature and precursors of tantalum were varied. The powder with ferroelectric phase $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ was conformed by uniaxial pressure in pellets with 1 mm thickness and 10 mm diameter. Afterwards, the pellets were sintered at temperatures of 1000°C, 1200°C and 1300°C to study their microstructural and electric properties. Powder characterization was performed with techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area (BET) and crystallographic analysis for X-ray diffraction (XRD). The morphology of the powder was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The microstructure of the sintered samples was studied using SEM, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and impedance spectroscopy (IS). Furthermore, physical properties such as water absorption, density, porosity were evaluated by Archimedes method. The powder showed Aurivillius phase after calcination at 800°C for 2h, the average crystallite size was 38 nm and specific surface area 8,8 m²/g. The sinterization process of the specimen rich in bismuth (4%) indicated a relative density of 92% when sintered at 1300°C for 2h. Its ferroelectric characteristics of coercive field ($2E_c$) and remanent polarization ($2P_r$) were determined in 12 kV/cm and 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais cerâmicos nos últimos anos apresentou um grande avanço graças ao papel da indústria, principalmente no que diz respeito ao campo da cerâmica tradicional. Os aspectos de processamento de materiais, buscando a simplificação e diminuição de custos são a força motriz para tal progresso. Por outro lado, a necessidade por dispositivos eletrônicos e materiais com propriedades melhoradas cresce a cada dia.

Atualmente, no Brasil, a indústria de cerâmicas avançadas utiliza ainda métodos convencionais de processamento como, por exemplo, o processamento via reação do estado sólido, onde basicamente reagentes são misturados e tratados termicamente para a obtenção das fases desejáveis. A grande desvantagem da técnica é a utilização de altas temperaturas, o que acarreta em maiores custos. Porém, a técnica é de fácil aplicação, não requerendo elevada sofisticação.

Os procedimentos adotados na síntese de pós cerâmicos costumam apresentar baixo rendimento o que dificulta a produção em larga escala, porém técnicas sofisticadas possibilitam a obtenção de pós com propriedades otimizadas, sendo muitas delas obtidas quando os produtos apresentam uma estruturação em escala nanométrica.

A síntese por combustão se apresenta como boa candidata para ser absorvido pelo setor industrial, possuindo características como baixo custo dos reagentes, e possibilitando a obtenção de pós nanoestruturados com elevada área superficial e boa homogeneidade química.

Na cerâmica avançada, os materiais ferroelétricos empregados em dispositivos eletrônicos representam uma área em que o desenvolvimento de novas técnicas de processamento e de novos materiais pode aumentar seu desempenho e ampliar sua utilização. Os materiais ferroelétricos são detentores de uma ampla gama de funções, incluindo polarização espontânea, piezoelectricidade, piroelectricidade, propriedades óticas não-lineares e propriedades dielétricas. Essas características são fundamentais para a aplicação em dispositivos eletrônicos, como sensores, microatuadores, filtros de microonda, detectores de infravermelho e mais recentemente em memórias não voláteis [1].

Essas aplicações exigem muitas vezes propriedades elevadas em constante dielétrica e resistência à fadiga ferroelétrica (grande número de ciclos de histerese) que os tornam capazes de integrar circuitos de memória ferroelétrica de acesso aleatório (*Ferroelectric Random-Access Memory* - FeRAM).

O fenômeno da ferroeletricidade foi notado primeiramente em 1921 com a obtenção de um monocristal de *Rochelle salt*. Alguns anos mais tarde, foi obtida uma cerâmica policristalina de titanato de bário (BaTiO_3) e, posteriormente, a síntese de diversos novos materiais com propriedades ferroelétricas. Esses materiais apresentaram características tais que foram empregados em aplicações como capacitores de alta permissividade dielétrica, transdutores, filtros de comunicação, PTCs (*Positive Temperature Coefficient*), entre outros [2, 3].

A característica exigida para que o material apresente ferroeletricidade é conhecida como polarização espontânea, que é a assimetria eletrônica devido ao deslocamento dos íons de suas respectivas posições dentro da estrutura, formando um momento de dipolo na célula unitária. A estrutura do tipo perovskita (Figura 1.1) é a mais comum na exemplificação dos materiais ferroelétricos.

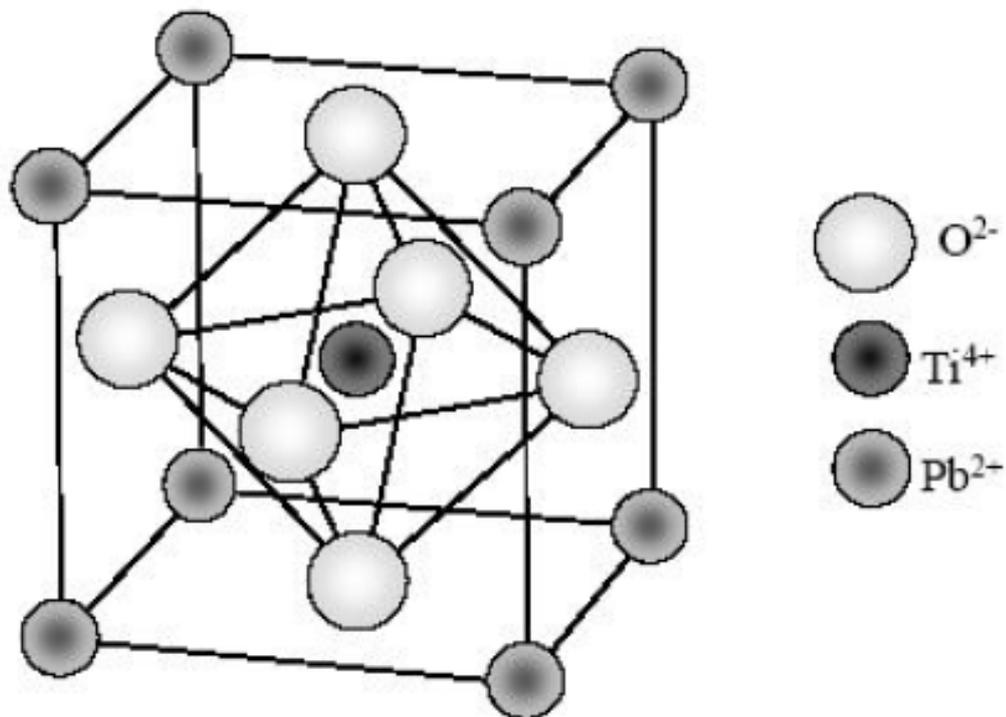


Figura 1.1 - Célula unitária de um composto do tipo ABO_3 (ex: PbTiO_3) [2].

A grande diversidade de dispositivos eletrônicos atualmente empregados se deve ao desenvolvimento de capacitores, semicondutores, supercondutores dentre outros com propriedades avançadas. Os materiais cerâmicos ferroelétricos apresentam ligações iônicas e ou covalentes, permitindo assim alta estabilidade química destes compostos. Tais materiais são subdivididos com relação à estrutura da célula unitária, sendo algumas delas: tungstênio-bronze, perovskita e aurivillius [4].

O emprego destes materiais como capacitores requer alta constante dielétrica (ϵ'). Os compostos promissores são os materiais com estrutura aurivillius, podendo ser empregados em dispositivos FeRAM. Os dispositivos à base de chumbo apresentam boas propriedades para serem aplicados como tal.

Atualmente, um composto amplamente empregado é à base de titanato zirconato de chumbo (PZT). Porém, sua utilização acarreta geração de resíduos tóxicos que poluem o meio ambiente e são extremamente agressivos à saúde humana. A União Européia está planejando restringir a utilização de substâncias nocivas à saúde humana, tal como o chumbo e outros metais pesados [5].

A necessidade por composições ferroelétricas livres de chumbo abre uma nova perspectiva em pesquisas com ferroelétricos, buscando obter propriedades similares e ou melhores do que as apresentadas atualmente por compostos como o PZT.

Entre as perovskitas (ABO_3), existem compostos livres de chumbo como os titanatos, niobatos e tantalatos (ex: $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$) onde a incorporação e ou alteração da concentração dos elementos no sítio A altera as propriedades piezoelétricas e ferroelétricas, porém em geral apresentam baixa Temperatura de Curie (T_c).

Estruturas alternativas como o tungstênio-bronze ($A_xB_2O_6$) são bons candidatos, alguns exemplos como $BaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$, $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ têm aplicações como sensores e aplicações eletro-ópticas.

A família de compostos com camadas de bismuto, conhecida como aurivillius se apresenta como ótima alternativa não somente pela não utilização do chumbo, mas por ter propriedades superiores ao PZT em relação à retenção de polarização, podendo este substituí-lo em dispositivos FeRAM. Outras potencialidades destes materiais são como dielétricos, piezoelétricos e piroelétricos [7]. Essa classe de

óxidos será mais bem discutida posteriormente, detalhando outras aplicações na área de energia.

O tantalato de bismuto estrôncio (SBT) apresenta vantagens em relação ao PZT, como elevada resistência à fadiga (10^{12} ciclos), rapidez de gravação de dados e de leitura. Além disso, consiste na substituição de compostos a base de chumbo por materiais menos nocivos à saúde humana.

No entanto, para a obtenção de propriedades de interesse em pós sintetizados e em corpos cerâmicos a partir desses pós é necessário conhecer a relação dessas propriedades com os parâmetros processuais praticados na síntese e sua relação com os fenômenos atuantes no sistema. É nesse contexto que se insere o presente trabalho, aplicado ao processo de síntese por combustão de SBT, como material ferroelétrico com potencial para ser empregado em FeRAM. Inclui-se aí a preparação de corpos cerâmicos e a associação de propriedades ferroelétricas com características microestruturais dos corpos cerâmicos obtidos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a síntese por combustão do pó cerâmico $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, correlacionando parâmetros de síntese com características microestruturais e propriedades elétricas, tanto do pó como na forma de corpos cerâmicos queimados.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- obtenção do pó $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, utilizando síntese por combustão e caracterização dos parâmetros de síntese;
- caracterização de propriedades elétricas dos pós;
- conformação dos respectivos pós por prensagem uniaxial e posterior queima;
- avaliação das características microestruturais;
- caracterização de propriedades elétricas e ferroelétricas de corpos cerâmicos queimados.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação dos resultados obtidos neste trabalho deve considerar as seguintes limitações experimentais do trabalho investigativo:

-Os parâmetros do processo de síntese por combustão para a obtenção de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características dos reagentes e suas quantidades podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

-Durante a síntese por combustão em solução em forno elétrico tipo mufla não foi realizado o controle da atmosfera da reação nem do fluxo de gases durante a ignição da reação de síntese;

-O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método.

-A volatilização do bismuto em temperaturas mais elevadas impediu um maior controle da estequiometria do composto ferroelétrico sinterizado.

4. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura neste trabalho apresenta o fenômeno da ferroeletricidade e os principais materiais cerâmicos que o possuem, buscando também associar as características estruturais dos compostos e com as suas propriedades obtidas. Um panorama da técnica de síntese por combustão voltada para a obtenção de óxidos ferroelétricos também faz parte desta revisão.

4.1 PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS

As características ferroelétricas mais importantes para aplicações tecnológicas de cerâmicas ferroelétricas são: curva de histerese ferroelétrica, constante dielétrica (ϵ'), Temperatura de Curie (T_c), a influência da temperatura e possíveis transformações de fase. A Figura 4.1 apresenta uma curva de histerese típica de materiais detentores de uma polarização espontânea, onde P_s é a polarização de saturação, P_r é polarização remanescente e E_c é o campo coercitivo [6].

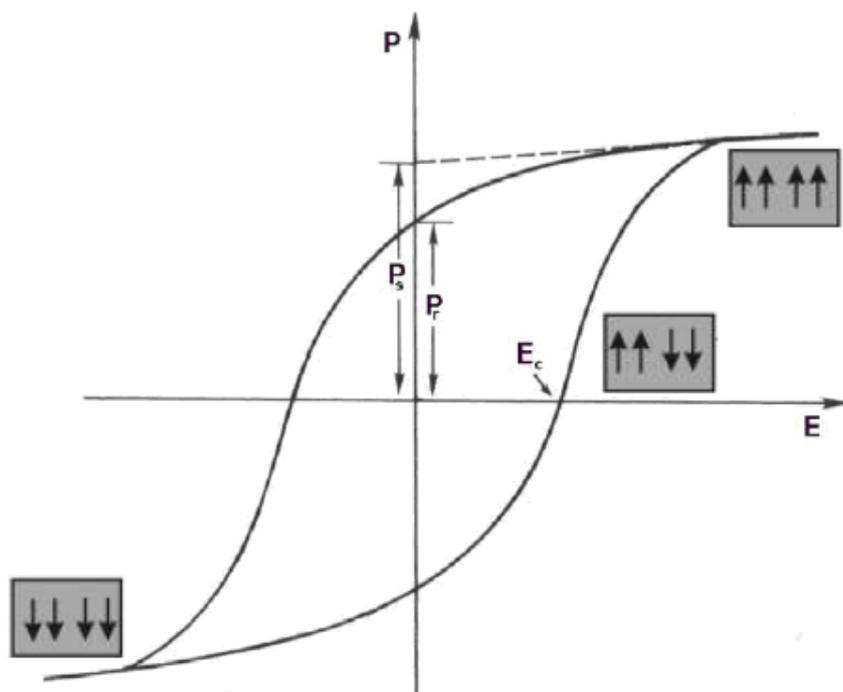


Figura 4.1 - Curva típica de histerese ferroelétrica [6].

Os materiais com estrutura da perovskita vêm sendo aplicados a indústria eletrônica em capacitores de circuitos integrados, atualmente o PZT apresenta as melhores propriedades requeridas para tais aplicações. O desenvolvimento de memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAM) disponibiliza um novo campo de estudos na área de materiais ferroelétricos [3, 7]. As propriedades desejáveis para tal aplicação são: P_r elevado e E_c baixo.

4.1.1 Capacitância

Os capacitores são materiais armazenadores de energia utilizados nos mais variados equipamentos eletrônicos, podendo servir como filtro de determinadas frequências em um circuito eletrônico de corrente alternada, estabilizadores na oscilação do transiente de voltagem, descarga de energia armazenada no circuito, entre outros [2, 3]. O caso mais simples de um capacitor, mostrado na Figura 4.2a, é o de duas placas paralelas se carregam devido à aplicação de um campo elétrico externo. A utilização de materiais dielétricos possibilita um aumento na capacitância resultante. Tais propriedades estão associadas ao fenômeno da polarização do material dielétrico inserido entre as placas [3], como mostra a Figura 4.2b.

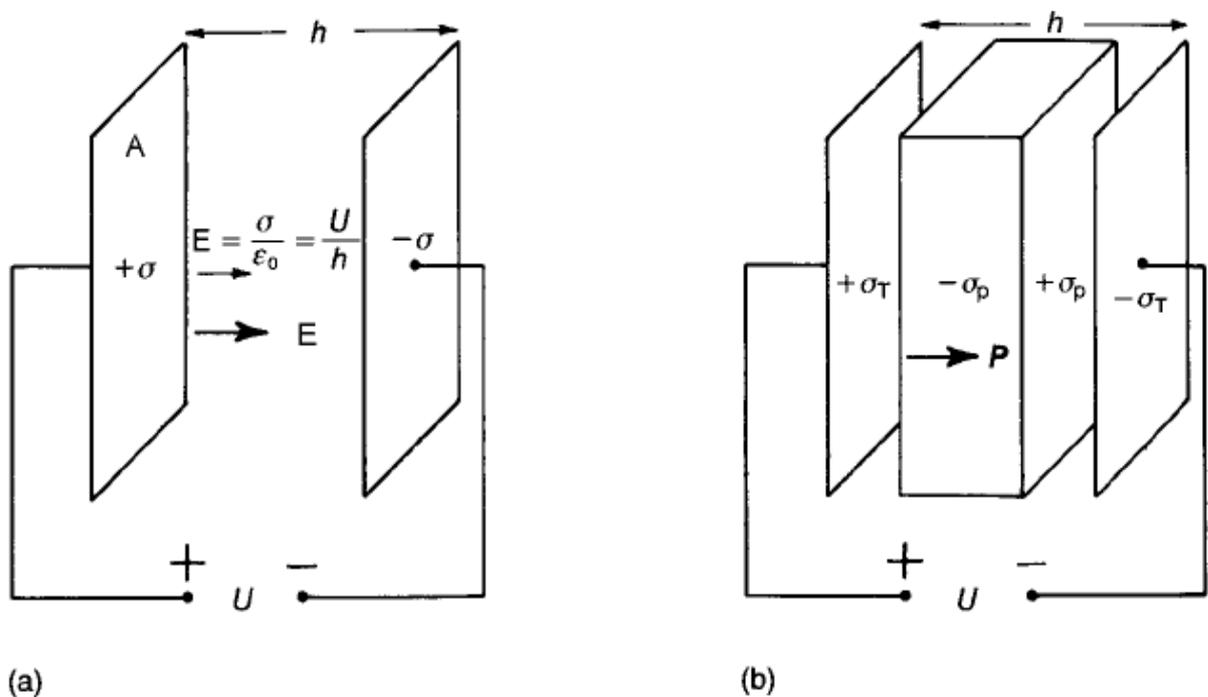


Figura 4.2 - (a) Capacitor sem dielétrico, (b) Capacitor com dielétrico [3].

A energia armazenada entre as placas é compreendida na forma de capacitância que é definida como sendo proporcional a área da placa (A) do capacitor e inversamente proporcional à distância entre as placas (h) (Equação 4.1), onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo. A suscetibilidade elétrica (χ_e) é o grau de facilidade que um material tem para se polarizar. Logo, quanto maior for a polarização de um dielétrico, maior será sua capacidade de armazenamento de energia elétrica.

$$C = (1 + \chi_e) \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{h} \quad \text{Equação 4.1}$$

Existem mecanismos de polarização em um material dielétrico (atômica, iônica, dipolos elétricos e polarização espacial). O campo elétrico entre as placas é proporcional à densidade de cargas presente na placa carregada (σ), quando inserido um dielétrico. A polarização gerada no material nada mais é do que uma densidade de momentos de dipolo (Equação 4.2).

$$P = \sigma_p = \frac{\delta p}{\delta V} \quad \text{Equação 4.2}$$

A polarização atômica ocorre em todos os materiais. Os elétrons se concentram no sentido da placa carregada positivamente enquanto o átomo é deslocado para o sentido da placa negativa, formando assim um dipolo fraco e uma contribuição para a polarização resultante [3].

A polarização iônica acontece em materiais iônicos devido ao pequeno deslocamento dos cátions e ânions em direções contrárias as suas respectivas cargas, formando assim um dipolo momentâneo enquanto o campo externo está aplicado sobre o dielétrico.

Existe também os materiais que apresentam uma polarização espontânea devido ao arranjo atômico favorecer à assimetria eletrônica, gerando um momento de dipolo elétrico. Os materiais ferroelétricos têm determinadas estruturas cristalinas que apresentam tal comportamento.

Além desses mecanismos intrínsecos discutidos, existe um mecanismo extrínseco de polarização conhecido como carga espacial, fenômeno esse devido aos defeitos de superfície, em contornos de grão ocorre o acúmulo de cargas que

cessam quando essa superfície fica saturada de cargas. A Figura 4.3 mostra esse tipo de mecanismo.

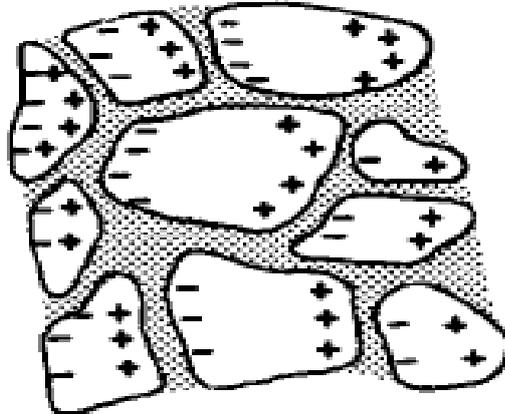


Figura 4.3 - Contornos de grão de um material cerâmico submetido à ação de um campo elétrico [3].

Os mecanismos explicados acima influem grandemente na resposta do material dielétrico, principalmente em circuitos de corrente alternada, onde a frequência com que a corrente alterna faz com que as placas mudem de sinal, invertendo o sentido de polarização. Em baixas frequências, todos os mecanismos de polarização participam da polarização resultante, porém à medida que se aumenta a frequência, determinados mecanismos começam a não acompanhar a rapidez de alternância da corrente, diminuindo assim a constante dielétrica, como mostra a Figura 4.4.

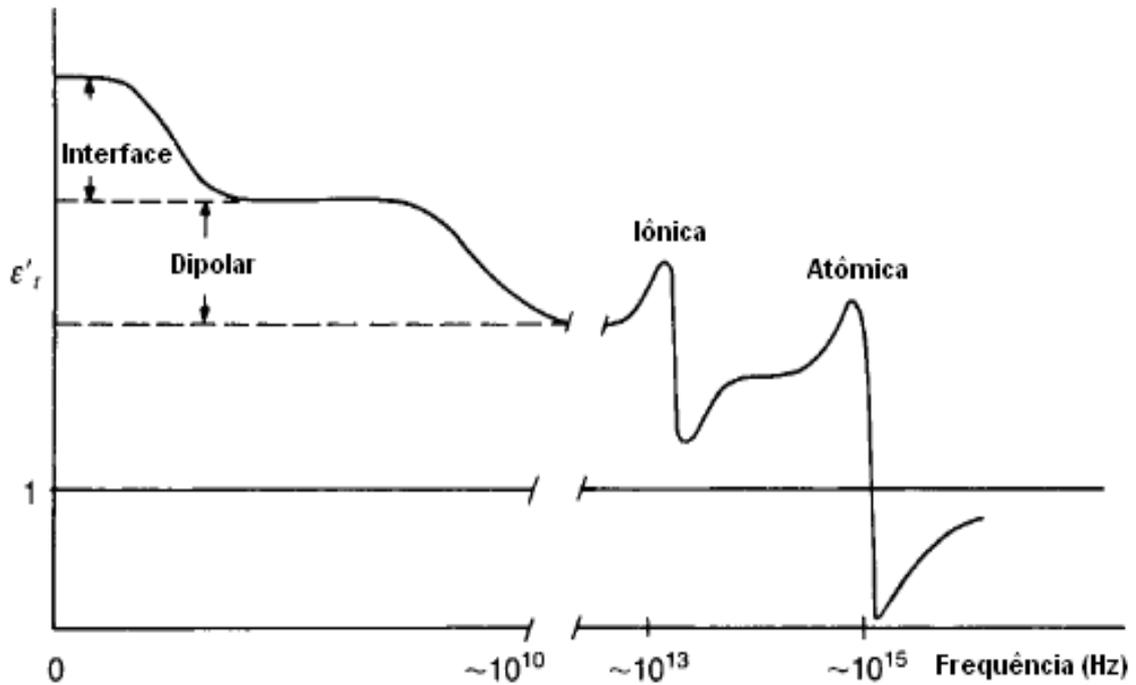


Figura 4.4 - Comportamento da constante dielétrica em função da frequência [3].

A rapidez na mudança de direção do vetor polarização acontece tranquilamente no caso de mecanismos de polarização atômica e iônica, pois o grau de liberdade envolvido nesses processos é maior do que, por exemplo, os mecanismos de carga superficial nos contornos de grão e nos dipolos formados por assimetria na rede cristalina. Portanto, o aumento da frequência causa uma diminuição na eficiência do capacitor, pois diminui os mecanismos de polarização presentes no material.

Nos materiais ferroelétricos, é necessário o entendimento dessas propriedades como constante dielétrica, perda dielétrica, dentre outras características, pois isso conduz a melhor aplicação possível deste material. Nestes materiais, a polarização espontânea, vinda do arranjo cristalino de determinadas estruturas é o mecanismo predominante. A faixa de frequência e ou a dependência da temperatura nas propriedades capacitivas do material ferroelétrico ditam a aplicação tecnológica mais adequada.

4.2 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS

Ao longo das últimas duas décadas, a área dos cerâmicos ferroelétricos vem se desenvolvendo intensamente. A Tabela 4.1 apresenta uma cronologia dos

eventos ocorridos no desenvolvimento de compostos cerâmicos ferroelétricos nesse período. A busca por dispositivos com menor dissipação de energia, maior capacidade de armazenamento de dados e a crescente busca pela miniaturização dos equipamentos eletrônicos é a força motriz para tal desenvolvimento.

Tabela 4.1 - Cronologia dos eventos mais recentes no desenvolvimento de compostos cerâmicos ferroelétricos.

Ano	Evento
1990	Teoria dos compósitos ferroelétricos polímero – cerâmica [8].
1995	Excelente resistência à fadiga ferroelétrica de filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, viabilizando aplicação em dispositivos ferroelétricos de memória de acesso aleatório (FeRAM) [9].
2000	Compósitos polímero-cerâmico ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) apresentam alta constante dielétrica [10].
2004	Piezocerâmica livre de chumbo ($\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ apresenta boas propriedades em relação ao PZT [11].
2009	<i>Review</i> de materiais piezoelétricos livres de chumbo [5].

A Figura 4.5 mostra como o número de publicações na área de cerâmica ferroelétrica evoluiu até o momento atual. Percebe-se um crescente avanço de publicações na última década, refletindo a relevância desta área de pesquisa e o constante aquecimento no mercado da eletrônica.

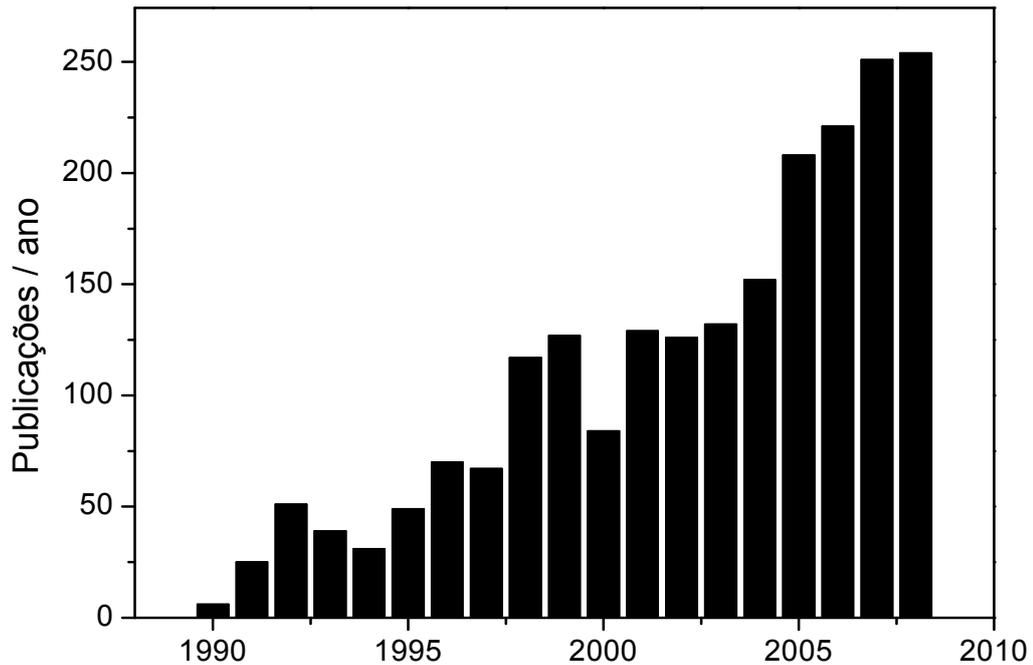


Figura 4.5 - Número de publicações (materiais cerâmicos ferroelétricos) [12].

4.3 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

A espectroscopia de impedância (*EI*) estuda a resposta de um material quando aplicado sobre este uma Tensão conhecida. As medidas são realizadas variando a frequência da corrente alternada, é por isso uma técnica de espectroscopia. Uma tensão variável é aplicada sobre a amostra, $V^*(t)=V_0\exp(i\omega t)$, como resposta uma corrente aparece como sinal, $I^*(t)=I_0\exp[i(\omega t+\Phi)]$. O estímulo e as respostas terão fase Φ e amplitude características [13]. A impedância é definida como a razão entre tensão e corrente, deve-se notar que a grandeza é complexa, como visto na Equação 4.3.

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \phi)]} = |Z| \exp(i\phi) = |Z| \cos(\phi) + i|Z| \sin(\phi) \quad \text{Equação 4.3}$$

A impedância é representada através do diagrama de Nyquist, em um sistema de eixos onde Z' representa a parte real (eixo das abscissas), e Z'' representa a parte imaginária (eixo das coordenadas). Os dados experimentais típicos na caracterização de materiais é um semicírculo, como mostrado na Figura 4.6. A resistência do material corresponde exatamente a parte real do diagrama.

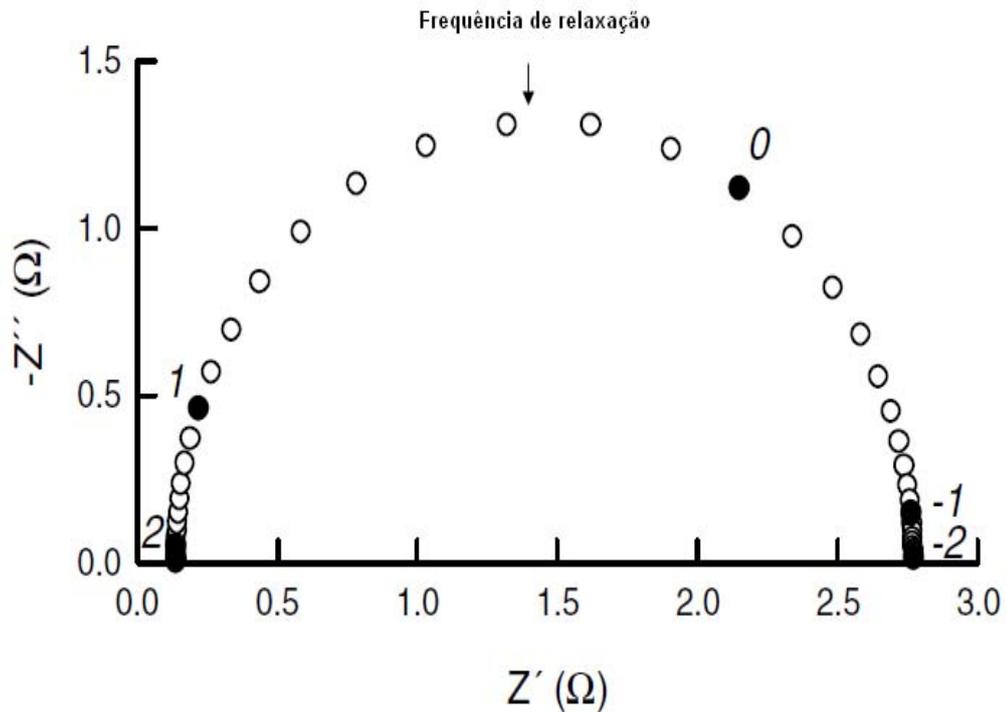


Figura 4.6 - Diagrama de Nyquist, os valores apresentados no diagrama são ordens de grandeza da frequência (Hz) [13].

Cada ponto no diagrama corresponde a uma frequência de medida, aumentando a frequência da direita para a esquerda. A frequência de relaxação (ω_0) é determinada no ponto onde o valor $\text{Im}[Z^*]$ é máximo. Com isso, propriedades como capacitância, resistividade, condutividade elétrica, constante dielétrica e perda dielétrica podem ser calculadas para o material em questão.

Esta técnica se torna uma ferramenta importante para estudos de microestrutura em materiais cerâmicos. A variação da temperatura pode auxiliar o estudo com relação ao comportamento elétrico e dielétrico do material quando submetido a um aquecimento. Por exemplo, mecanismos de condução elétrica em função da temperatura podem ser estudados com a determinação da energia de ativação (E_a) do sistema possibilitados com a utilização de um forno com temperatura controlada acoplada a um equipamento de medição de impedância.

As diferenças entre as interseções dos semicírculos na parte real da impedância é igual a resistência do material, a resistividade é dada na Equação 4.4, onde A corresponde a área e l a espessura da amostra.

$$\rho = \frac{R.A}{l} = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Equação 4.4}$$

A condutividade total é dada pelo inverso da resistividade. A Tabela 4.2 mostra algumas equações para determinar grandezas elétricas e dielétricas.

Tabela 4.2 - Equações utilizadas para os cálculos das propriedades elétricas e dielétricas.

Grandeza	Equação *
Condutividade elétrica em função da temperatura	$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{KT}\right)}$
Condutividade elétrica em função da frequência	$\sigma = \left(\frac{1}{\text{Re}[Z^*]}\right) \cdot \left(\frac{l}{A}\right)$
Permissividade real (ϵ')	$\epsilon' = \frac{-\text{Im}[Z^*]}{ Z ^2 \cdot f} \cdot \frac{l}{2\pi A}$
Permissividade imaginária (ϵ'')	$\epsilon'' = \frac{\text{Re}[Z^*]}{ Z ^2 \cdot f} \cdot \frac{l}{2\pi A}$
Perda dielétrica ($\tan\delta$)	$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$

* K = constante de Boltzman; $|Z|$ = módulo da impedância; f = frequência.

4.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$

A fase ferroelétrica do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresenta uma estrutura ortorrômbica, mais conhecida como pseudo-perovskita (Aurivillius). A estrutura cristalina é composta por um íon Ta^{+5} que fica no centro de um octaedro de oxigênios, os íons Sr^{+2} ficam nos vértices da estrutura da perovskita e o bismuto fica na forma de camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$,

envolvendo duas estruturas de perovskitas (SrTa_2O_6) consecutivas [7]. A Figura 4.7 mostra a estrutura ferroelétrica do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

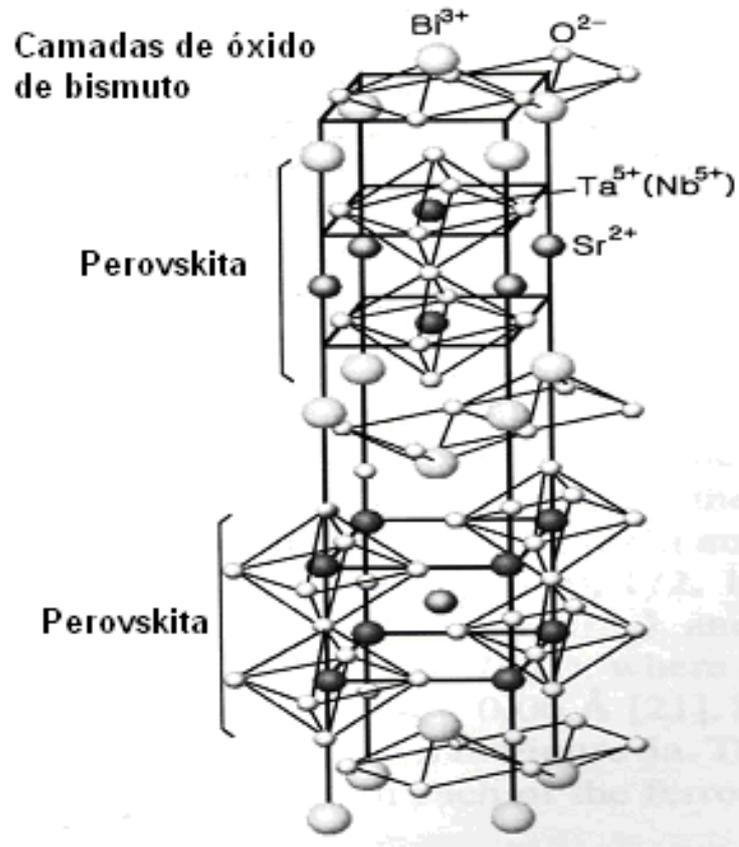


Figura 4.7 - Estrutura do tipo Aurivillius $\text{ABi}_2\text{M}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$; $M = \text{Ta}, \text{Nb}$) [7].

As estruturas do tipo Aurivillius apresentam alta constante dielétrica, elevada temperatura de Curie (T_c). Os filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresentam boas características de retenção da polarização, baixa corrente de fuga e exibem fadiga ferroelétrica acima de 10^{12} ciclos de histerese [9].

Aoyage et al. investigaram a influência da incorporação do íon estrôncio na rede pseudo-perovskita de um composto $(\text{Na}, \text{Sr}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. O aumento da concentração de estrôncio promove uma diminuição da T_c de 780°C (0% de estrôncio) para 410°C (100% de estrôncio), porém a constante dielétrica aumenta levemente de 800 para 900 [14].

Panda et al. produziram compostos $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Estudando suas propriedades dielétricas, observaram um aumento na T_c com a

diminuição do tamanho do elemento presente no sítio A (Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}), sendo os valores respectivamente 40°C ($\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), 279°C ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) e acima de 500°C ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) [15]. A técnica empregada influencia substancialmente os valores de T_c , visto que anteriormente *Aoyage et al.* determinaram 410°C para o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Yingxuan Li *et al.* estudaram os materiais com estrutura do tipo Aurivillius na determinação das propriedades fotocatalíticas na dissociação da água em H_2 e O_2 . A Figura 4.8 apresenta tais resultados [16].

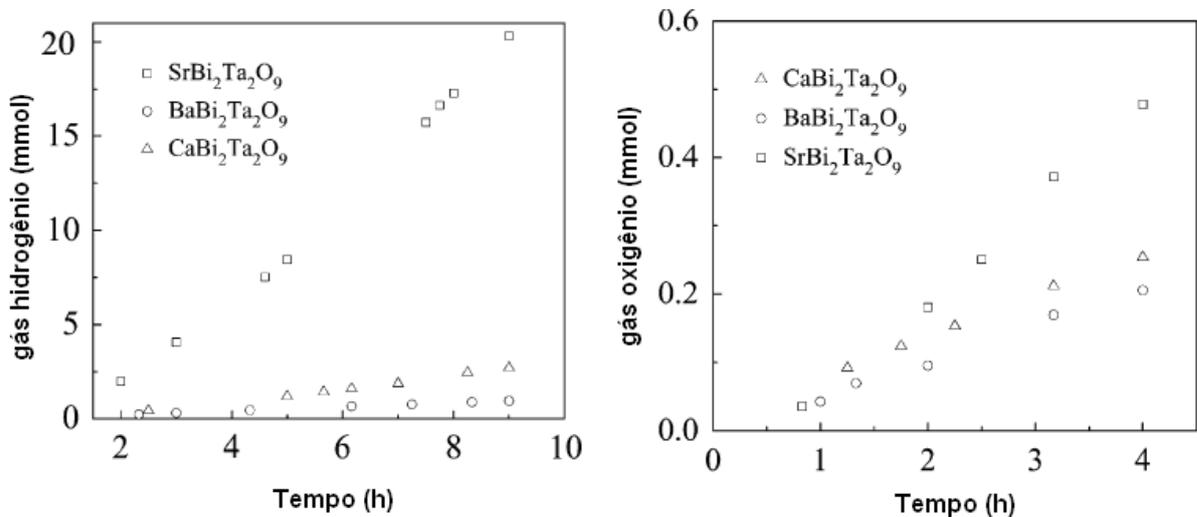


Figura 4.8 - Evolução temporal na formação dos gases hidrogênio e oxigênio no processo de fotocatalítico com radiação UV [16].

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ possuem estrutura ortorrômbica, já o $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresenta uma estrutura tetragonal devido à compressão gerada na rede pelo fato do íon Ba^{+2} ser maior do que os íons Sr^{+2} e Ca^{+2} . O $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresenta maior eficiência na produção tanto do gás hidrogênio quanto do gás oxigênio, seguido do $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. A baixa eficiência apresentada pelo $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ se deve à estrutura tetragonal, porém, o $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresenta estrutura ortorrômbica, mas não apresenta os mesmos resultados do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Deve-se isso ao fato de que os íons Bi^{+3} conseguem se deslocar mais facilmente nos planos de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ em relação ao $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [16].

A realização de análises elétricas como a curva de histerese ferroelétrica requer amostras densas. Portanto, algumas pesquisas referentes ao processo de

sinterização do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foram realizadas, tendo em vista a obtenção de parâmetros de queima que permitissem atingir este objetivo. *Chung –Hsin Lu* e *Yi-Chou Chen* [17] investigaram a sinterização de amostras de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ obtidas via reação do estado sólido e verificaram a decomposição do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ em tantalato de estrôncio (SrTa_2O_6) devido a volatilidade do bismuto para a temperaturas acima de 1150°C . A Figura 4.9 apresenta a curva que relaciona a densidade em função da temperatura de sinterização das amostras obtidas por esses pesquisadores, que ainda observaram que a máxima densificação, correspondente a $8,38 \text{ g/cm}^3$, ocorreu a 1250°C após 2h de queima, representando 95% de densidade relativa.

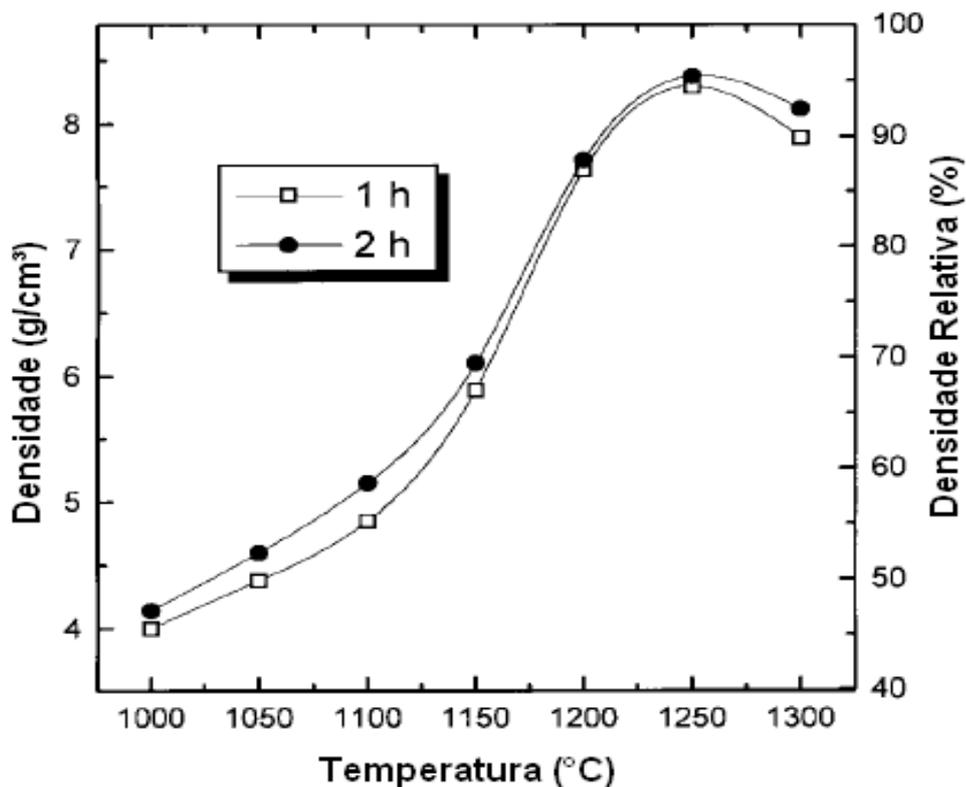


Figura 4.9 - Densidade do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ em diferentes temperaturas de queima [17].

Segundo *Aoyage et al.* [14], a adição de excesso do Bi_2O_3 auxilia a sinterização devido à baixa temperatura de fusão do óxido de bismuto (824°C), o que permite uma sinterização via fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização do composto. A Figura 4.10a apresenta a retração linear do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ sem excesso de óxido de bismuto e com 4% em mol de Bi_2O_3 com picos da derivada da retração linear (Figura 4.10b) nas temperaturas de 1000°C e 1300°C

evidenciando um processo de sinterização. Além disso, o excesso 4% em mol inibe a decomposição $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ devido ao aumento de sua estabilidade térmica e aumenta o tamanho de grão, conforme a Figura 4.11 [17].

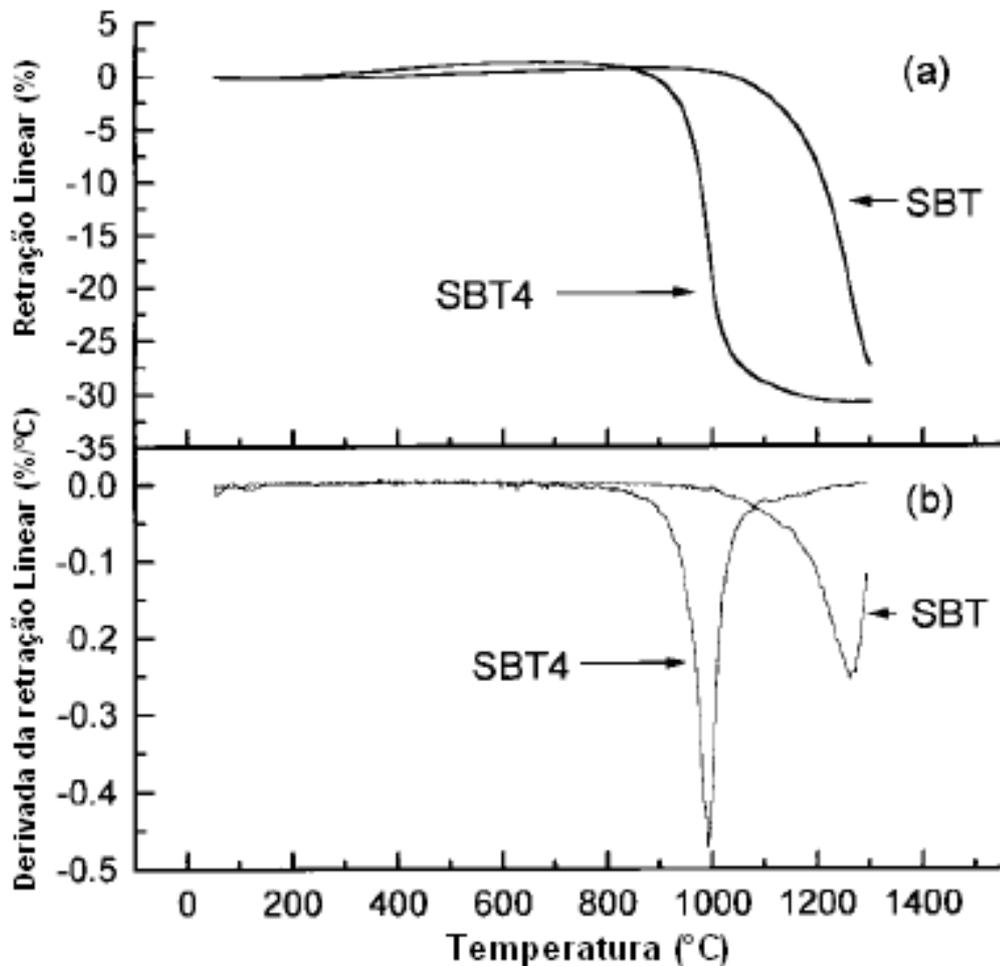


Figura 4.10 - Análise térmica do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ devido ao aumento de sua estabilidade térmica e tamanho de grão: (a) retração linear (b) derivada da retração linear [17].

O efeito da adição do bismuto sobre a microestrutura também foi estudado por *Aoyage et al.* Nas micrografias da Figura 4.11 podem ser verificadas algumas características. A Figura 4.11(a) apresenta uma microestrutura com elevada porosidade para a amostra com composição estequiométrica, porém quando se adiciona um excesso de Bi_2O_3 na composição, Figuras 4.11(b), (c) e (d), pode se perceber uma maior densificação, sendo que o aumento do teor de bismuto propicia um fechamento dos poros. Verifica-se também uma mudança na morfologia dos grãos com excessos de 2 e 4% em mol de óxido de bismuto, deixando-os com

aspecto mais alongado. Isso indica um crescimento preferencial nos planos *a-b* da estrutura decorrente da fase líquida presente na sinterização.

Os mesmos autores também observaram que temperaturas elevadas de sinterização podem alterar significativamente a composição química do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Equação 4.5), promovendo decomposição térmica devido a volatilização do bismuto em temperaturas acima de 1150°C .

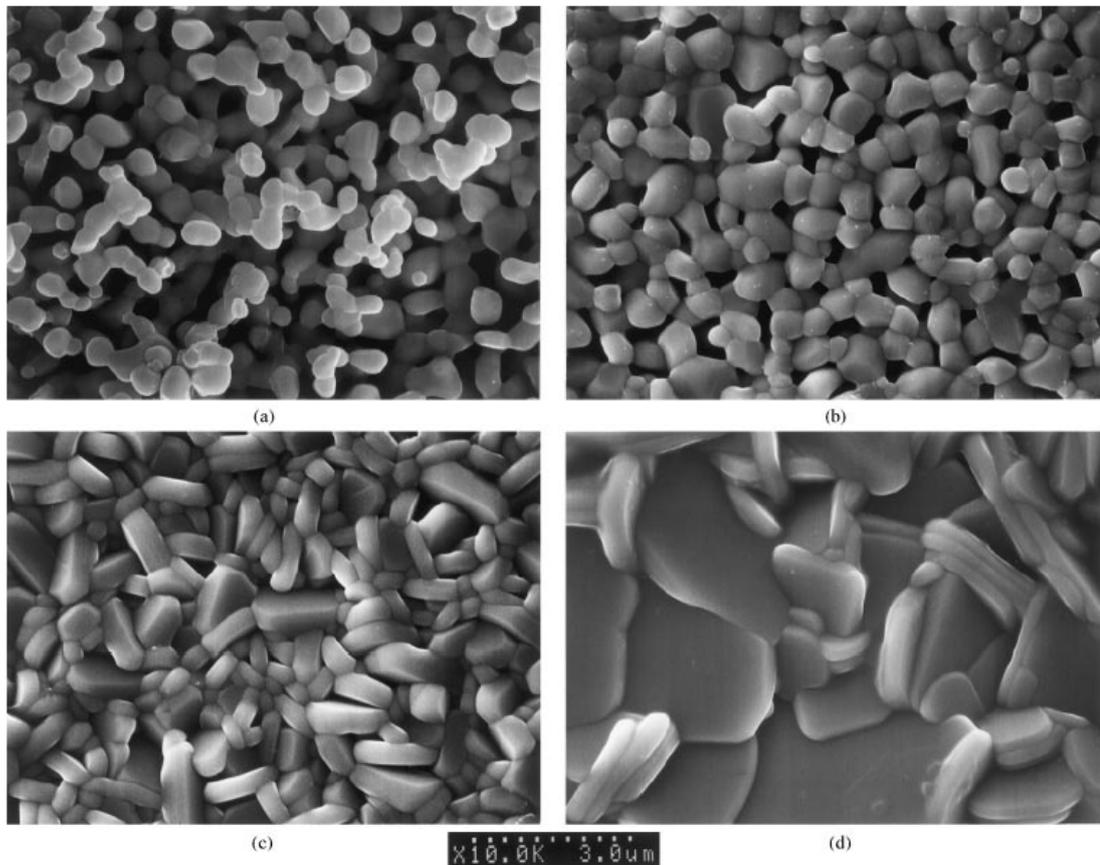
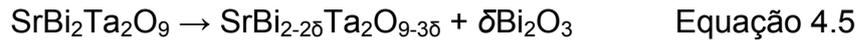
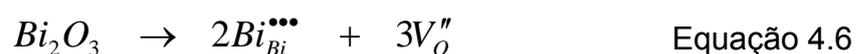


Figura 4.11 - Micrografias das amostras queimadas em 1100°C : (a) sem adição de Bi_2O_3 ; (b) adição 1 mol; (c) adição 2 mol; (d) adição 4 mol [17].

Os cristais iônicos sempre buscam a neutralidade de cargas elétricas. Para isso, deve ocorrer a formação de vacâncias de oxigênio devido a saída do cátion Bi^{+3} . Para cada 2 íons de bismuto, ocorre a formação de 3 vacâncias do ânion oxigênio, conforme mostrado na Equação 4.6.



Estes defeitos ocorrem preferencialmente nas camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$, pois o ânion é menos estável do que nas unidades de perovskitas internas às camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$. Tais vacâncias aumentam a instabilidade da fase ferroelétrica o que por sua vez diminui a T_c do material sinterizado.

4.4 MÉTODOS PARA A OBTENÇÃO DE PÓS FERROELÉTRICOS

A seguir serão descritos os métodos de síntese de pós até então usados para a obtenção de materiais cerâmicos ferroelétricos.

4.4.1 Reação no Estado Sólido

Método conhecido também por mistura de óxidos tem boa aplicabilidade industrial devido à oferta de matérias-primas com diversos graus de pureza, facilitando o uso em escala industrial. Os parâmetros mais relevantes na obtenção das fases desejáveis são: temperaturas de transição de fase, diagramas de fase, taxas de aquecimento, tempos de patamar.

4.4.2 Método dos Citratos

O método dos citratos é conhecido devido a sua habilidade de formar quelatos polibásicos com vários cátions. Com o aquecimento e eliminação do solvente, ocorre um aumento na viscosidade da solução até a formação de uma resina (Figura 4.12). O pó é obtido com o tratamento térmico da resina, decompondo todo o material orgânico e formando o óxido desejável [18].

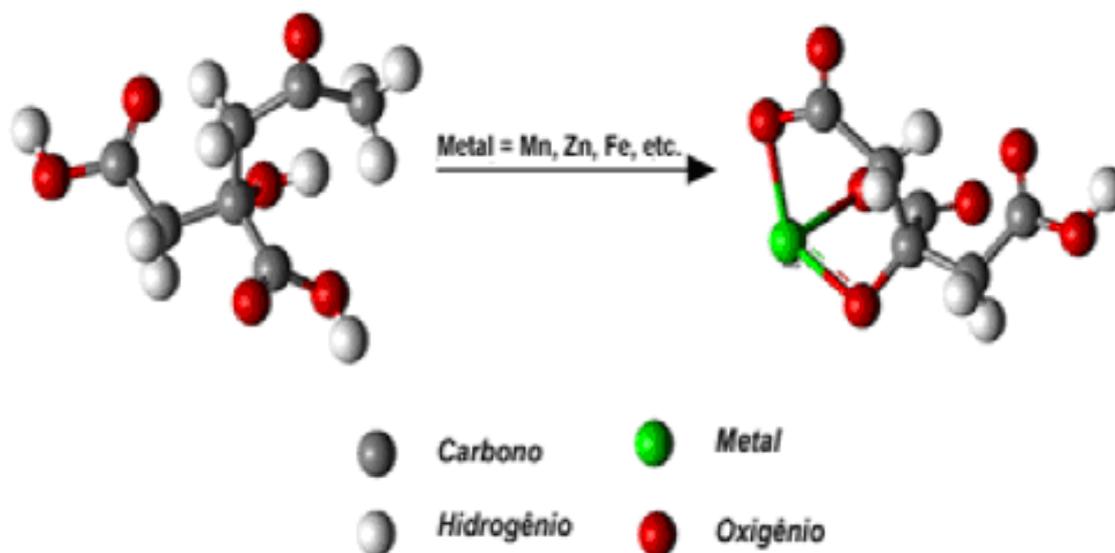


Figura 4.12 - Mecanismo para complexar um íon metálico, formando uma resina [18].

O método dos citratos apresenta vantagens como homogeneidade química dos elementos no composto, bom controle estequiométrico de compostos complexos, partículas finas e simplicidade no processo. Porém, existem desvantagens como baixo rendimento, formação de agregados pelo início de sinterização das partículas devido à combustão da resina.

4.4.3 Emulsão Coloidal

A emulsão é uma mistura estável de soluções líquidas não miscíveis entre si, assim como água e óleo.

Quando existe a necessidade de adição de surfactantes para a estabilização da emulsão, promovendo a formação de micelas delimitadas pela interface entre solução aquosa-surfactante-óleo, então se denomina *microemulsão*. A interface surfactante-óleo é menos instável, é isso que facilita a estabilização de uma emulsão.

Alguns fatores influenciam fortemente as propriedades e estabilidade de uma emulsão, tais como a quantidade relativa de fase óleo e fase aquosa, quantidade de surfactante, viscosidade das fases líquidas formadoras da emulsão, mas principalmente as interações envolvidas na interface entre as fases. A influência da temperatura e da concentração de surfactante promove a formação de micelas com

diferentes formatos (Figura 4.13), devido à energia de superfície. Isso possibilita a obtenção de compostos com morfologias mais adequadas a suas aplicações [19].

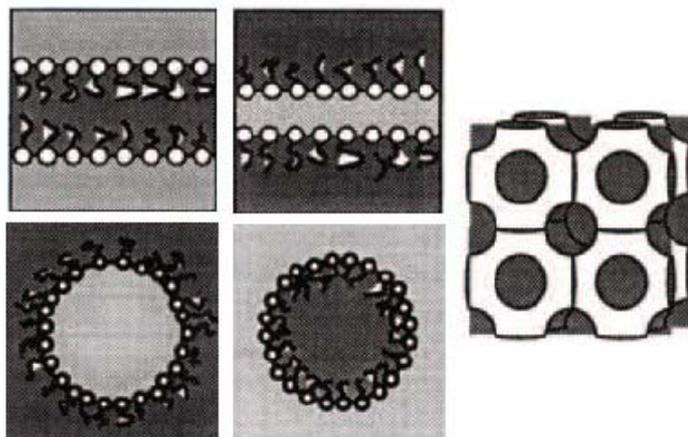


Figura 4.13 - Estruturas morfológicas possíveis influenciadas por parâmetros como temperatura e concentração de surfactante [19].

4.4.4 Co-precipitação

No processo envolvendo co-precipitação, uma solução preparada inicialmente é precipitada na forma de hidróxidos com a alteração do pH para meios básicos. Um controle rígido é necessário neste tipo de processo além de reagentes mais puros e caros, porém a técnica possibilita elevado controle estequiométrico e boa qualidade do pó obtido.

4.4.5 Síntese por Combustão em Solução

Síntese por combustão vem sendo amplamente desenvolvida para a obtenção de óxidos finos, com a enorme busca pelas indústrias e meios de pesquisa para a preparação de pós cerâmicos por métodos cada vez mais eficazes e baratos. Aliado a este fator, tem-se uma técnica capaz de produzir pós nanoestruturados com diversas aplicações, desde catalisadores [20], células a combustível [21], biomateriais [22], dispositivos eletrônicos como varistores [23], ferroelétricos [24], etc.

A síntese por combustão envolve uma reação auto-sustentável de nitratos metálicos com diferentes combustíveis (uréia, sacarose, glicina, ácido cítrico, etc.),

sendo um processo altamente exotérmico. As altas variações de temperatura apresentadas nas reações geram uma grande quantidade de gases e promove uma expansão rápida destes, com isso ocorre a formação de pós muito finos. Além disso, o material produzido apresenta elevada pureza e homogeneidade na fase obtida. Existe a possibilidade de se obter estruturas metaestáveis e ou fases desejáveis sem necessidade de um tratamento térmico posterior [25, 26, 27].

Os processos químicos envolvidos na reação de combustão são descritos de acordo com a química dos propelentes. Além das características descritas acima, a simplicidade e baixo custo desta técnica motivam a tentativa de se obter novas cerâmicas ferroelétricas.

Diversos óxidos complexos já foram obtidos usando síntese por combustão. *Anarudha et al.* [28] obtiveram a fase cúbica do titanato de bário (BaTiO_3) utilizando diferentes combustíveis como glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e *carbohydrazide* (CH), além de diferentes precursores de bário: óxido de bário (BaO_2), nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) e acetato de bário ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). A Figura 4.14 mostra a morfologia do composto sintetizado com combustível CH e diferentes precursores. A porosidade varia de mesoporos (≥ 10 nm) até macroporos (2 μm). Os resultados obtidos pela técnica de *Single Line* apresentaram cristalitos entre 50-60 nm, evidenciando assim um material nanoestruturado.

O uso de diferentes combustíveis muda a interação com os reagentes e altera o aspecto morfológico do composto sintetizado, além disso, pode ocorrer a formação de uma fase mais cristalina, dependendo do calor gerado na reação de combustão. *Prakash et al.* apresentaram um novo combustível chamado hexametenotetramina para a síntese de óxidos com vários cátions, e sintetizaram estruturas como LaCrO_3 , MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, dentre outros [29].

Civera et al. [27] obtiveram LaMnO_3 com estrutura perovskita, utilizando uréia como combustível e pré aquecimento em temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C. Os compostos obtidos apresentaram baixa área superficial, porém, quando se acrescenta nitrato de amônio, ocorre um aumento nos valores de área superficial. A liberação excessiva de gases provocados pela combustão do nitrato de amônio dificulta o crescimento de partícula e facilita a formação de um pó com morfologia porosa [27].

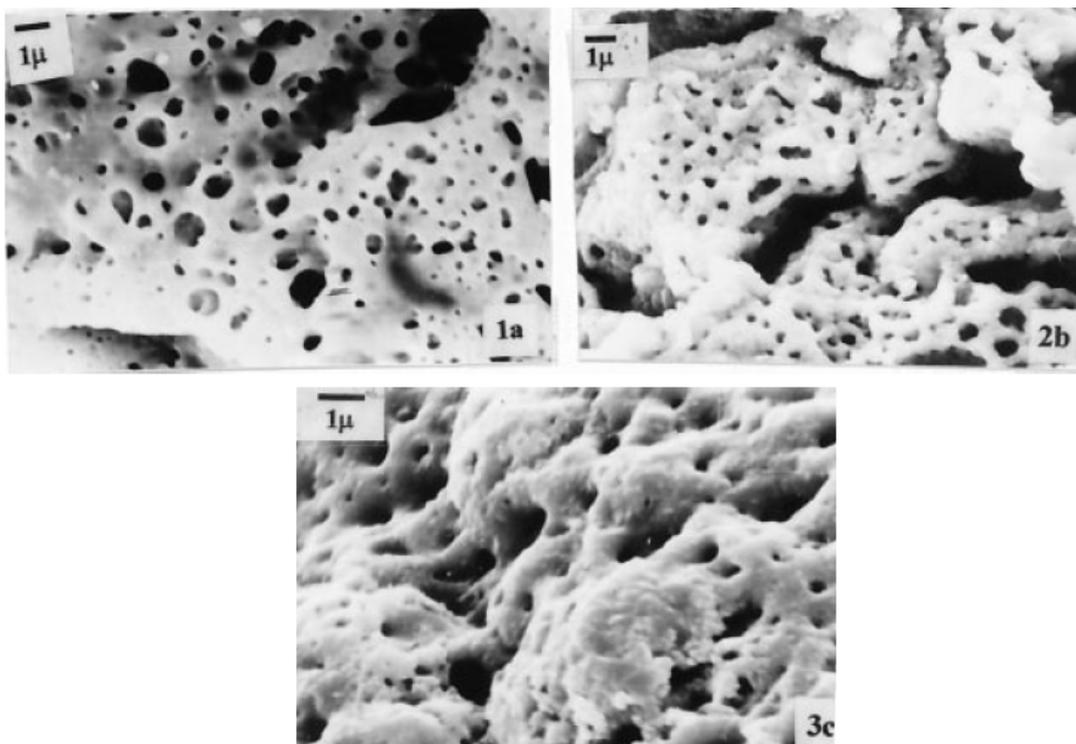


Figura 4.14 - MEV dos compostos sintetizados com combustível CH: BaO₂ (1a), Ba(NO₃)₂ (2b), Ba(CH₃COO)₂ (3c) [28].

Com a síntese por combustão se permite também a dopagem de materiais. LaMnO₃ utilizando estrôncio (La_{1-x}Sr_xMnO₃) como dopante foi obtido por *Aruna S.T. et al.* [30] usando oxalildihidrazida como combustível. A área superficial variou de 12 m²/g até 19 m²/g com o aumento de estrôncio na rede, aumentando também o coeficiente de expansão térmica do material (x=0,0 – 0,3) [30].

Zanetti et al. [24] conseguiram obter o SrBi₂Nb₂O₉ por combustão utilizando uréia como agente redutor, material com mesma estrutura cristalina do SrBi₂Ta₂O₉. Nota-se na Figura 4.15 um aumento do grau de cristalinidade com uma maior quantidade de combustível (uréia). Além disso, observaram um aumento do tamanho de cristalito com o aumento da proporção de uréia na reação e um crescimento de partícula gerado pelos tratamentos térmicos subsequentes.

A Figura 4.16 apresenta os valores da constante dielétrica do SrBi₂Nb₂O₉ para uma amostra com densidade relativa de 70%. Este material apresentou uma constante dielétrica igual a 800 na T_c (429°C) e com frequência de 1 KHz. Acima dessa temperatura, ocorre a transição ferroelétrica para a paraelétrica, perdendo assim suas características de polarização espontânea [24].

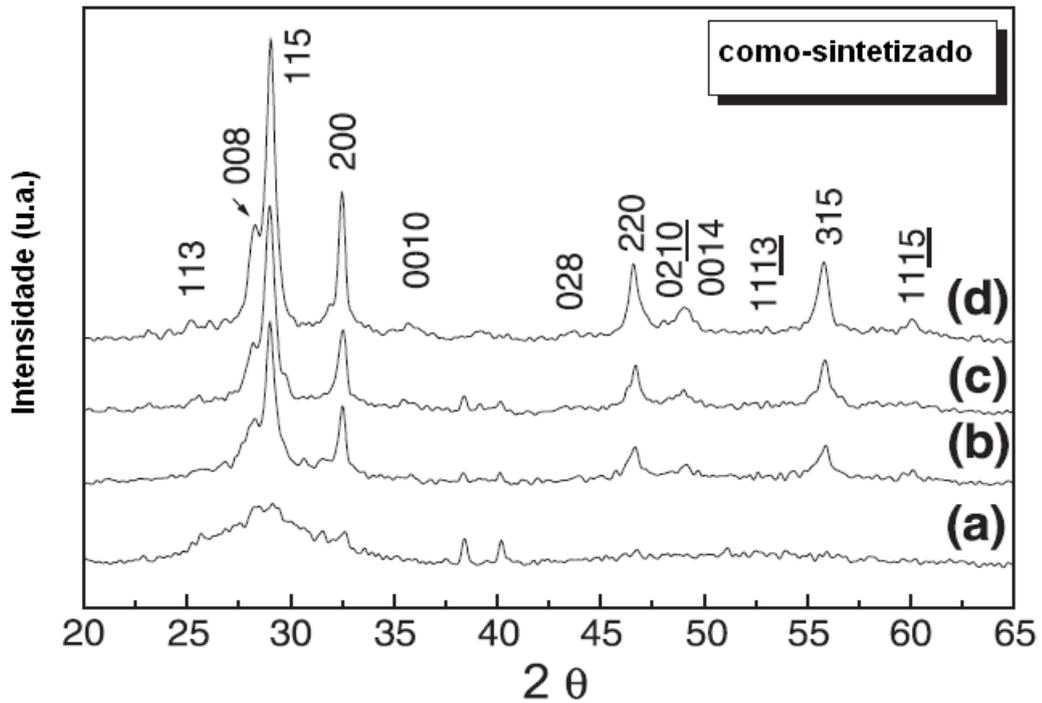


Figura 4.15 - Difração de raios X das amostras como-sintetizadas com diferentes proporções de combustível (uréia): (a) – pobre em 50%, (b) – estequiométrico, (c) – rico em 200% e (d) – rico em 300% [24].

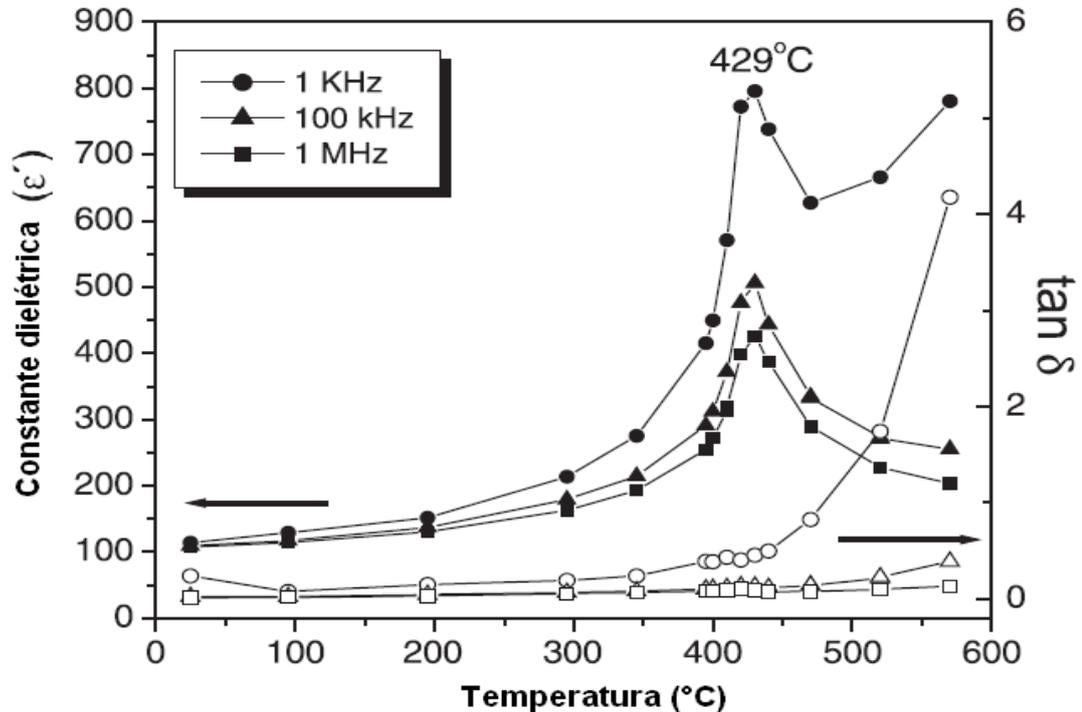


Figura 4.16 - Constante dielétrica (ϵ') da amostra e fator de perda dielétrica ($\tan\delta$) da amostra com maior excesso em uréia após conformação e sinterização (densidade relativa = 70,7%) [24].

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

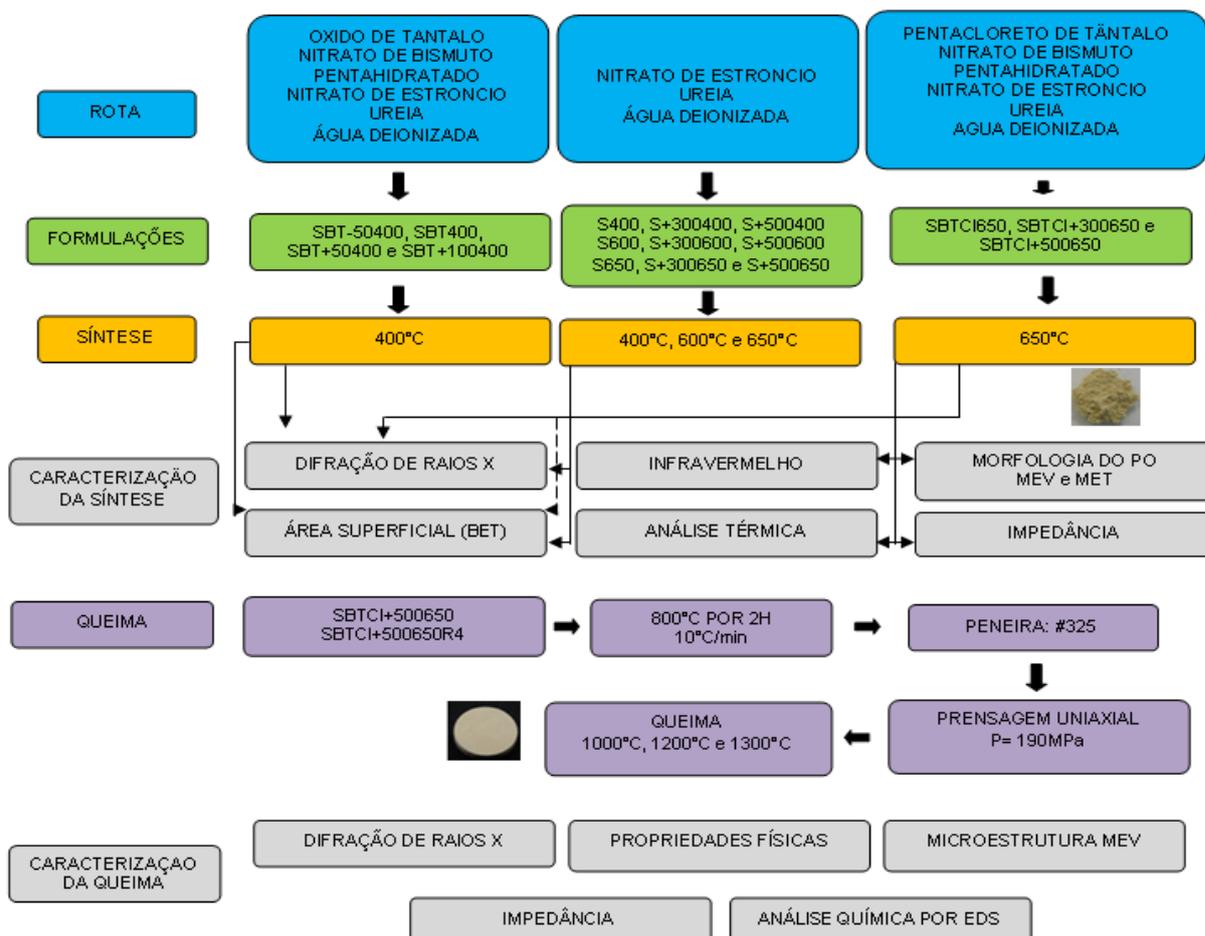


Figura 5.1 - Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec 99%), nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec 98%), óxido de tântalo (Mamoré, 99%) e pentacloro de tântalo (TaCl_5 , Aldrich 99%) como precursores. A uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Vetec) foi empregada como combustível.

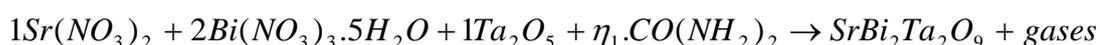
5.2 MÉTODOS

5.2.1 Síntese do pó

A síntese dos pós foi dividida em três rotas, como apresentado na Tabela 5.1. As reações ocorreram em forno elétrico (SANCHIS) do tipo mufla, possuindo abertura na parte superior para exaustão de gases. As temperaturas investigadas foram 400°C, 600°C e 650°C, dependendo da rota seguida. O cadinho metálico utilizado para as reações tinha as dimensões de 70mm de altura e 70 mm de diâmetro.

O cálculo de estequiometria para a quantidade de agente redutor (uréia) foi realizada seguindo a química dos propelentes, onde há um balanço entre as valências dos agentes oxidantes (sais metálicos) e redutores (uréia). Assim, consideramos para os íons metálicos Sr^{+2} , Bi^{+3} , Ta^{+5} iguais a +2, +3 e +5, respectivamente. Assim como para o carbono C (+4), oxigênio O (-2) e H (+1). Para o nitrogênio deve-se considerar valência igual a zero [31]. As Equações 5.1, 5.2 e 5.3 determinam as quantidades molares para uma reação estequiométrica, sendo as variações da proporção de combustível calculadas com base na estequiometria de cada rota.

Rota 1:



Logo,

$$[+2(Sr) -2 \times 6(O)] + [+3 \times 2(Bi) -2 \times 18(O)] + [+5 \times 2(Ta) -2 \times 5(O)] + \eta_1 \times [+4(C) +4(H) -2(O)] = 0$$

$$-10 - 30 + 0 + 6 \cdot \eta_1 = 0 \quad \text{Equação 5.1}$$

$$\eta_1 = \frac{40}{6} = 6,67 \text{ mols de uréia (estequiométrica)}$$

Rota 2:



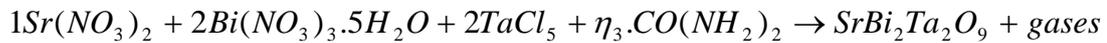
Logo,

$$[+2(Sr) -2 \times 6(O)] + \eta_2 \cdot [+4(C) +4(H) -2(O)] = 0 \quad \text{Equação 5.2}$$

$$-10+6x\eta_2=0$$

$$\eta_2 = \frac{10}{6} = 1,67 \text{ mols de uréia}$$

Rota 3:



Logo,

$$[+2(Sr) -2x6(O)] + [+3x2(Bi) -2x18(O)] + [+5x1(Ta) -1x5(Cl)] + \eta_3 x [+4(C) +4(H) -2(O)] = 0$$

$$-10-30+0+6 \cdot \eta_3 = 0 \quad \text{Equação 5.3}$$

$$\eta_3 = \frac{40}{6} = 6,67 \text{ mols de uréia (estequiométrica)}$$

Com a estequiometria do combustível (uréia) calculada teoricamente pode se formular diferentes proporções de uréia no processo de síntese e investigar sua influência. A quantidade de uréia em mol para as rotas 1, 2 e 3 são respectivamente 6,67, 1,67 e 6,67 mols.

Tabela 5.1 - Identificação das rotas de investigação adotadas para a síntese e respectivas temperaturas praticadas.

Rotas	Reagentes	Temperatura de síntese (°C)
1	nitrate de estrôncio, nitrate de bismuto pentahidratado, óxido de tântalo e uréia	400
2	nitrate de estrôncio e uréia	400 600 650
3	nitrate de estrôncio, nitrate de bismuto pentahidratado, pentacloreto de tântalo e uréia	650

5.2.1.1 Síntese preliminar do $SrBi_2Ta_2O_9$ utilizando óxido de tântalo (Rota 1)

Na Rota 1, os precursores nitrato de estrôncio, nitrato de bismuto pentahidratado e óxido de tântalo foram misturados sob agitação na proporção entre os cátions $Sr^{+2}:Bi^{+3}:Ta^{+5}$ de 1:2:2, em um becker com 100ml de água e agitados por 2h a 100°C.

A quantidade de uréia foi variada: deficiente em 50%, estequiométrica, rica em 50% e rica em 100%. A Tabela 5.2 apresenta as respectivas nomenclaturas das formulações investigadas.

Após homogeneização, o sistema era levado ao forno elétrico a uma temperatura de 400°C por aproximadamente 10 min, até a ignição. O pó SBT foi tratado termicamente a 800°C e 1100°C por 2h com o objetivo de verificar as transformações de fase que ocorrem no pó como-sintetizado.

Tabela 5.2 - Identificação das reações realizadas utilizando óxido de tântalo, nitrato de estrôncio, nitrato de bismuto pentahidratado e uréia em temperatura de 400°C, variando-se a proporção de combustível.

Proporção de uréia (%)	Nomenclatura
-50	SBT-50400
estequiométrico	SBT400
+50	SBT+50400
+100	SBT+100400

5.2.1.2 Otimização da quantidade de combustível e temperatura de síntese (Rota 2)

Em virtude dos resultados preliminares da primeira etapa, uma simplificação do sistema SCS foi necessária para determinar os melhores parâmetros de combustão para o nitrato de estrôncio, utilizando uréia como agente redutor. Com isso, objetivou-se diminuir variáveis e inferir melhores parâmetros de síntese para um sistema mais complexo, visando a obtenção do $SrBi_2Ta_2O_9$.

Uma solução aquosa de nitrato de estrôncio e uréia foi preparada utilizando um Becker com 100 ml de água e mantidos sob agitação por 2h a 100°C. A uréia foi adicionada nas seguintes proporções: estequiométrica, rica em 300% e rica em

500%. As reações foram realizadas com o forno pré-aquecido, sendo investigadas as temperaturas 400°C, 600°C e 650°C. A Tabela 5.3 apresenta as amostras com suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 5.3 - Identificação das reações realizadas utilizando nitrato de estrôncio e uréia em diferentes temperaturas, variando a proporção de combustível.

Formulação	Temperatura (°C)	Proporção de uréia (%)	Nomenclatura
A	400	Estequiométrica	S0400
		300	S+300400
		500	S+500400
B	600	Estequiométrica	S0600
		300	S+300600
		500	S+500600
C	650	Estequiométrica	S0650
		300	S+300650
		500	S+500650

5.2.1.3 Síntese por combustão em solução do $SrBi_2Ta_2O_9$ utilizando pentacloreto de tântalo (Rota 3)

A utilização do pentacloreto de tântalo ao invés do óxido de tântalo se deve ao fato de que em tratamentos térmicos realizados na Rota 1, constatou-se que a formação da fase $SrBi_2Ta_2O_9$ ocorre somente em alta temperatura, similar ao obtido via reação no estado sólido. Além disso, os resultados da segunda etapa com a utilização somente do nitrato de estrôncio apresentaram as formulações S+300650 e S+500650 como sendo as mais promissoras, o que justificaria um aprofundamento investigativo, como Rota 3.

Para realizar a síntese utilizando o pentacloreto de tântalo como precursor no lugar do óxido de tântalo, as proporções de uréia foram variadas em estequiométrica, rica em 300% e rica em 500%, mostrada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Identificação das reações realizadas utilizando pentacloreto de tântalo, nitrato de estrôncio, nitrato de bismuto pentahidratado e uréia em temperatura de 650°C, variando a proporção de combustível.

Proporção de uréia (%)	Nomenclatura
estequiométrico	SBTCI650
300	SBTCI+300650
500	SBTCI+500650

Uma solução de pentacloreto de tântalo foi preparada e posteriormente adicionou-se hidróxido de amônio para a precipitação de Ta(OH)₅. A suspensão foi lavada com água para a retirada do cloro. Foram adicionados os nitratos de bismuto e de estrôncio e a uréia, mantidos sob agitação por 2 h a 100°C. Posteriormente, a solução foi vertida sobre um recipiente metálico e introduzida em forno pré-aquecido a temperatura de 650°C, estabelecida anteriormente na Rota 2, e mantida por aproximadamente 10 min, até a ignição. O pó SBTCI+500650 foi tratado termicamente a 650°C, 750°C e 800°C por 2h com o objetivo de verificar as transformações que ocorrem no pó como-sintetizado.

5.2.2 Conformação e sinterização

Como a fase requerida, SrBi₂Ta₂O₉, foi obtida utilizando-se o processo de síntese denominado SBTCI+500650, após calcinação a 800 °C por 2h, esta formulação foi selecionada para ser submetida a conformação e queima. Devido a possível volatilização do bismuto em temperaturas acima de 1150 °C, foram queimadas amostras de pós com formulação estequiométrica em bismuto (SBTCI+500650) e formulação rica com bismuto em 4% (SBTCI+500650R4).

A síntese do pó com excesso em 4 mol de Bi₂O₃ foi preparada introduzindo maior quantidade de nitrato de bismuto pentahidratado (8% em mols para a equivalência do óxido) na etapa da síntese. De acordo com *Lu e Chen* [17], a adição de 4% em mols de Bi₂O₃ aumenta a densificação e diminui a decomposição do composto SrBi₂Ta₂O₉ ocasionada pela volatilização do bismuto.

A prensagem uniaxial, com pressão de compactação de 190 MPa, foi realizada com uma quantidade de 450mg de pó em um molde metálico. Um total de 5 amostras, de cada composição (SBTCI+500650 e SBTCI+500650R4) foram conformadas na forma de discos, medindo 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Posteriormente, as amostras SBTCI+500650 foram aquecidas em forno elétrico com taxa de aquecimento de 10°C/min a temperaturas de 1000°C por 2h, 1200°C por 2h e 4h. Por outro lado, as amostras SBTCI+500650R4 foram sinterizadas em forno elétrico com taxa de aquecimento de 10°C/min a temperaturas de 1200°C por 2h e 1300°C por 2h.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

5.3.1 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica dos pós foi determinada, utilizando um analisador de tamanho de partículas fabricado pela CILAS, modelo 1180.

5.3.2 Área Superficial

A medida da área superficial específica das nanoestruturas de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foi determinada através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com o auxílio de um equipamento Quantachrome Instrument modelo Nova 1000. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N_2 a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). Antes das análises, as amostras foram mantidas na temperatura de 300°C durante 3 horas para remoção de umidade.

O tamanho de partícula foi determinado utilizando os valores de área superficial (S_{BET}) do BET, para o cálculo utilizou-se a densidade teórica (ρ) do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Equação 5.4).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad \text{Equação 5.4}$$

5.3.3 Análise Térmica

Um aparelho fabricado pela TA Instruments, modelo 2050, foi utilizado para a análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) até a temperatura de 900°C..

5.3.4 Caracterização Química

O equipamento de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fabricado pela Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, foi utilizado para a obtenção espectros no infravermelho dos pós. As ligações presentes vibram com frequências na qual absorvem energia em faixas características, sendo conhecidas como bandas de absorção. Essa análise permitiu a determinação das ligações químicas presentes nos compostos investigados.

5.3.5 Caracterização Estrutural

Utilizou-se um equipamento Philips, modelo X'Pert MPD equipado com monocromador de grafite e anodo fixo, para a difração de raios X (DRX), com o objetivo de averiguar as estruturas cristalinas presentes, bem como o grau de cristalinidade das fases, após as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

As medidas foram feitas utilizando o método pó. A varredura ocorreu com radiação Cu-K α , com passo de 0,05° e 1s em cada passo e ângulo (2 θ) de varredura, variando de 10° a 70°.

5.3.6 Caracterização Morfológica

No estudo morfológico do pó como-sintetizado, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura JEOL (modelo JSM 6060). Uma preparação prévia foi realizada dispersando o pó em ultra-som por 10 min com acetona como solvente, posteriormente depositado em porta amostra adequado.

Para a visualização dos cristalitos do pó SrBi₂Ta₂O₉, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão JEOL (modelo JEM 2010). A preparação prévia dos pós é similar ao do MEV e deposição em grade de cobre/grafite. Um estudo de tamanhos

de cristalito das imagens obtidas em MET foi realizado utilizando o software *Image Tool 3.0*, sendo realizadas medidas em diversas imagens de MET (69 medidas).

5.3.7 Caracterização de Propriedades Elétricas

A resistência elétrica do pó foi medida usando uma célula de platina, onde este foi preenchido com o pó analisado. Para a análise, um espectrômetro de impedância AGILENT 4294, variando a frequência de 40 Hz até 1 MHz foi utilizado para a caracterização elétrica dos pós obtidos. Um forno com contatos elétricos foi utilizado para realizar medidas em temperatura de 900°C devido ao aparecimento de semicírculos somente em temperaturas elevadas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

5.4.1 Caracterização Física

Os valores de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente foram obtidas utilizando o Método de Arquimedes, de acordo com as Equações 5.5, 5.6 e 5.7, respectivamente. As medidas foram realizadas em balança analítica Mettler Toledo, modelo AL204.

$$PA = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$AA = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.6})$$

$$DA = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \cdot \rho_L \quad (\text{Equação 5.7})$$

onde:

M_s = massa da amostra seca.

M_u = massa da amostra úmida.

M_i = massa da amostra imersa.

ρ_L = densidade da água.

5.4.2 Microestrutura

A microestrutura das cerâmicas obtidas com a queima dos pós sintetizados via síntese por combustão foi avaliada utilizando imagens de MEV, o equipamento utilizado foi um JEOL (modelo JSM 6060). Um *software* de imagem (*Image Tool*) foi aplicado na determinação do tamanho de grão das cerâmicas, medindo de forma aleatória diversas imagens de microscopia eletrônica.

5.4.3 Caracterização Elétrica e Ferroelétrica

Para a realização das medidas elétricas, as amostras foram lixadas e polidas para a deposição tinta prata de base polimérica. Após, um tratamento térmico a 700°C por 15 min foi realizado para a decomposição do polímero e fixação da prata sobre a amostra, formando os eletrodos para a medida elétrica. A Figura 5.2 apresenta uma amostra antes e após a deposição do eletrodo de prata.



Figura 5.2 - Amostra queimada a 1000°C por 2h antes e após a deposição de tinta prata para as medições elétricas.

As medidas de impedância foram realizadas com um impedancímetro AGILENT 4294 (40 Hz – 110MHz), variando a frequência de 40 Hz até 1 MHz e a temperatura de 25°C até 800°C. Para realizar o ensaio foi utilizado um forno acoplado a um controlador de marca EUROTHERM. As medidas foram realizadas no Instituto de Cerâmicas e Vidros do CSIC, em Madri (Espanha).

Para a caracterização ferroelétrica, as amostras deviam apresentar um mínimo de 90% de densidade relativa. Na caracterização da curva de histerese

ferroelétrica, utilizou-se um gerador de tensão (~ 1 V), amplificador de tensão (saída da ordem de kV), osciloscópio para captação do campo aplicado e da polarização medida. A Figura 5.3 apresenta o circuito elétrico utilizado para a medida. À temperatura ambiente, a amostra é submersa em silicone para evitar faíscas e curto circuito não desejável devido ao alto campo elétrico aplicado. Este aparato empregado encontra-se com o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

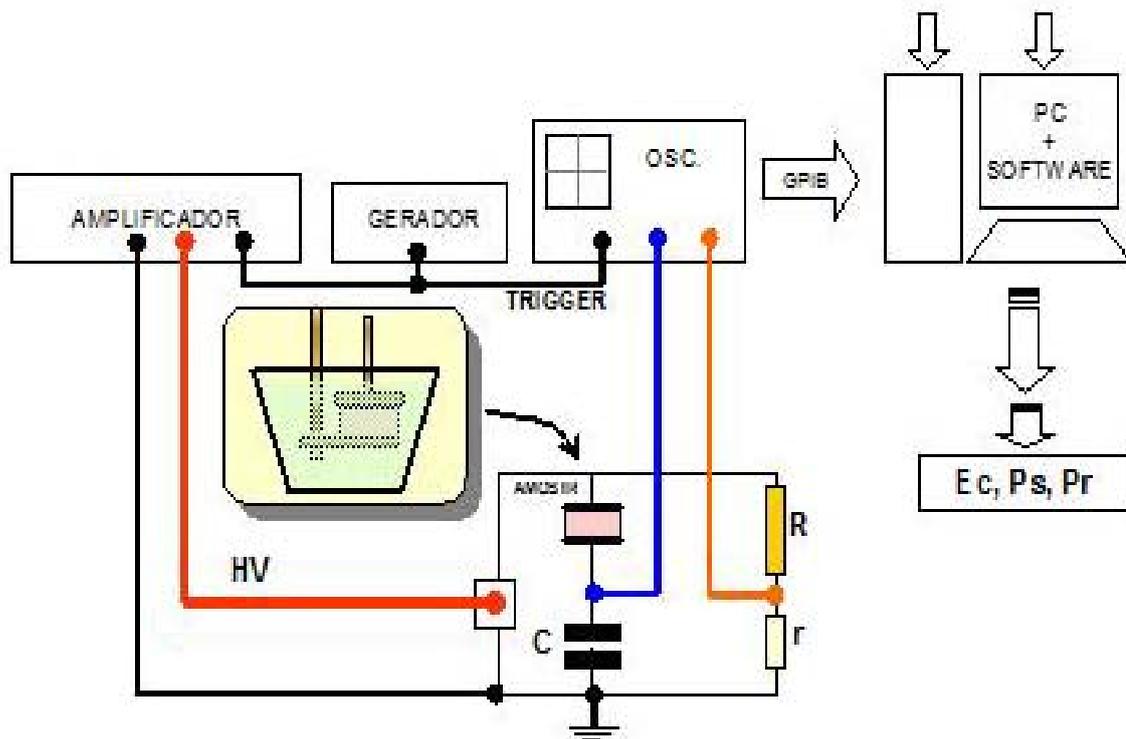


Figura 5.3 - Circuito elétrico para a realização das medidas de histerese ferroelétrica.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos no processo de síntese por combustão em solução na busca pela obtenção da fase $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ na forma de pó, sendo caracterizado quanto as suas propriedades estruturais, químicas e elétricas. Em seguida, as características físicas e elétricas das amostras queimadas.

6.1 PARÂMETROS DE SÍNTESE

6.1.1 Síntese preliminar do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ utilizando óxido de tântalo

A Figura 6.1 apresenta os espectros de difração de raios X dos produtos das formulações investigadas. As amostras SBT-50400, SBT400 e SBT+50400 apresentaram os picos característicos do Ta_2O_5 , também há picos em aproximadamente 20° , 23° , 38° e 40° que correspondem ao nitrato de estrôncio não reagido, constituindo-se assim em uma reação incompleta.

Os picos entre $32,5^\circ$ e 35° são devidos à formação do óxido de bismuto. O óxido de bismuto não aparece no difratograma dos produtos da síntese com formulação rica em 100%, tratados termicamente a 400°C (SBT+100400). O espectro de DRX dessa reação indica a presença de tantalato de bismuto.

A Figura 6.2 apresenta a formulação SBT400 sem tratamento térmico e com tratamento em 800°C e 1100°C por 2h. Em 800°C , ocorre a decomposição do nitrato de estrôncio, sugerida pela eliminação dos picos correspondentes e o surgimento de novos picos no material tratado em 800°C correspondendo a formação do tantalato de bismuto [32].

O tratamento térmico em 1100°C por 2h é suficiente para a formação do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Porém, nota-se a presença da fase pirocloro, verificada pelos picos em $29,7^\circ$ e $31,6^\circ$.

Os valores de área superficial específica estão mostrados na Tabela 6.1. Para todas as composições os valores mostraram baixa área superficial. Pode se verificar um aumento na área dos pós com o aumento da quantidade de uréia no processo.

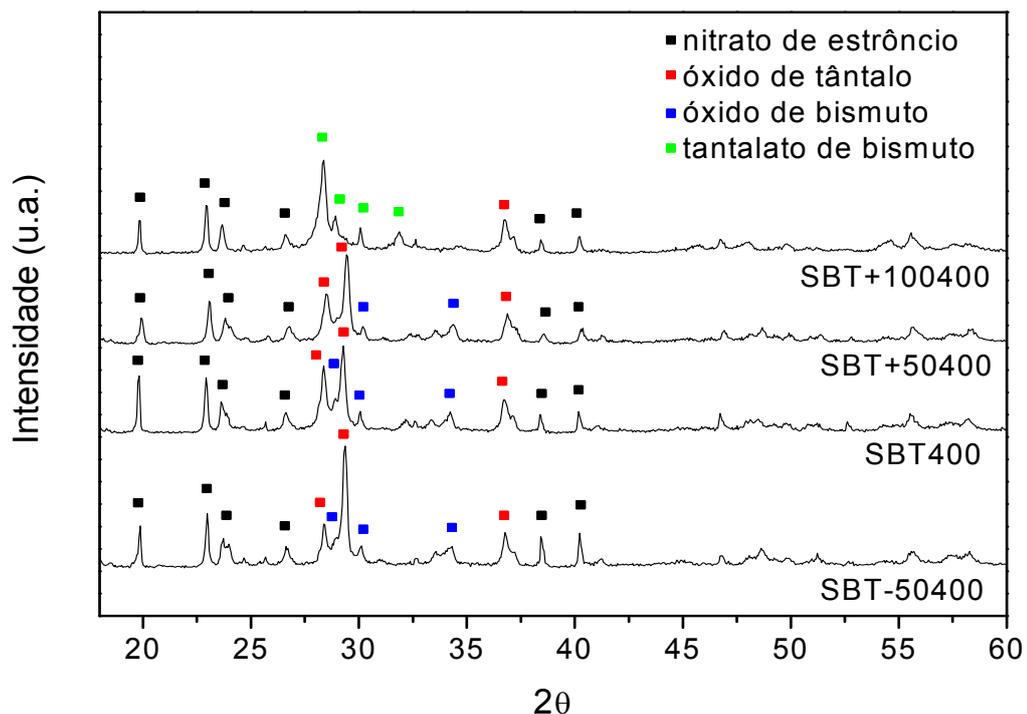


Figura 6.1 - Difração de raios X dos produtos das sínteses a temperatura de 400°C das formulações SBT-50400, SBT400, SBT+50400 e SBT+100400.

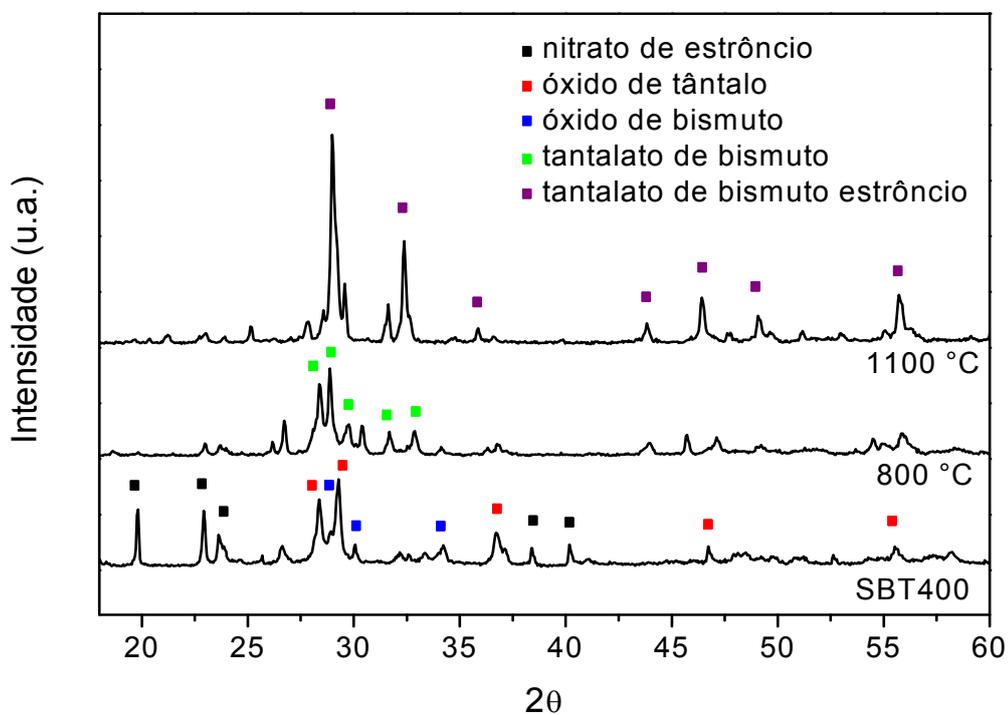


Figura 6.2 - Difração de raios X dos produtos das sínteses a temperatura de 400°C da formulação SBT400: como-sintetizado, tratado termicamente a 800°C e a 1100°C.

Tabela 6.1 - Área superficial específica dos pós obtidos como-sintetizados a 400°C.

Amostra	S (m ² /g)
SBT-50400	4,85
SBT400	5,09
SBT+50400	5,50
SBT+100400	6,71

6.1.2 Otimização da quantidade de combustível e temperatura de síntese (Rota 2)

A Figura 6.3 apresenta as difrações de raios X das amostras com as formulações: S400, S+300400 e S+500400, sintetizadas a 400°C. Pode-se verificar a presença dos picos referentes aos planos cristalinos do nitrato de estrôncio, demonstrando que a reação de combustão para a formação de óxido de estrôncio ou carbonato de estrôncio não se procedeu nas amostras.

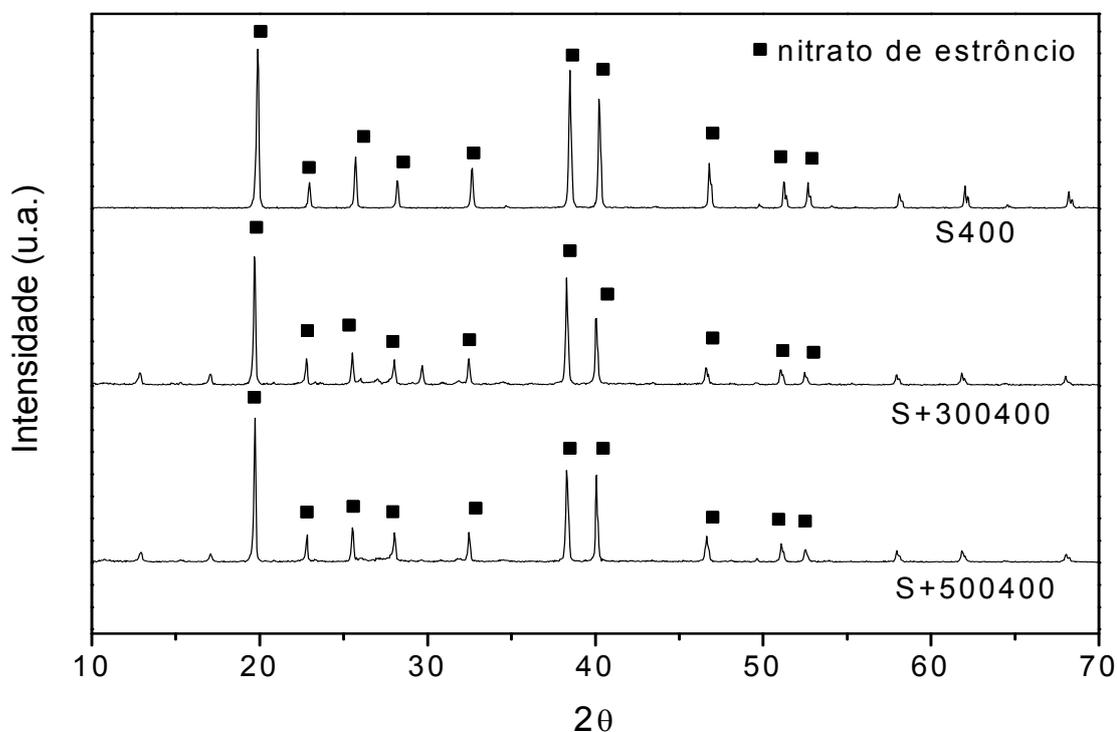


Figura 6.3 - Difração de raios X dos produtos das sínteses a temperatura de 400°C das formulações S400, S+300400 e S+500400.

A análise por difração de raios X para os produtos das sínteses das formulações S600, S+300600 e S+500600, apresentada na Figura 6.4, mostrou a obtenção do carbonato de estrôncio, porém há indícios de que a formulação S600 não tenha reagido. A reação S+300600 foi parcial, resultando em carbonato de estrôncio com resíduos de nitrato, já para a amostra S+500600 observou-se uma única fase presente, sendo este o carbonato de estrôncio.

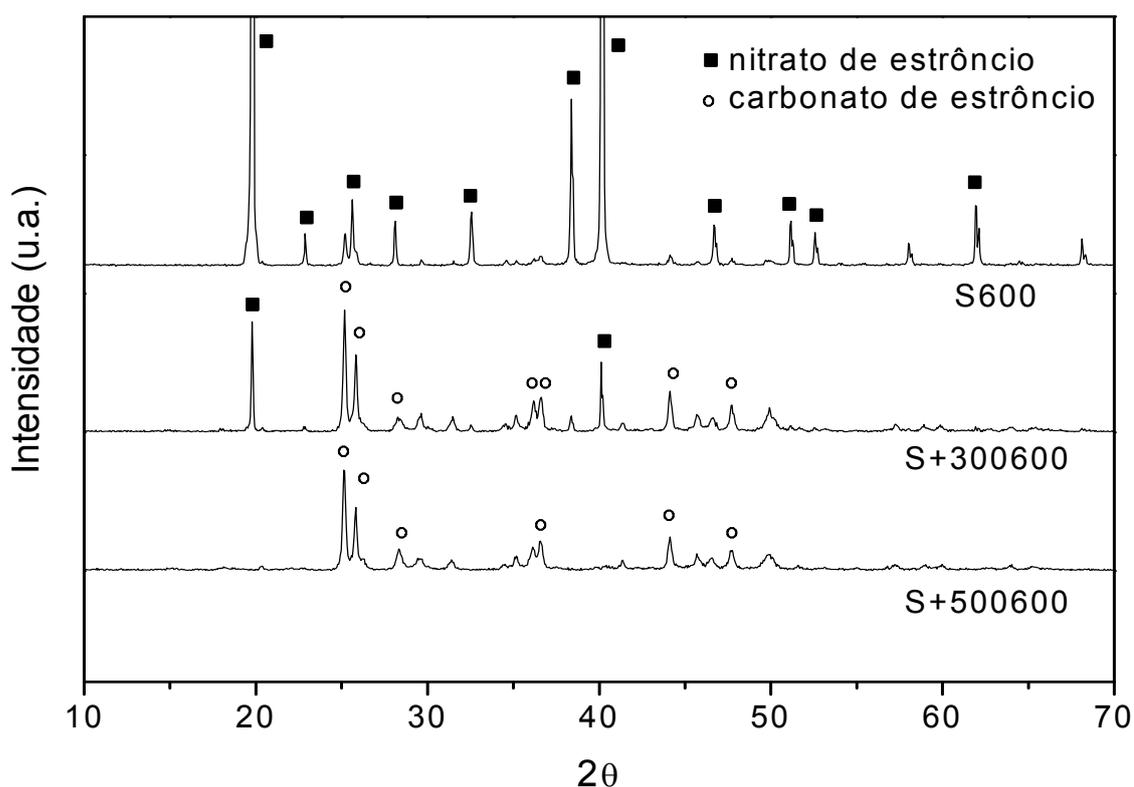


Figura 6.4 - Difração de raios X dos produtos das sínteses a temperatura de 600°C das formulações S600, S+300600 e S+500600.

A Figura 6.5 apresenta os resultados da análise por difração de raios X para a reação de combustão em forno pré-aquecido a 650°C. Observa-se a formação do carbonato como resultado da síntese das formulações S+300650 e S+500650. Além disso, tais produtos apresentaram picos mais bem definidos do que o apresentado pela amostra S+500600, sugerindo assim uma maior cristalinidade, possivelmente devido ao aumento da temperatura de síntese, de 600°C para 650°C.

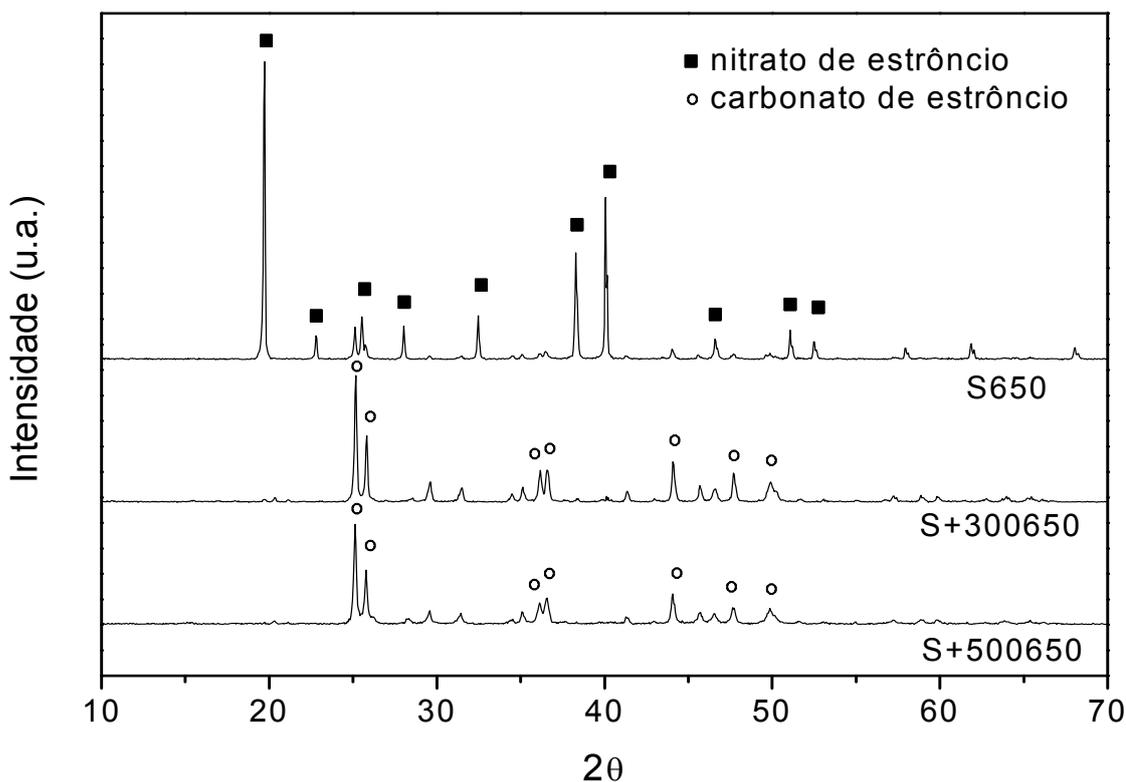


Figura 6.5 - Difração de raios X dos produtos da síntese a temperatura de 650°C das formulações S650, S+300650 e S+500650.

As difrações de raios X mostraram que, independentemente da temperatura de síntese, todas as formulações estequiométricas (S400, S600 e S650) não reagiram, porém apresentaram um pico característico em 2θ igual a aproximadamente 25° nos produtos das sínteses das formulações S600 e S650, possivelmente de picos referentes ao carbonato de estrôncio.

6.2 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DO $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$

6.2.1 Pó como-sintetizado

Na Figura 6.6, observa-se as curvas de transmitância no infravermelho dos produtos como-sintetizados a partir das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650. Pode-se observar a presença de bandas em 854 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} . De acordo com *Lu e Saha* [33], tais bandas correspondem aos grupos carbonatos. Uma absorção em 1617 cm^{-1} corresponde a vibrações OH, indicando a presença de grupos hidroxila. Além disso, pode-se observar uma absorção na faixa entre 520 cm^{-1}

e 690 cm^{-1} , porém não bem definida. O comportamento dos espectros de absorção no infravermelho dos compostos como-sintetizados mostra que independentemente da quantidade de uréia na reação, a formação das bandas é semelhante.

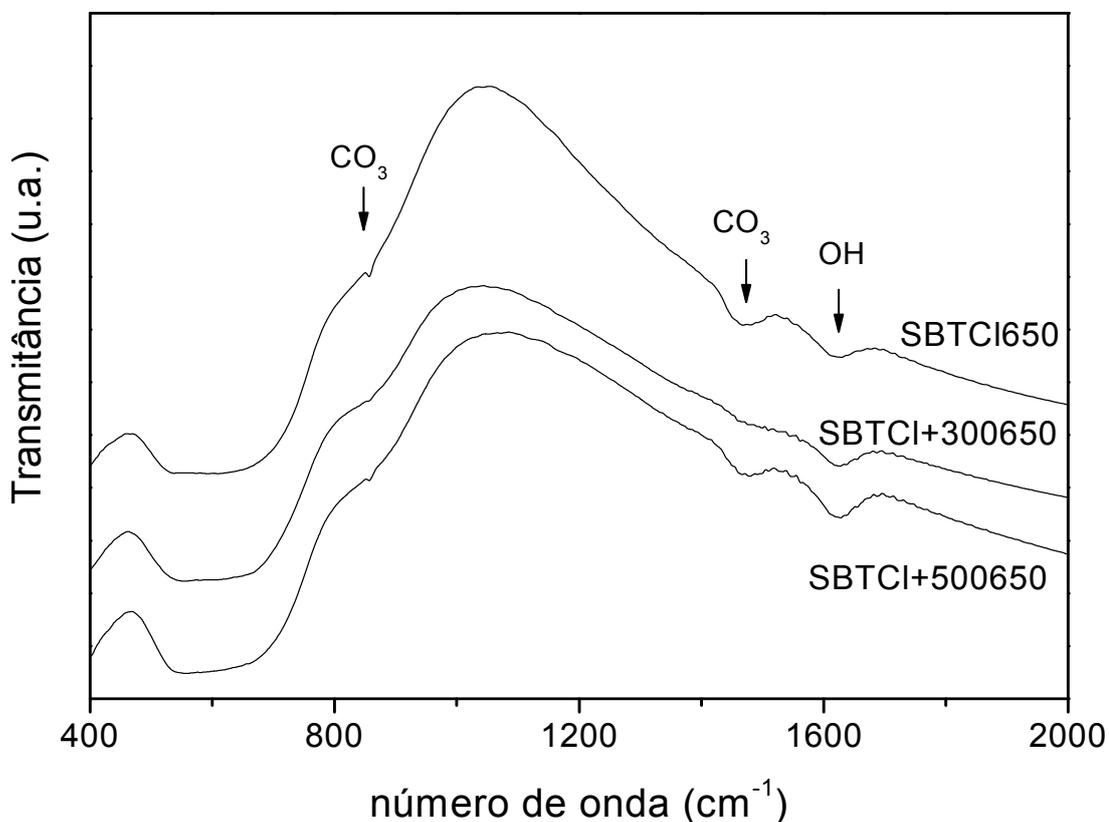


Figura 6.6 - Curvas de transmitância no infravermelho dos produtos como-sintetizados a partir das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650.

A Figura 6.7 apresenta as difrações de raios X dos produtos como-sintetizados a partir das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650. Para todas as reações, as fases presentes foram as mesmas, sendo encontradas oxiclreto de bismuto (BiOCl) e um pico no ângulo 2θ de aproximadamente 29° , não identificado. A presença de BiOCl pode ser devido à presença de cloro não retirado completamente no procedimento de precipitação do $\text{Ta}(\text{OH})_5$ e lavagem do mesmo.

O pico inicialmente não identificado pode estar relacionado com a banda larga observada anteriormente no espectro de transmitância no infravermelho.

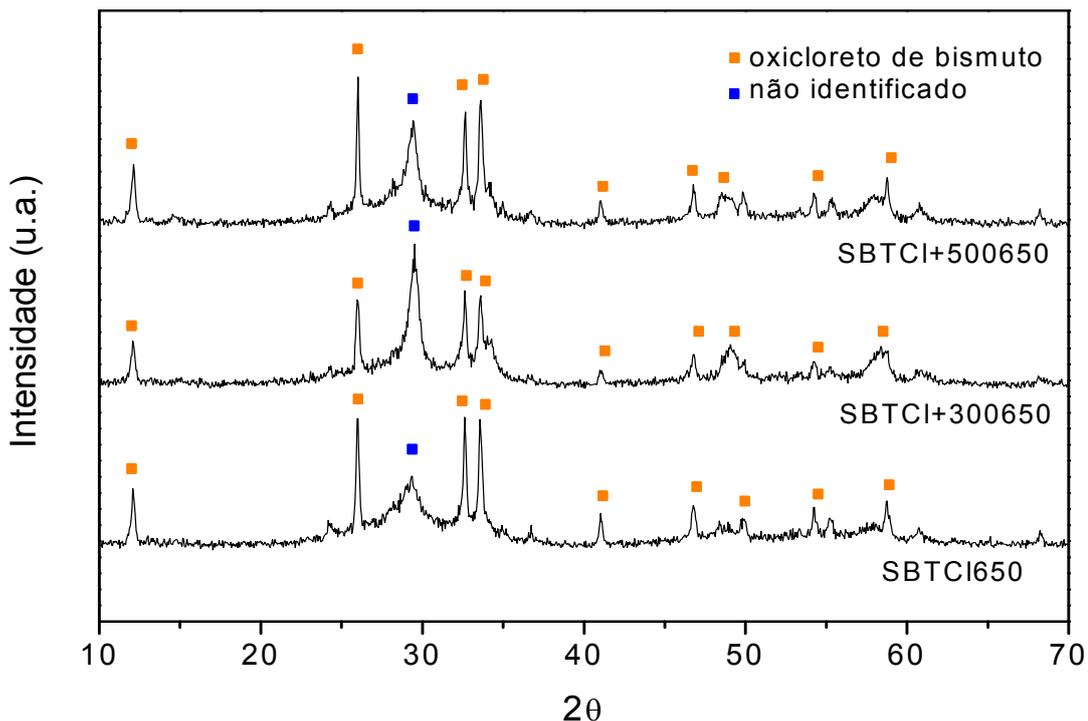


Figura 6.7 - Difração de raios X dos produtos da síntese a temperatura de 650°C das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650.

A Figura 6.8 apresenta as curvas de ATG das amostras como-sintetizadas: SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650. É possível identificar a perda de massa em duas faixas de temperatura. A primeira indica provavelmente a combustão de um excesso de carbono proveniente das quantidades de uréia utilizadas na reação, sendo a maior perda para a amostra SBTCI+500650 no valor de 5,30%.

A segunda faixa, na região entre 800°C e 900°C, possivelmente associada à decomposição de compostos orgânicos contendo nitrogênio, assim como produtos derivados da uréia gerados no processo de síntese por combustão. A Figura 6.9 apresenta as derivadas das curvas de perda de massa, que permitem destacar as 2 duas faixas de máxima perda de massa.

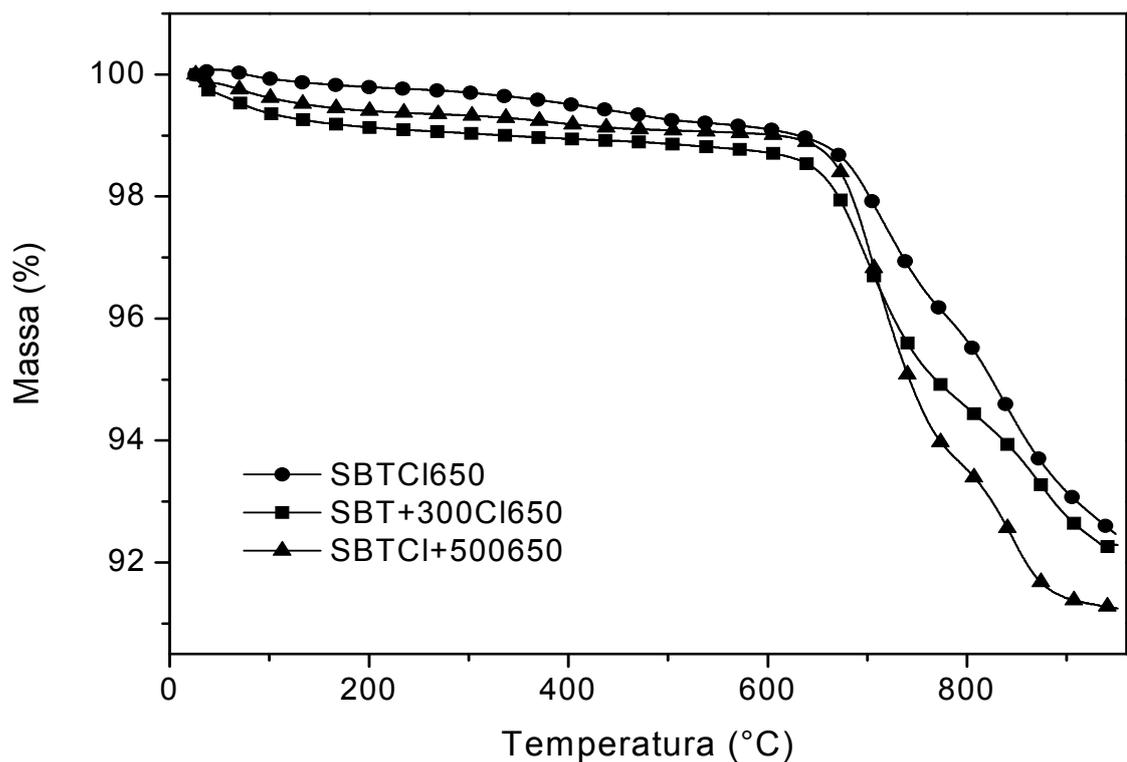


Figura 6.8 - Análise térmica dos produtos da síntese a temperatura de 650°C das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650.

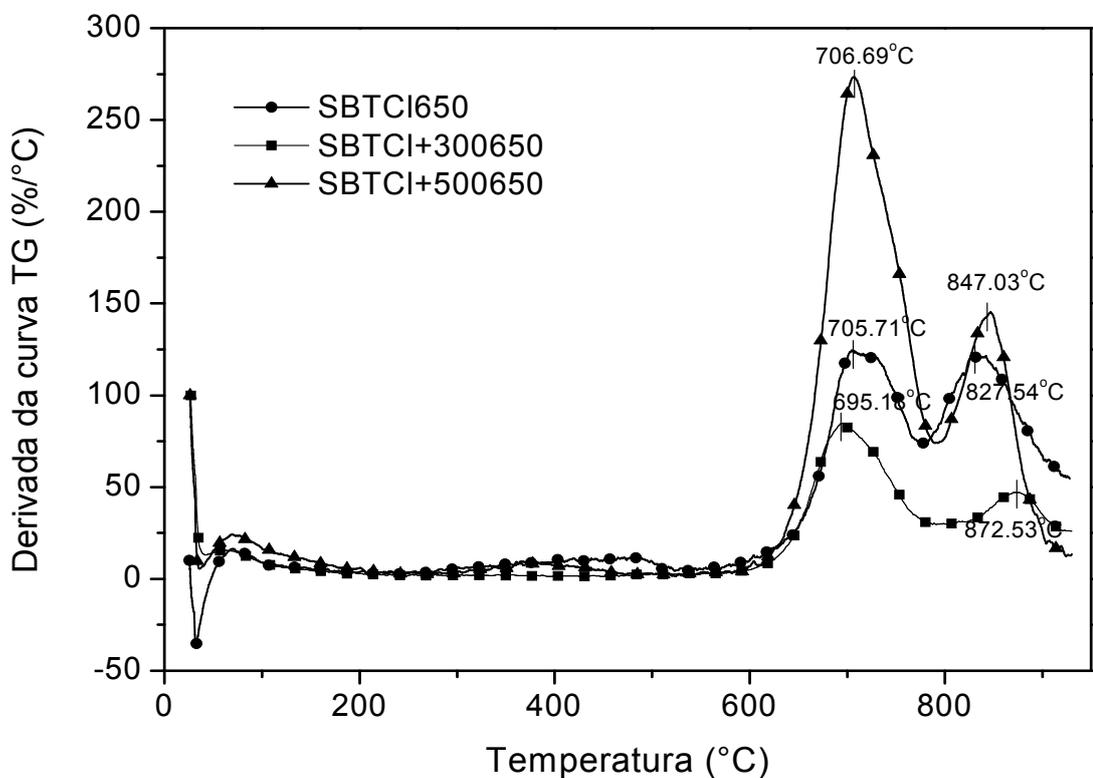


Figura 6.9 - Derivada da ATG dos produtos da síntese a temperatura de 650°C das formulações SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650.

Com o objetivo de estudar as transformações de fases ocorridas no pó como-sintetizado quando submetidos a tratamento térmico, uma das reações foi selecionada para este estudo. Como todas as reações (SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650) não apresentaram características distintas, tanto quimicamente quanto estruturalmente, a amostra SBTCI+500650 foi selecionada.

A Figura 6.10 mostra a absorção no infravermelho do pó SBTCI+500650 após tratamento térmico em temperaturas de 650°C, 750°C e 800°C por 2h. Observa-se que ocorre uma diminuição das bandas referentes aos grupos carbonatos para todas as amostras. Em contra-partida, observa-se a formação de 2 bandas de absorção no infravermelho em 550 cm^{-1} e 623 cm^{-1} para a amostra calcinada a 800°C, evidenciando a formação do óxido $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [34].

É possível notar a presença dos grupos carbonatos mesmo em temperatura de 800°C. Isso corrobora os resultados obtidos na ATG, anteriormente discutidos.

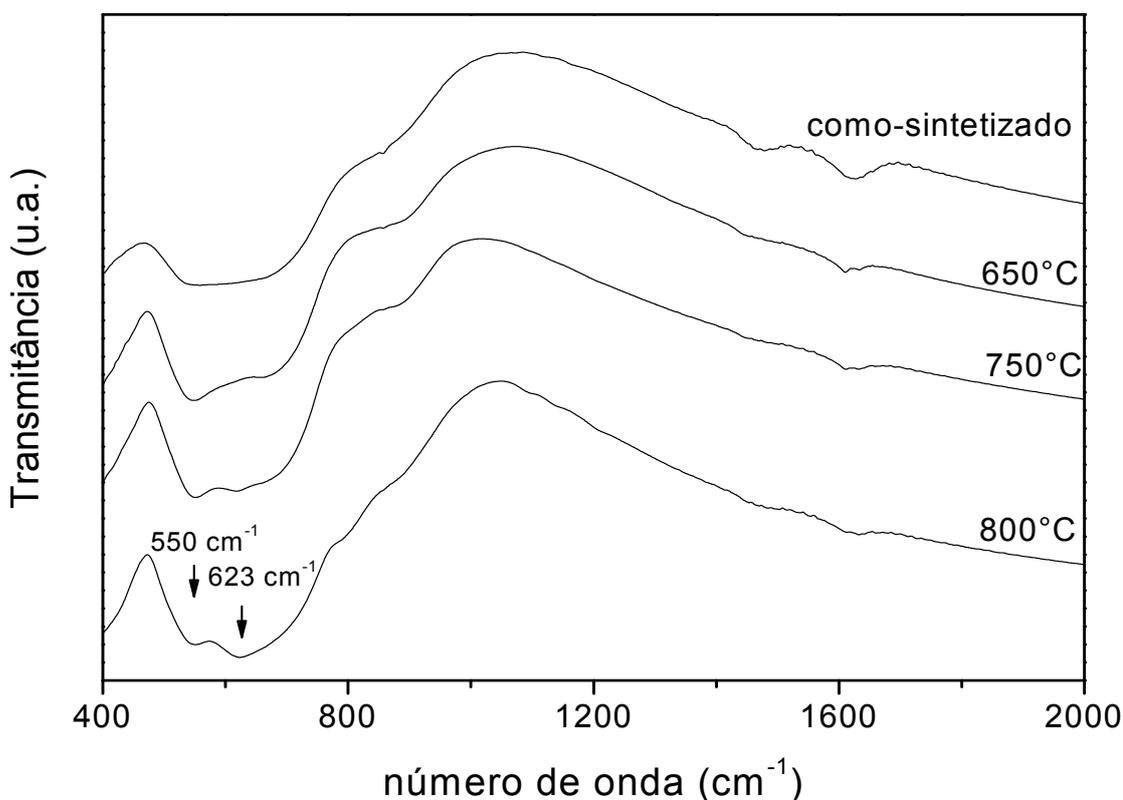


Figura 6.10 - Curvas de transmissância no infravermelho do produto da síntese a temperatura de 650°C da formulação SBTCI+500650: como-sintetizado, tratado termicamente a 650°C, 750°C e 800°C.

A Figura 6.11 apresenta a análise de difração de raios X referente ao produto da síntese a temperatura de 650°C da formulação SBTCI+500650 como-sintetizada, tratada termicamente a 650, 700 e 800°C. Após tratamento térmico a 650°C, verifica-se a formação de uma fase pirocloro. Além dessa fase, nota-se ainda a presença de oxiclreto de bismuto, eliminada quando submetida a um tratamento térmico a 750°C.

O aumento da temperatura para 800°C promove a formação do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ na fase ortorrômbica, responsável pelas características ferroelétricas. O resultado confirma a análise de espectroscopia no infravermelho para a mesma temperatura. Nota-se ainda uma presença residual da fase pirocloro a 800°C.

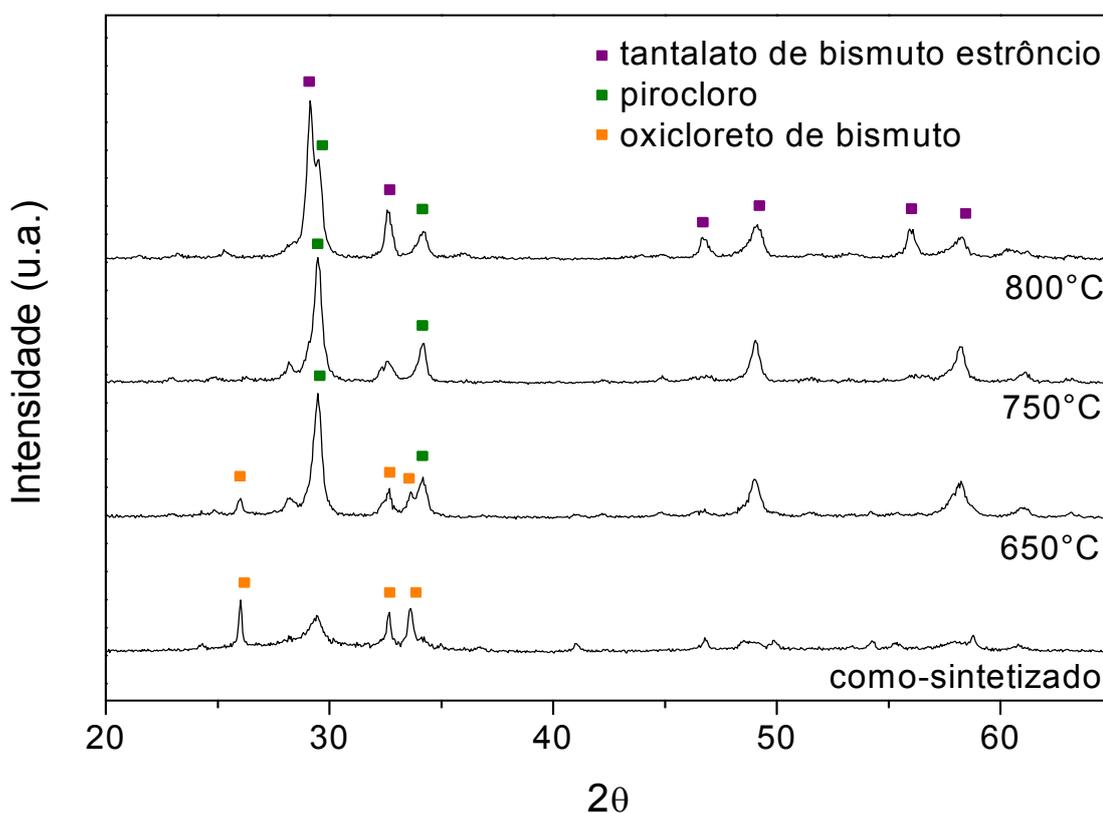


Figura 6.11 - Difração de raios X do produto da síntese a temperatura de 650°C da formulação SBTCI+500650: como-sintetizado, tratado termicamente a 650°C, 750°C e 800°C.

6.2.3 Morfologia do pó

Os resultados de BET apresentam um pó como-sintetizado com elevada área superficial para a fase ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Tabela 6.2). Verifica-se um decréscimo substancial na área superficial do pó após tratamento térmico em 800°C devido a diminuição da energia livre de superfície das partículas, ocorrendo assim coalescimento entre partículas, diminuindo a área superficial específica. Uma estimativa do diâmetro de partícula através de medidas de área superficial através de isotermas de adsorção/desorção de N_2 apresentou valor aproximado de 82 nm. Valor acima do obtido, em outras pesquisas, quando foram usados outros processos de síntese para obter o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, tal como pode ser observado na Tabela 6.3.

Tabela 6.2 - Valores de área superficial específica dos pós obtidos.

Amostra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)	S (m^2/g)
SBTCI650	como-sintetizada	---	13,1
SBTCI650	800	2	5,6
SBTCI+300650	como-sintetizada	---	21,2
SBTCI+300650	800	2	9,7
SBTCI+500650	como-sintetizada	---	16,2
SBTCI+500650	650	2	11,4
SBTCI+500650	750	2	5,1
SBTCI+500650	800	2	8,8

Tabela 6.3 - Comparação entre o diâmetro das partículas obtido neste trabalho para a amostra com o diâmetro obtido por outros autores usando outros métodos de obtenção desta mesma fase.

Trabalho	Temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$)	Tp* (nm)
<i>Yu et al.</i> [35]	500	30-50
<i>Yu et al.</i> [35]	800	50-70
<i>Lu e Saha</i> [34]	750	40
<i>Lu e Saha</i> [33]	800	40
<i>Neste trabalho</i>	800	82**

* Tp= tamanho de partícula.

**densidade teórica= $8,785\text{g}/\text{cm}^3$.

Nas Figuras 6.12 e 6.13, observam-se imagens de MEV da amostra como-sintetizada SBTCl+500650. Ocorre uma formação de aglomerados ocorre devido às interações eletrostáticas entre as superfícies das partículas. A imagem da Figura 6.12 mostra um aglomerado de aproximadamente 60 μ m. A ampliação de 25000 vezes, Figura 6.13, permite observar uma porosidade típica de pós obtidos pela técnica de SCS, decorrente da emissão de gases na combustão.

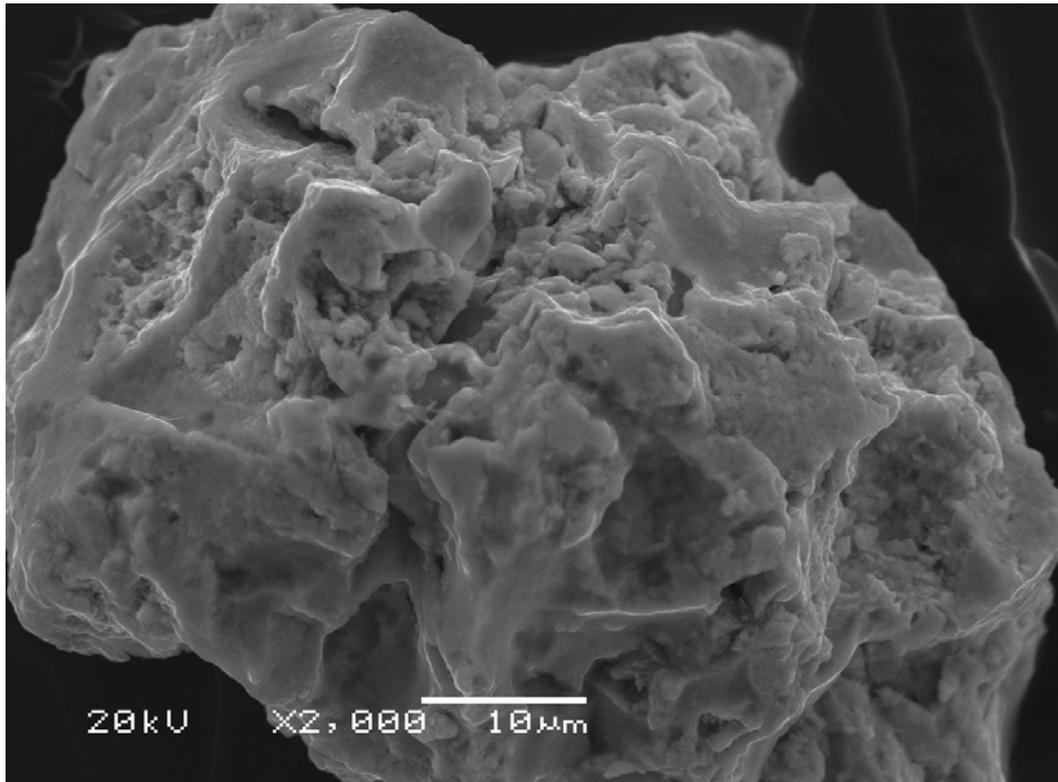


Figura 6.12 - Microscopia por MEV da amostra como-sintetizada SBTCl+500650 com ampliação X2000 e 20kV.

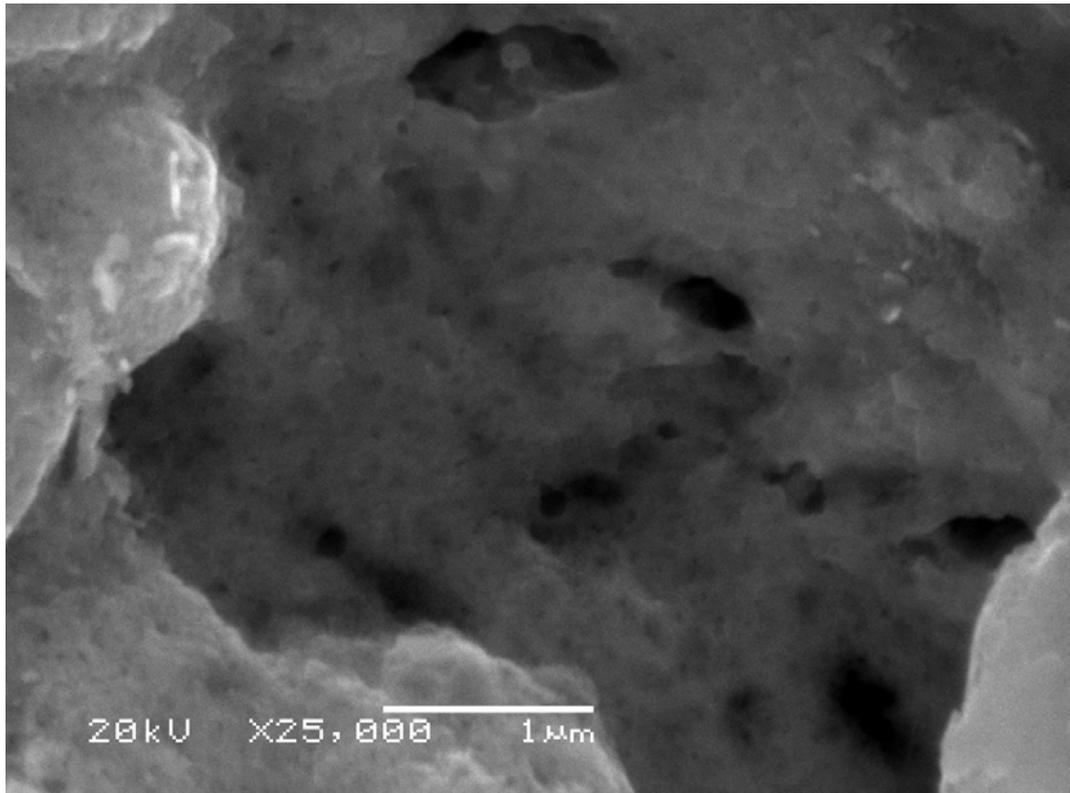


Figura 6.13 - Microscopia por MEV da amostra como-sintetizada SBTCl+500650 com ampliação X25000 e 20kV.

A Figura 6.14 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra SBTCl+500650 tratada termicamente a 800°C, onde é possível verificar uma formação nanoestruturada do pó ferroelétrico. Os cristalitos apresentam tamanhos variando entre 20 nm e 50 nm.

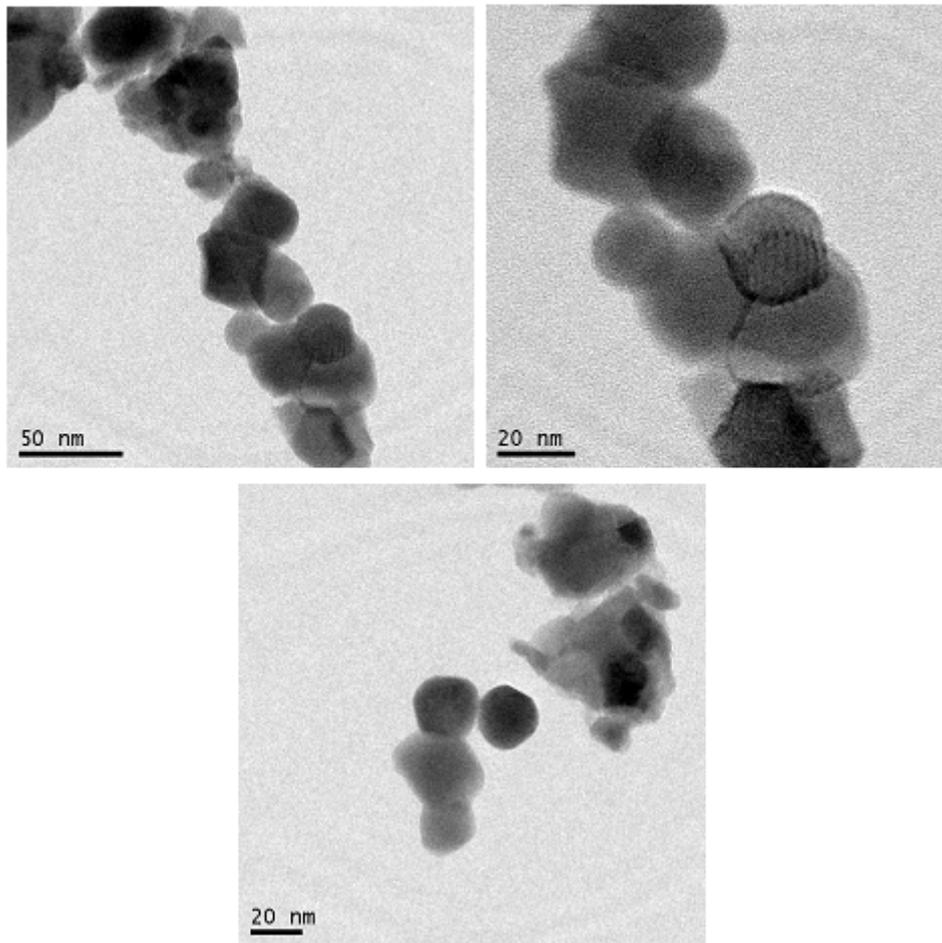


Figura 6.14 - Imagens obtidas por MET da amostra SBTCl+500650 tratada termicamente a 800°C.

Um histograma referente ao tamanho dos cristaltos foi obtido investigando as imagens de MET. O tamanho de cristalito médio ficou em 38 nm com desvio de 12 nm (Figura 6.15). Alguns trabalhos de obtenção de pós com mesma estrutura cristalina, porém utilizando outras técnicas de síntese, são citados na Tabela 6.4, comparando os tamanhos obtidos por rotas diferentes com a técnica de síntese por combustão em solução (SCS). É possível constatar que o tamanho de cristalito obtido neste trabalho é menor que o obtido por sol-gel [35].

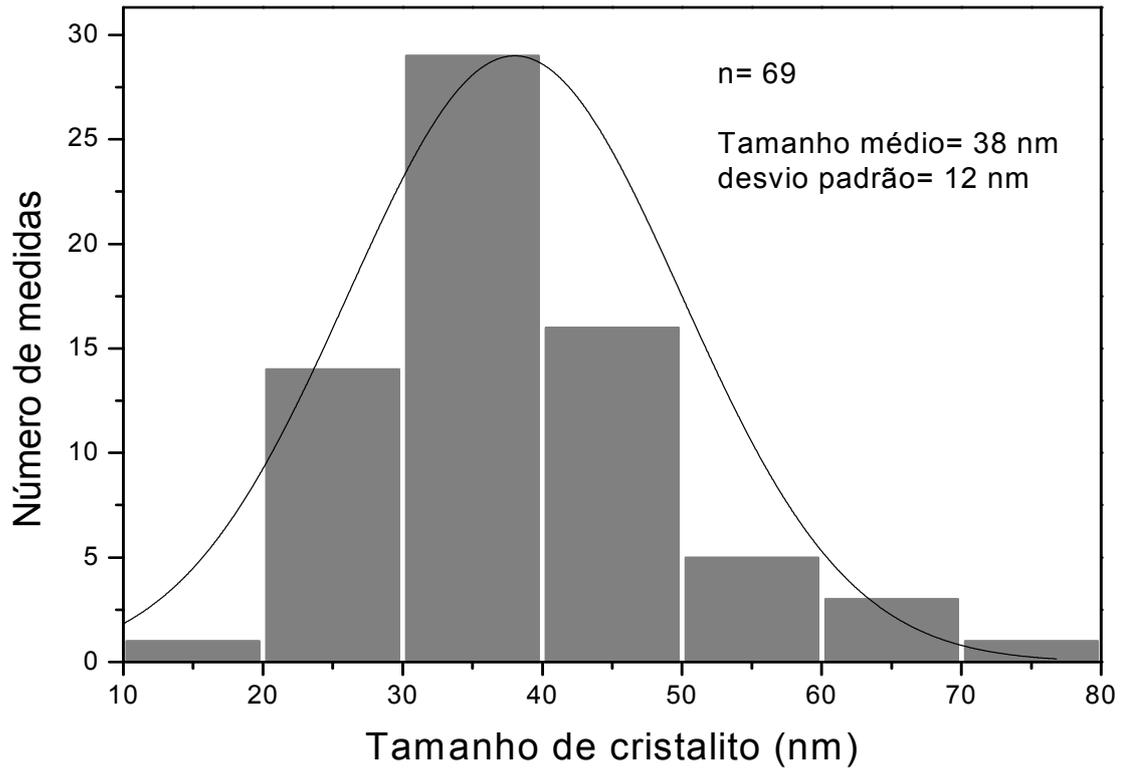


Figura 6.15 - Histograma da distribuição do tamanho de cristalito verificado em imagens de MET.

Tabela 6.4 - Comparação com outras técnicas do tamanho de cristalito.

Autor	Composto	Técnica	Temperatura de calcinação (°C)	Tc (nm)
Zanetti et. al. [24]	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	SCS	700	15,7 *
Panda et. al. [15]	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	Chemical route	800	21 *
Lu e Saha [34]	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	Colloid gel process	800	23 *
Lu e Saha [33]	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	Colloid emulsion	800	28
Yu et. al. [35]	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	Sol-gel	800	50-70 **
Neste trabalho	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	SCS	800	38 **

* estimativa por *single line*. ** estimativa por MET.

6.2.4 Impedância elétrica do pó

A caracterização elétrica dos pós SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650 após tratamento térmico em 800°C podem ser observados na Figura 6.16a, 6.16b e 6.16c. Os resultados são apresentados na forma de diagramas de

Nyquist, sendo a parte imaginária da impedância no eixo y e a parte real no eixo x . Pode-se observar que não ocorre a formação de semicírculos em regiões de baixa temperatura, o que se deve à elevada resistividade elétrica apresentada pelo material cerâmico estudado.

Além disso, percebe-se na Figura 6.16a uma diminuição do tamanho do semicírculo com o aumento da temperatura, ocasionando uma diminuição da resistência elétrica do pó (Z' , parte real da impedância) com o aumento da temperatura. Em materiais cerâmicos as ligações químicas são predominantemente iônicas e covalentes, logo o comportamento observado em função da temperatura ocorre possivelmente pelo aumento da condução iônica facilitada pela energia térmica dos íons.

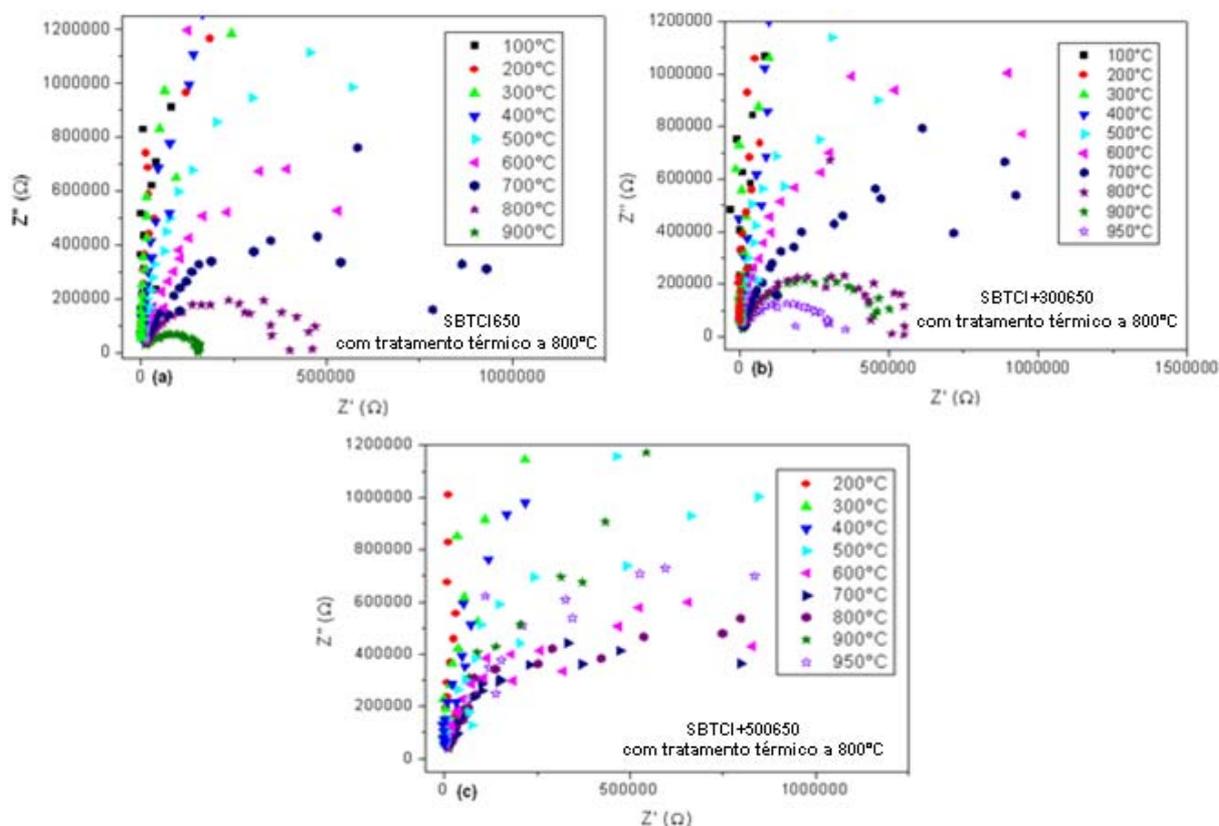


Figura 6.16 - Diagrama de Nyquist para os produtos das sínteses das formulações: (a) SBTCl650, (b) SBTCl+300650 e (c) SBTCl+500650, em função da temperatura.

Os resultados de impedância realizados a 900°C, onde são evidenciados os semicírculos no diagrama, estão apresentados nas Figuras 6.17a, 6.17b e 6.17c. Os

circuitos elétricos equivalentes foram modelados utilizando o *software* Zview. Percebe-se má definição do semicírculo para o pó SBTCI+500650, o que sugere elevado caráter resistivo no material.

As impedâncias elétricas dos pós SBTCI650, SBTCI+300650 e SBTCI+500650 após tratamento térmico a 800°C foram determinadas a partir dos ajustes dos dados experimentais, apresentado na Figura 6.17d. Os valores foram de 166 K Ω , 500 K Ω e 3,9 M Ω , respectivamente.

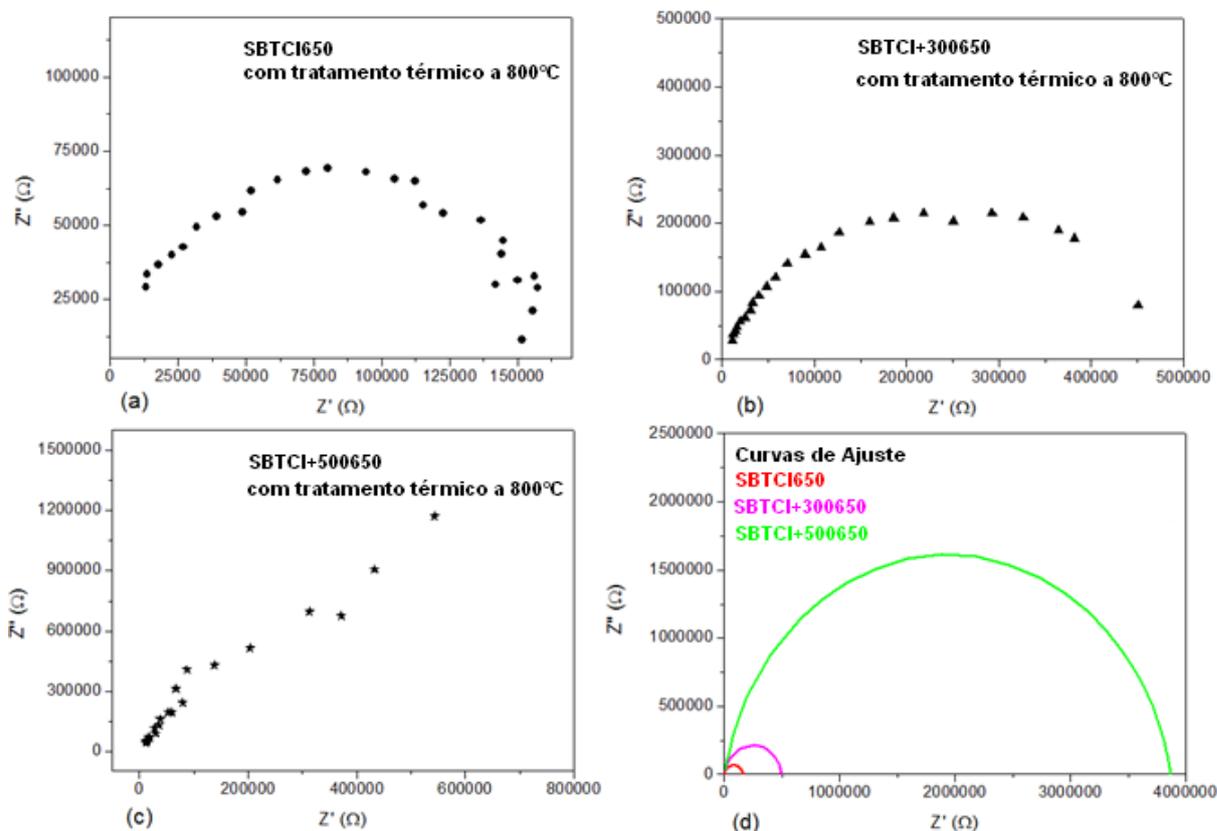


Figura 6.17 - Diagrama de Nyquist para os pós SBTCI650 (a), SBTCI+300650 (b) e SBTCI+500650 (c) após calcinação a 800°C, e as curvas dos circuitos equivalentes (d).

6.3 QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS

O pó resultante da reação SBTCI+500650 tratado termicamente a 800°C, selecionado para a obtenção de corpos cerâmicos por sinterização, apresentou uma distribuição granulométrica como mostrado na Figura 6.18. Na mesma Figura 6.18, é

apresentada a distribuição granulométrica do mesmo pó, com 4% de excesso de bismuto (SBTCI+500650R4), também utilizado no trabalho investigativo.

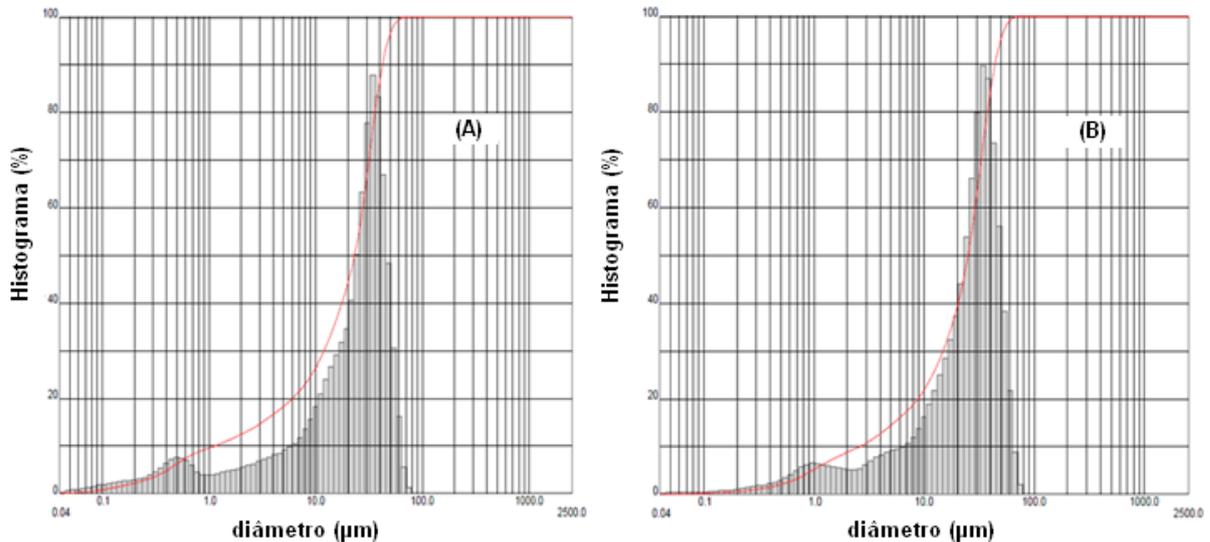


Figura 6.18 - Distribuição granulométrica dos pós tratados termicamente a 800°C: (a) SBTCI+500650 e (b) SBTCI+500650R4.

A distribuição granulométrica para as formulações SBTCI+500650 e SBTCI+500650R4 apresentaram tamanhos médios de aglomerados iguais a 22,49µm e 24,44µm, respectivamente.

6.3.1 Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos

A Tabela 6.5 apresenta os valores de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (DA) dos corpos cerâmicos produzidos a diferentes temperaturas de queima.

Inicialmente, a amostra SBTCI+500650 queimada a 1000°C com 2h de patamar não sinterizou. Observa-se uma elevada absorção de água (9,92 %) e uma porosidade aparente próxima de 44%, valores típicos de corpos cerâmicos verdes. Aumentando a temperatura de queima para 1200°C e mantendo-se o mesmo patamar de 2 horas, houve uma melhora na densificação: a porosidade reduziu-se para 27%, indicando um primeiro início no processo de sinterização. Mantendo a temperatura de 1200°C e aumentando o patamar para 4 horas, foi observada uma

redução na porosidade de 27% para 13% e um aumento na densidade relativa para 82%, mas ainda abaixo do esperado para a realização de curvas de histerese ferroelétrica.

Como acima de 1000°C existe a tendência de volatilização do bismuto, foi adicionado 4% em excesso de bismuto (SBTCI+500650R4) para compensar esta volatilização. Houve uma redução um pouco mais significativa da porosidade em relação à do corpo cerâmico produzido com o pó SBTCI+500650, queimado nas mesmas condições. A densidade relativa foi de 75%, levemente maior comparado a do SBTCI+500650. Isso se deve, possivelmente, a sinterização via fase líquida do bismuto (ponto de fusão próximo a 824°C).

Na tentativa de aumentar a densidade dos corpos cerâmicos e manter o bismuto no composto, a amostra SBTCI+500650R4 foi queimada a 1300°C, mantendo o patamar de 2 horas. Como resultado, obteve-se corpos cerâmicos com densidade relativa superior a 90%, como requerida para caracterização ferroelétrica.

Tabela 6.5 - Porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e densidade relativa (DR) dos corpos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas e patamares.

Amostra	Temp. de queima (°C)	Patamar (h)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm ³)	DR (%) *
SBTCI+500650	1000	2	43,67 ± 3,29	9,92 ± 0,69	4,40 ± 0,10	50,1 ± 1,2
SBTCI+500650	1200	2	27,01 ± 1,41	4,31 ± 0,31	6,27 ± 0,15	71,4 ± 1,7
SBTCI+500650	1200	4	13,71 ± 3,43	1,91 ± 0,57	7,25 ± 0,30	82,5 ± 3,4
SBTCI+500650R4	1200	2	23,30 ± 0,68	3,54 ± 0,15	6,59 ± 0,14	75,0 ± 1,6
SBTCI+500650R4	1300	2	3,07 ± 1,74	0,38 ± 0,22	8,11 ± 0,11	92,3 ± 1,3

*em relação à densidade teórica (8,785 g/cm³).

6.3.2 Análise de Microestrutura

6.3.2.1 Análise de Imagem e Fases presentes

A microestrutura investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCI+500650 com queima a 1000°C com 2 horas de patamar é apresentada na Figura 6.19(a). Pode-se verificar a

elevada porosidade, como já indicada na Tabela 6.5. Os grãos apresentam tamanhos inferiores a 1 μm .

A Figura 6.19(b) confirma por difração de raios X a fase ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, permanecendo ainda a fase pirocloro, observada pelos picos em $29,5^\circ$ e 34° .

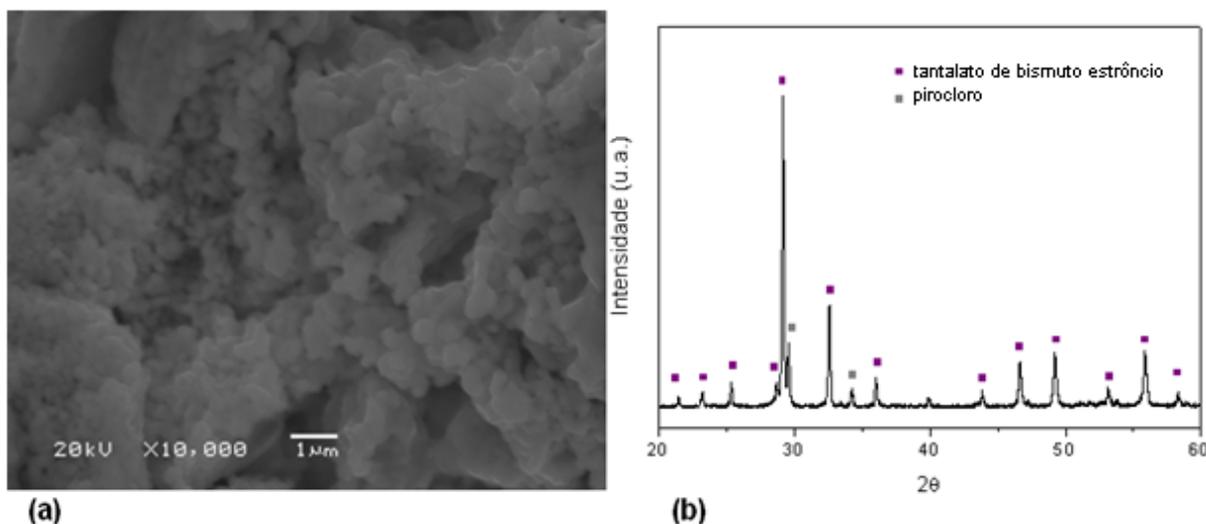


Figura 6.19 - Amostra SBTCl+500650 com queima a 1000°C por 2h: (a) MEV com ampliação de X10000 e 20kV e (b) difração de raios X.

Nas Figura 6.20(a) e Figura 6.20(b), podem ser observadas as microestruturas dos corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCl+500650, queimados respectivamente a 1200°C por 2 horas e 4 horas. Quando ocorre o aumento da temperatura de queima para 1200°C , percebe-se a formação de grãos maiores que $1 \mu\text{m}$, juntamente com o aumento da presença de contornos de grão. Porém, ainda se observa uma porosidade significativa na amostra com tempo de queima de 2 horas, mostrando um estágio intermediário na sinterização.

No corpo cerâmico produzido com pó SBTCl+500650, com tempo de queima de 4 horas, a presença de poros é bem menor se comparada com a do corpo cerâmico queimado com 2 horas de patamar. Outro fenômeno possível de se observar é o crescimento acentuado do grão quando aumentado o tempo de patamar para 4 horas.

A Figura 6.20(c) apresenta a análise das fases cristalinas por difração de raios X, onde os corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCl+500650 com tempos de queima de 2h e 4h não apresentaram estequiometria do composto tantalato de bismuto estrôncio, evidenciado pelo aparecimento da fase tantalato de estrôncio. Isso pode sugerir um processo de decomposição do composto SBT devido à volatilização do bismuto.

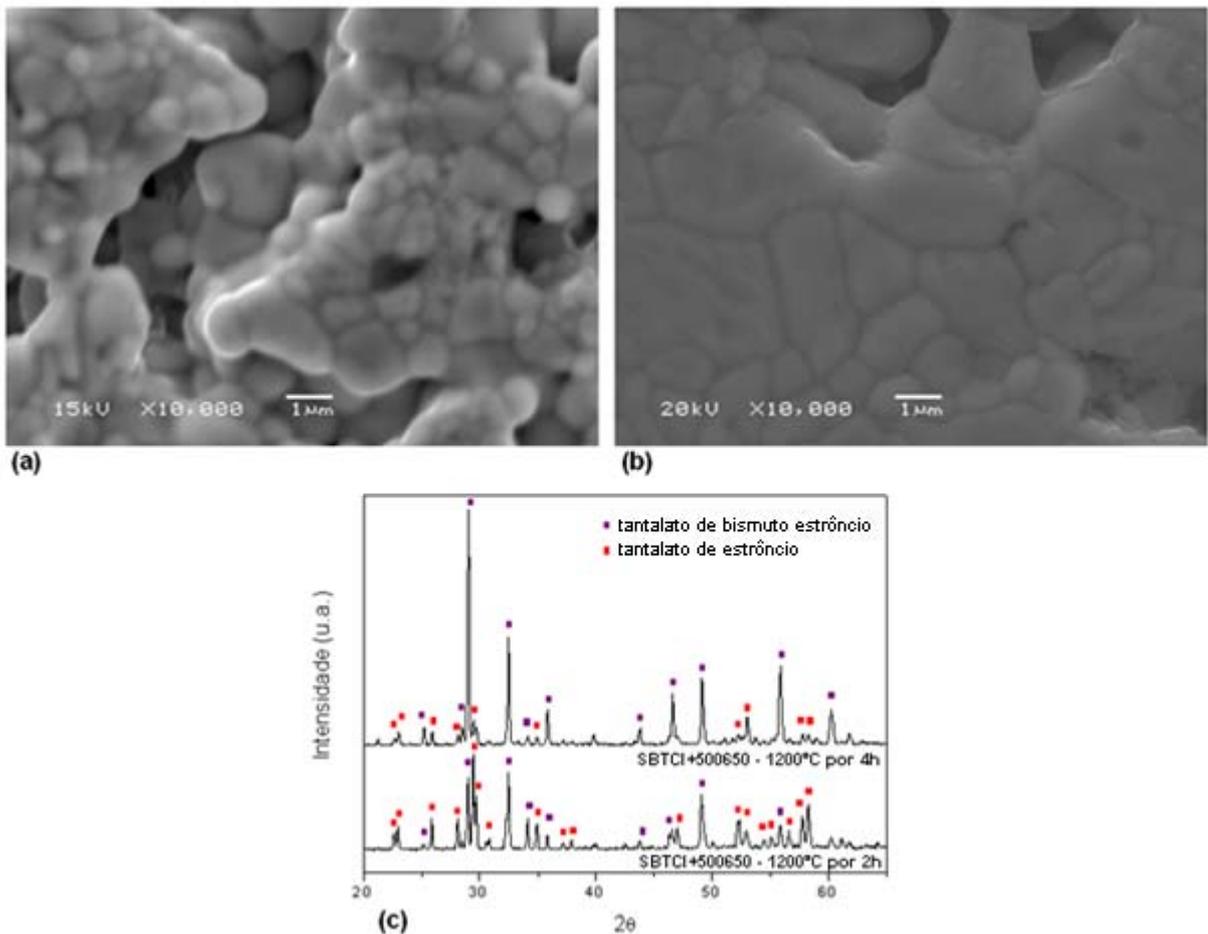


Figura 6.20 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos cerâmicos obtidos com o pó SBTCl+500650 por queima a 1200°C. (a) patamar de 2h (ampliação X10000 e 15kV); (b) patamar de 4h (ampliação X10000 e 20kV) e (c) difração de raios X dos mesmos corpos cerâmicos.

A Figura 21 (a) apresenta a imagem por MEV do corpo cerâmico produzido com SBTCl+500650R4, queimado a 1200°C por 2h. Destaca-se uma heterogeneidade nos tamanhos de grão, variando de diâmetros submicrométricos a

grãos de 2 μm . Pela análise por DRX (Figura 21 (b)), percebe-se que mesmo com excesso de bismuto, verifica-se a presença da fase SrTa_2O_6 , evidenciando o processo de decomposição do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ em altas temperaturas.

Na Figura 6.22(a), as imagens por MEV mostram que com o aumento na temperatura de queima para 1300°C do material SBTCl+500650R4, ocorre uma boa densificação da amostra, sendo possível, no entanto, identificar-se a presença de poros intergranulares e intragranulares. Percebe-se um maior fechamento dos poros e maior crescimento de grão, quando comparado com a amostra queimada a 1200°C (Figura 21(a)).

A difração de raios X apresentada na Figura 22(b) sugere um processo de volatilização do bismuto, como pôde ser visto anteriormente em outras amostras. Nota-se ainda, uma melhor definição dos picos referentes aos planos característicos da fase $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, enquanto os picos do SrTa_2O_6 apresentam baixa contagem. Isso pode estar relacionado com o fato de que o processo de volatilização do bismuto é mais acentuado na região de superfície e ou em contornos de grão, o que explicaria a diferença de intensidades entre as fases, já que a relação *bulk*/contorno de grão aumenta com a temperatura.

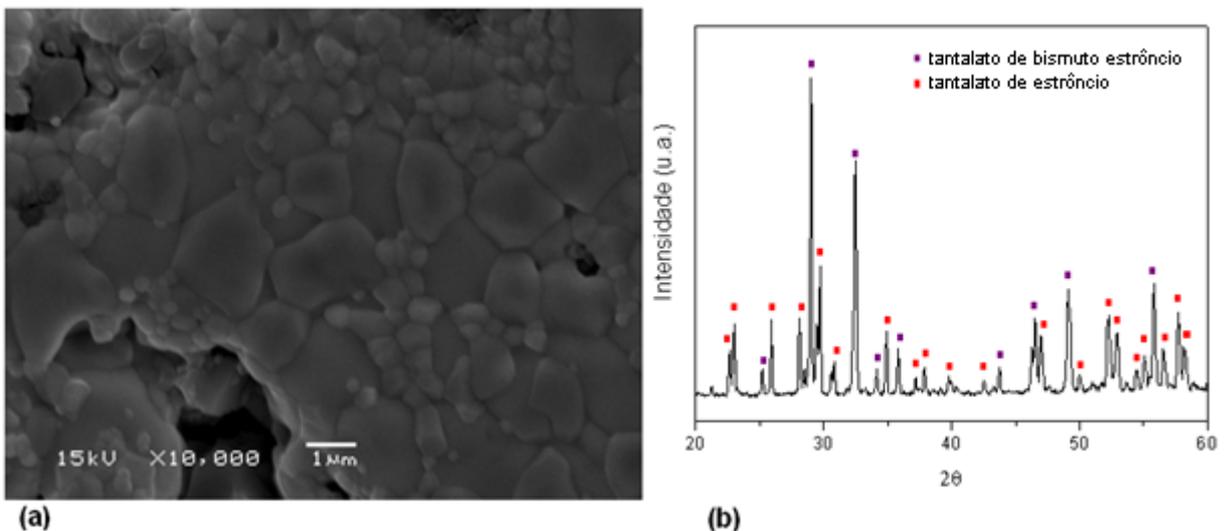


Figura 6.21 - Corpo cerâmico produzido com o pó SBTCl+500650R4, queimado a 1200°C por 2h: (a) micrografia por MEV (ampliação X10000 e 15kV) e (b) análise de fases cristalinas por difração de raios X.

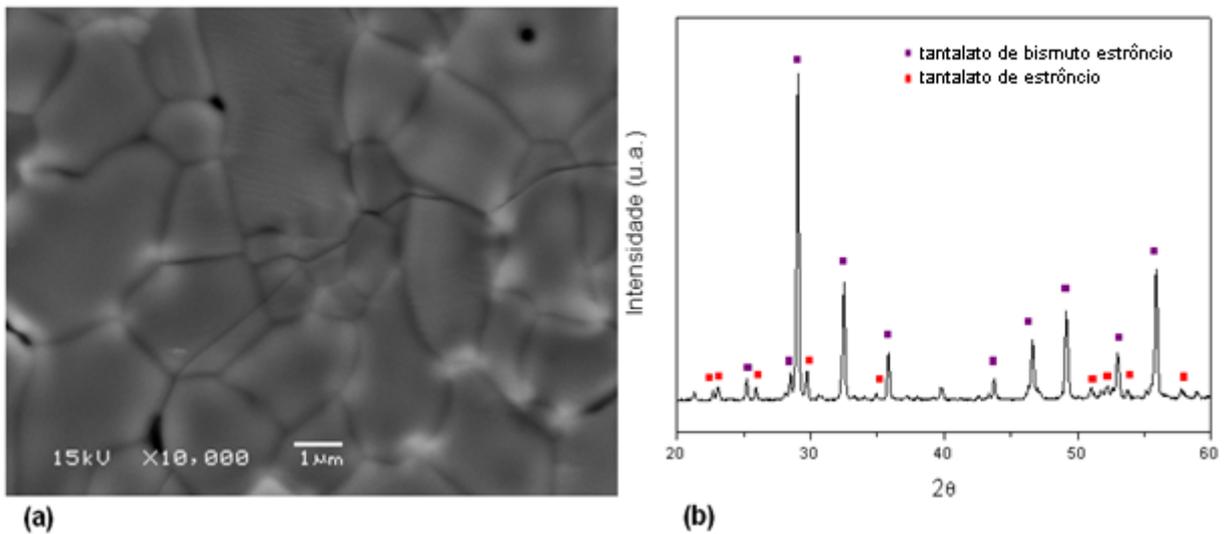


Figura 6.22 - Corpo cerâmico produzido com o pó SBTCI+500650R4, queimado a 1300°C por 2h: (a) micrografia por MEV (ampliação X10000 e 15kV) e (b) análise de fases cristalinas por difração de raios X.

A Tabela 6.6 apresenta os tamanhos médios de grão estimados pelo *software* Image Tool 3.0 a partir das micrografias por MEV dos corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCI+500650, queimados a 1000°C por 2h, a 1200°C por 2h e a 1200°C por 4h, e com o pó SBTCI+500650R4, com queimados a 1200°C e 1300°C por 2h.

Tabela 6.6 - Tamanhos médios de grão estimados pelo *software* Image Tool 3.0 a partir das micrografias por MEV dos corpos cerâmicos produzidos com os pós SBTCI+500650 e SBTCI+500650R4, em função das temperaturas e patamares de queima.

Amostra	Temperatura de queima (°C)	Patamar (h)	Tamanho de grão médio (μm)
SBTCI+500650	1000	2	0,46
SBTCI+500650	1200	2	0,97
SBTCI+500650	1200	4	1,33
SBTCI+500650R4	1200	2	1,26
SBTCI+500650R4	1300	2	2,28

Como era de se esperar, verificou-se um crescimento no tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de queima. Nota-se que para uma mesma

temperatura de queima, 1200°C, aumentando o tempo de patamar de 2 horas para 4 horas, houve aumento no tamanho médio de grão de 0,97µm para 1,33 µm.

6.3.2.2 Análise química por EDS

A Figura 6.23 apresenta uma micrografia obtida por MEV e uma análise por EDS do corpo cerâmico produzido com o pó SBTCl+500650, queimado a 1200°C por 2h. A análise por EDS da região do contorno do grão (1) e do grão (2) identificou os elementos químicos que compõem a fase cristalina esperada (estrutura Aurivillius). Além disso, identificou-se a presença de carbono decorrente do recobrimento realizado sob a superfície da amostra para a caracterização por MEV.

O resultado obtido na análise por EDS apresentado na Tabela 6.7 permitiu constatar também uma contaminação por ferro. Possivelmente, esta contaminação resultou de um ataque no recipiente metálico com uma presença do íon cloro não retirado na etapa de lavagem do reagente pentacloreto de tântalo após a adição de hidróxido de amônia. Também não foi observada a segregação de uma segunda fase na região de contorno dos grãos, o que sugere que o íon ferro pode assumir um sítio substitucional na estrutura cristalina do SrBi₂Ta₂O₉.

A Figura 6.24 apresenta uma micrografia obtida por MEV do corpo cerâmico produzido com o pó SBTCl+500650R4, queimado a 1200°C por 2h, utilizando uma amplitude X10000, a 20kV, onde são analisadas as regiões de contorno de grão e do grão, pontos 1 e 2, respectivamente, e indicadas as respectivas análises elementares por EDS. Não foi detectada a presença de ferro. A Tabela 6.8 apresenta a análise obtida nos pontos 1 e 2 da micrografia. Pode-se observar ainda uma mudança na concentração de bismuto entre os pontos 1 e 2, observado pelo aumento de intensidade do pico referente ao bismuto.

Tabela 6.7 - Concentração nominal dos elementos medidos no EDS da amostra SBTCl+500650 com queima a 1200°C por 2h.

Ponto	Fe (%)	Sr (%)	Ta (%)	Bi (%)
1	5,55	11,25	42,20	40,99
2	5,24	11,64	40,83	42,28

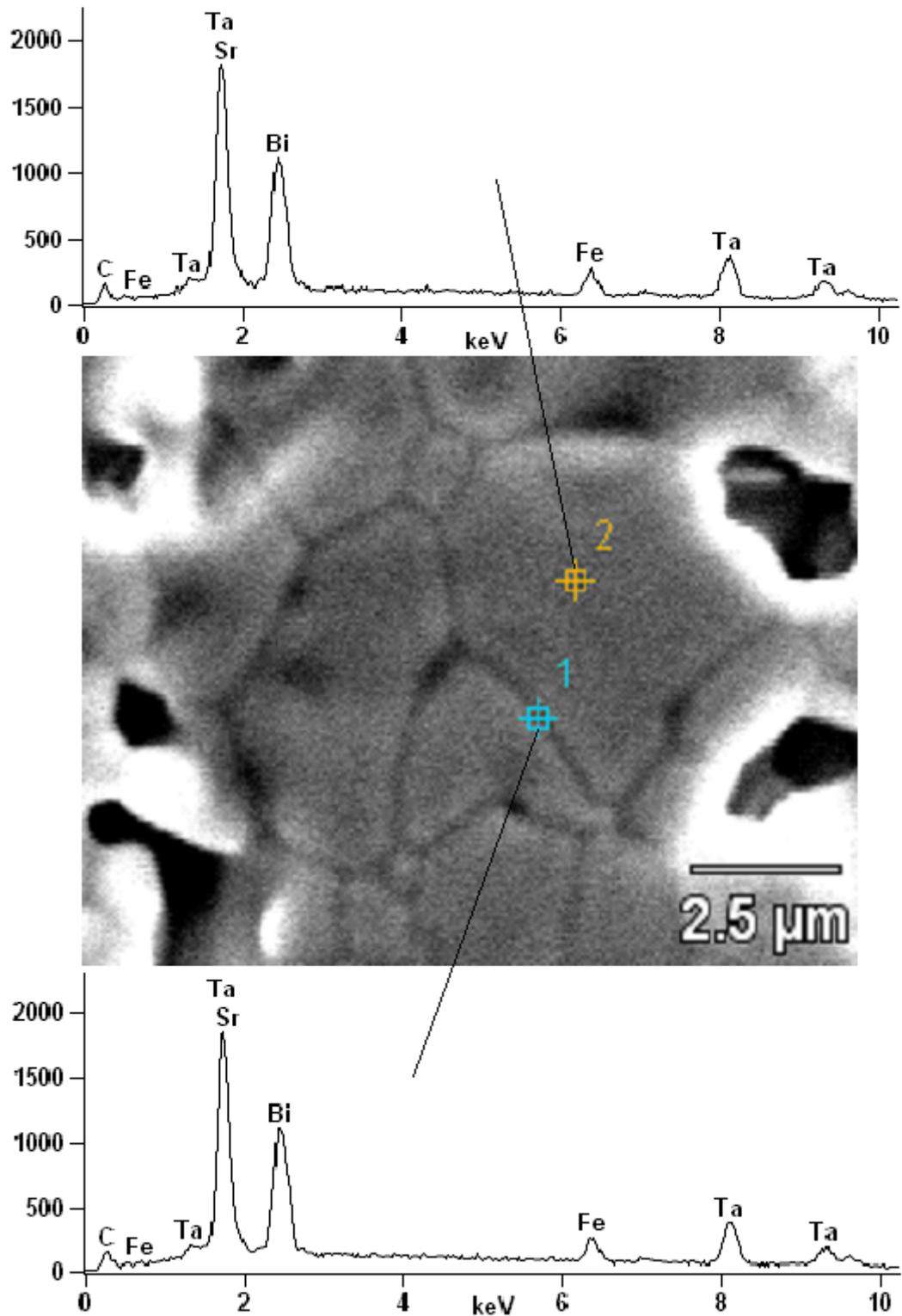


Figura 6.23 - Micrografia por MEV da amostra SBTCl+500650 com queima a 1200°C por 2h com amplitude X10000 e 20kV, onde são identificadas as regiões de contorno de grão e grão, pontos 1 e 2 respectivamente e indicados as respectivas análises elementares por EDS.

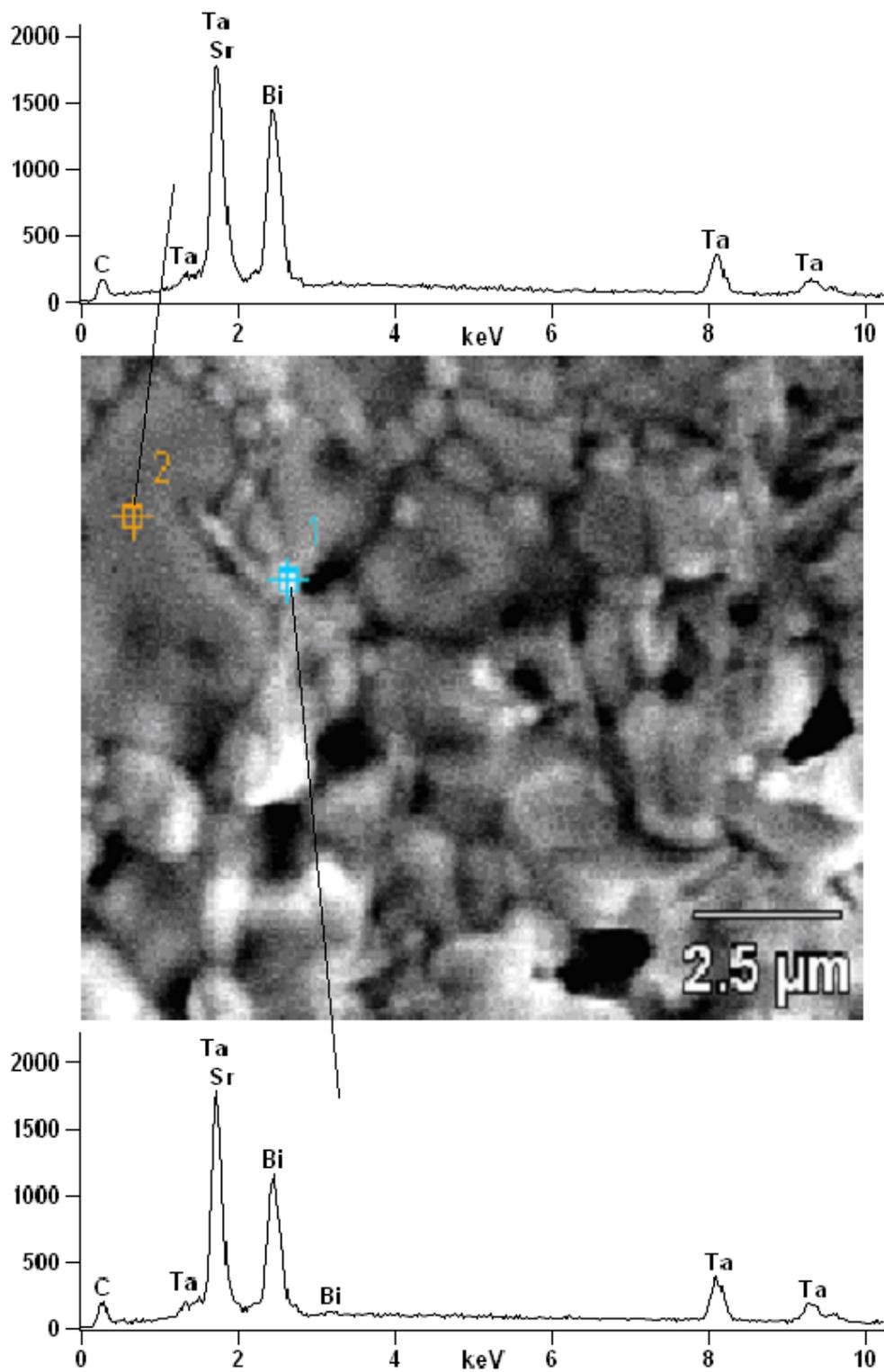


Figura 6.24 - Micrografia por MEV da amostra SBTCl+500650R4 com queima a 1200°C por 2h com amplitude X10000 e 20kV, onde são identificadas as regiões de contorno de grão e grão, pontos 1 e 2 respectivamente e indicados as respectivas análises elementares por EDS.

Tabela 6.8 - Concentração nominal dos elementos medidos no EDS da amostra SBTCI+500650R4 com queima a 1200°C por 2h.

Ponto	Sr (%)	Ta (%)	Bi (%)
1	16,15	45,70	38,15
2	19,83	36,26	43,9

6.3.3 Propriedades elétricas e dielétricas

As análises de propriedades elétricas e dielétricas dos corpos cerâmicos investigados são estimadas a partir dos resultados de impedância do material, como foi descrito anteriormente.

O diagrama de Nyquist pode ser visualizado na Figura 6.25, em função da temperatura de medida para a amostra SBTCI+500650 com queima a 1000°C por 2h. Verifica-se a formação de semicírculos para amostras em temperatura mais elevada. Em temperaturas mais baixas, não se observa os semicírculos característicos do diagrama devido ao um caráter mais resistivo.

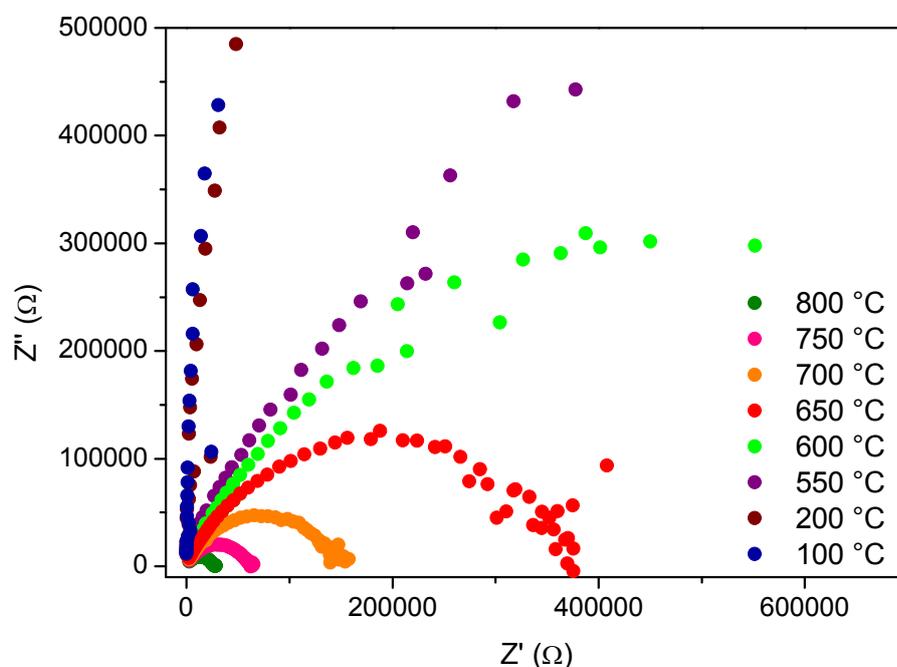


Figura 6.25 - Diagrama de Nyquist para a amostra SBTCI+500650 com queima a 1000°C por 2h em função da temperatura de medida.

Com o aumento da temperatura de medida, percebe-se que a magnitude dos semicírculos diminui substancialmente, diminuindo a resistência elétrica. Isso se deve ao fato de que com o aumento da temperatura ocorre aumento da condutividade elétrica total. Isso sugere uma melhor condução devido ao surgimento de portadores de carga (íons) devido aos mecanismos de difusão estarem facilitados com o aumento da temperatura.

Na Figura 6.26, observa-se os semicírculos para a amostra SBTCI+500650 com queima a 1000°C e 1200°C por 2h. A amostra SBTCI+500650 queimada a 1200°C por 2 horas apresenta uma menor resistência quando comparada com um tempo de patamar de 4 horas. Em 600°C, as resistividades foram de 23 kΩ.m e 48 kΩ.m, respectivamente. Para a medida realizada a 650°C, foram determinados 8,4 kΩ.m e 15 kΩ.m, respectivamente.

De acordo com *Coondoo et al.* [36], a resistência elétrica do *bulk* é 4 vezes maior que a resistência elétrica no contorno de grão para a cerâmica SrBi₂Ta₂O₉. Logo, os mecanismos de condução são facilitados na região de contorno. Assim, a maior resistência elétrica observada para a amostra queimada por 4h é entendida devido ao aumento do tamanho de grão, propiciado pelo maior tempo de patamar, e do aumento na relação *bulk* / contorno.

A Figura 6.27 mostra a constante dielétrica (ϵ') em função da frequência para os corpos cerâmicos SBTCI+500650 e SBTCI+500650R4, após queima. Ocorrem variações nos valores da constante dielétrica para frequências abaixo de 1kHz. Isso é atribuído ao acúmulo de carga na região de contorno de grão, de modo que o campo elétrico age no sólido não apenas por reorientação dipolar, mas também por movimentos dos portadores de carga (*low frequency dielectric dispersion*, LFDD) [37].

Com o aumento da frequência, uma diminuição da constante dielétrica é percebida, independente da temperatura de medida. Para a amostra SBTCI+500650 com queima a 1000°C (Figura 6.27 a) e 1200°C (Figura 6.27 b) por 2h, percebe-se que o aumento da constante dielétrica ocorre com o aumento da temperatura de medida. Porém, os valores da constante dielétrica são convergentes para altas temperaturas.

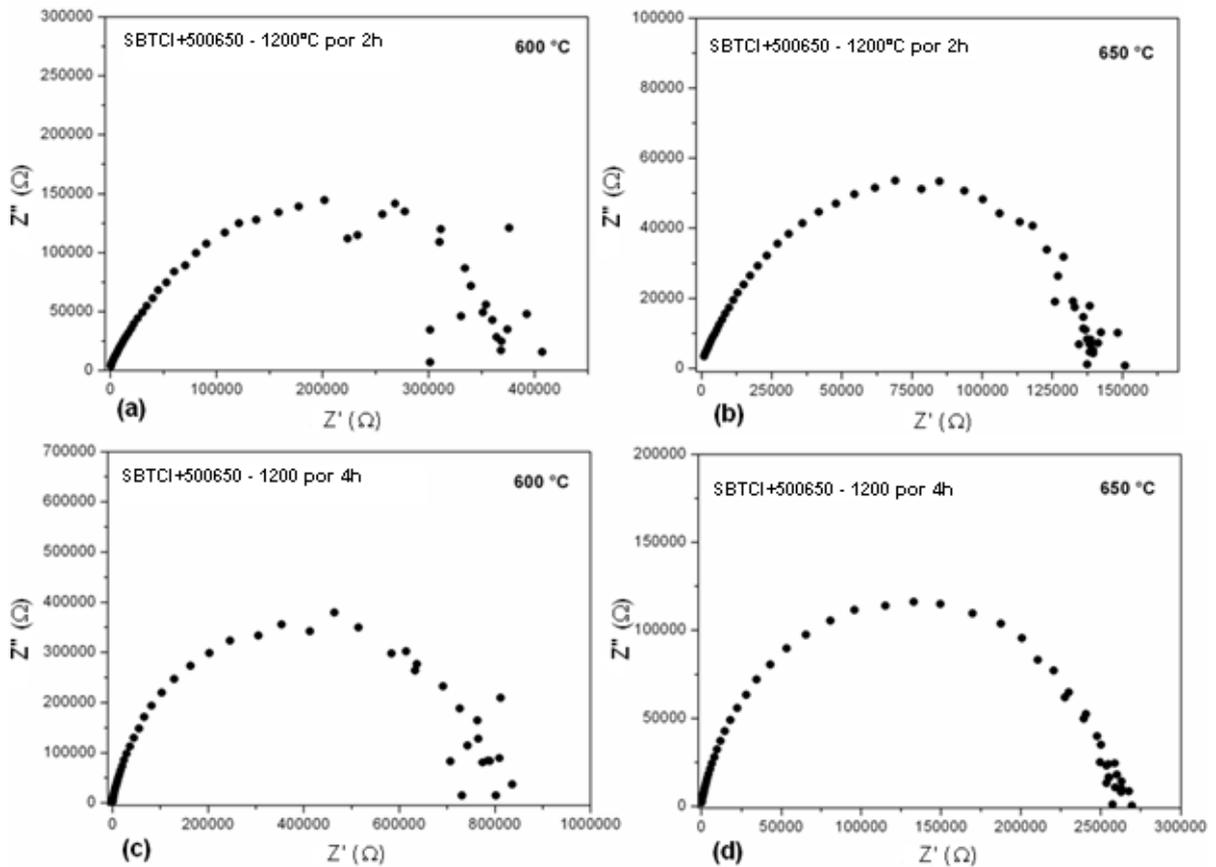


Figura 6.26 - Diagrama de Nyquist em função da temperatura para a amostra SBTCl+500650 com queima a 1200°C por 2h (a e b) e 4h (c e d).

Para a amostra SBTCl+500650 com queima a 1200°C por 4h (Figura 6.27 c), ocorre uma alteração neste comportamento. Os valores de ϵ' aumentam em função da temperatura até um determinado valor (400°C), após isso, uma diminuição ocorre. Isso pode ser imputado à transição ferro-paraelétrica, onde existe um pico no valor da constante dielétrica, diminuindo-o posteriormente.

O comportamento observado para a condutividade elétrica em função da frequência é apresentado na Figura 6.28. Com o aumento da frequência, o material torna-se mais condutivo. Além disso, uma mudança na inclinação das curvas é observada, tal alteração ocorre em frequências maiores à medida que se aumenta a temperatura. Com o aumento da temperatura, a condutividade aumenta devido ao fato de que a condutividade elétrica é uma grandeza termicamente ativada.

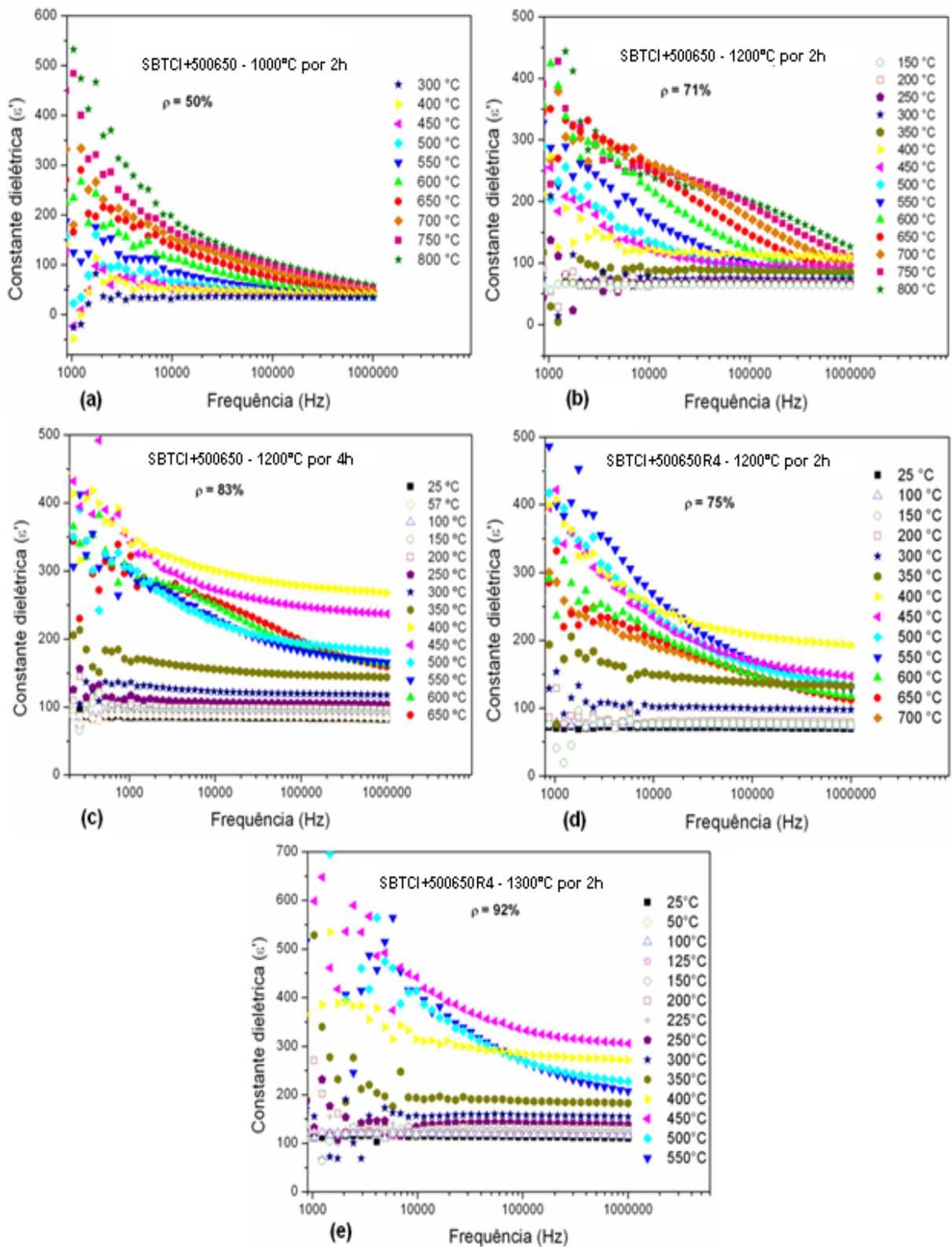


Figura 6.27 - Constante dielétrica (ϵ') em função da frequência e temperatura, para os corpos cerâmicos: SBTCl+500650 - (a) 1000°C por 2h, (b) 1200°C por 2h e (c) 1200°C por 4h; SBTCl+500650R4 - (d) 1200°C por 2h e (e) 1300°C por 2h.

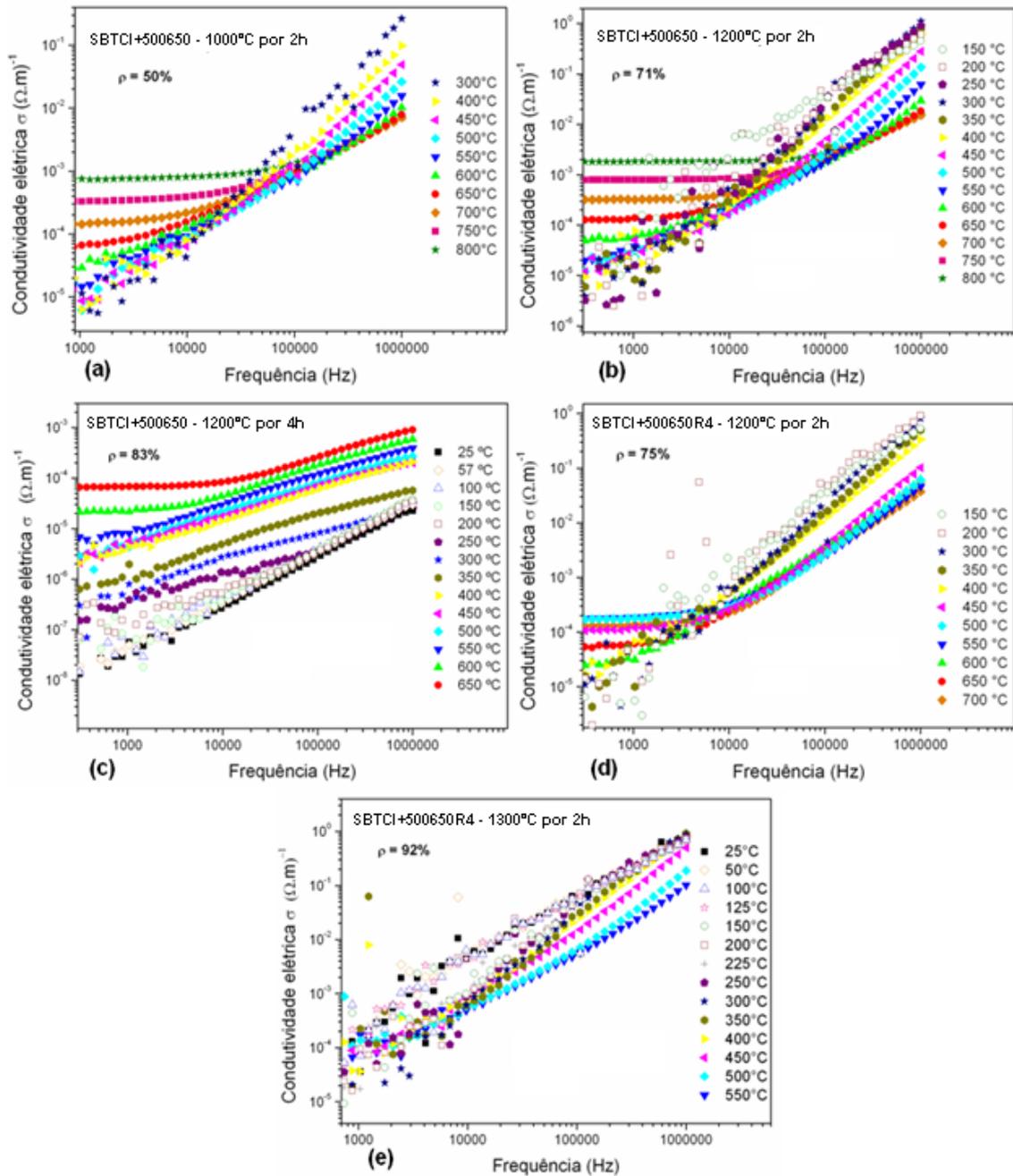


Figura 6.28 - Parte real da condutividade elétrica (σ) em função da frequência e temperatura, para as amostras: SBTCl+500650 - (a) 1000°C por 2h, (b) 1200°C por 2h e (c) 1200°C por 4h; SBTCl+500650R4 - (d) 1200°C por 2h e (e) 1300°C por 2h.

Na Figura 6.29 se pode verificar que independentemente da composição analisada, quanto ao aspecto de microestrutura, o efeito da porosidade exerce papel fundamental nos valores da constante dielétrica, aumentando com a diminuição da porosidade aparente, visto anteriormente na Tabela 6.5. *Fujioka et al.*[38] estudaram o composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, prensando o pó sem excesso de bismuto a 190 MPa e com

queima a 1200°C por 2h, utilizando a técnica por mistura de óxidos. Obtiveram valores de constante dielétrica similar a este trabalho, porém a T_c obtida foi de 330°C, enquanto para este trabalho observa-se 400°C.

Nota-se uma diminuição da ϵ' na temperatura T_c em função da frequência. Esse comportamento se deve à condutividade iônica da amostra, que é aumentada em função da frequência [37]. Além disso, o mesmo comportamento foi verificado por vários autores [24, 39].

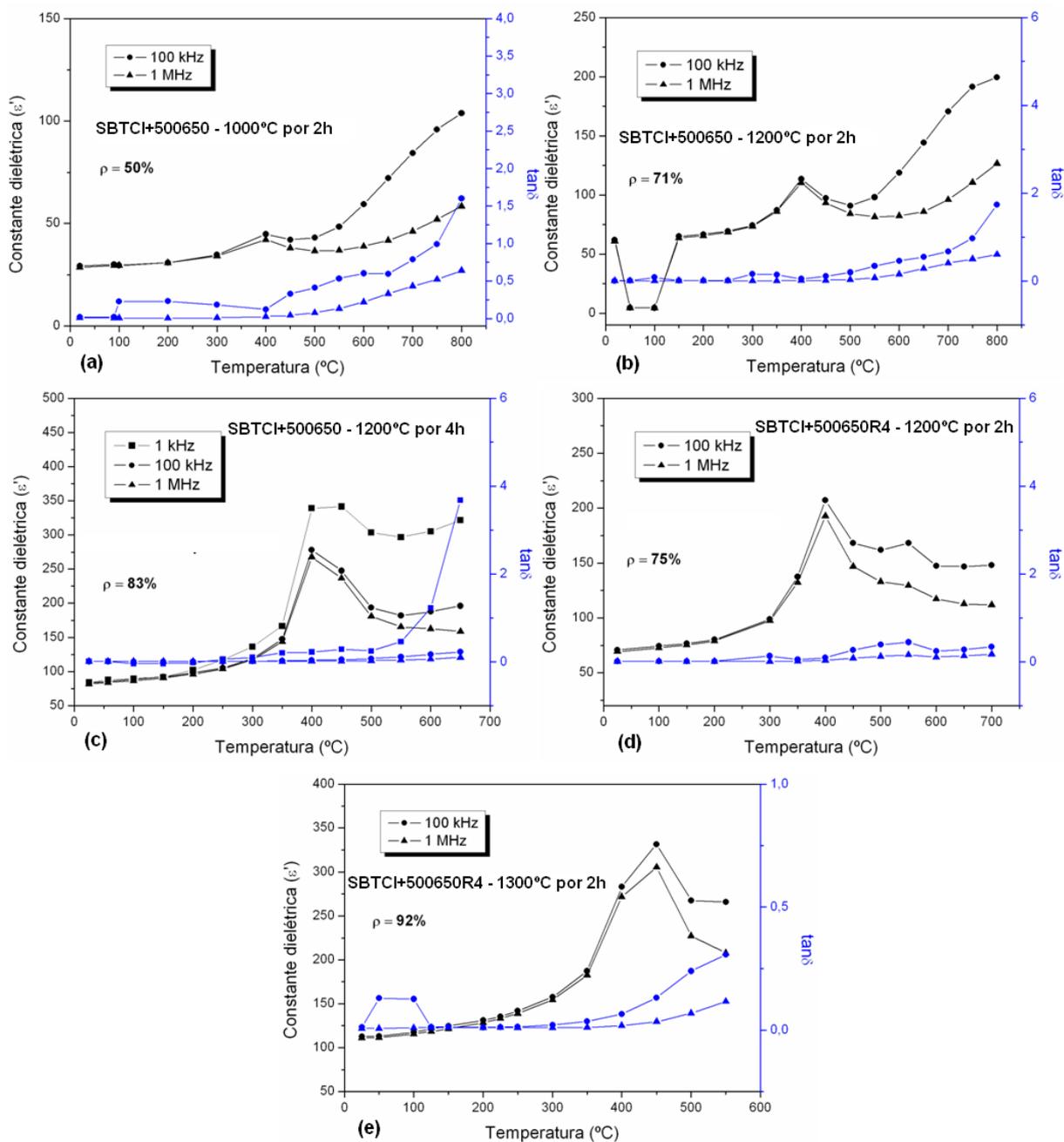


Figura 6.29 - Constante dielétrica (ϵ') e fator de dissipação ($\tan\delta$) em função da temperatura, para as amostras: SBTCl+500650 - (a) 1000°C por 2h, (b) 1200°C por 2h e (c) 1200°C por 4h; SBTCl+500650R4 - (d) 1200°C por 2h, (e) 1300°C por 2h.

O comportamento dielétrico das amostras queimadas em função da densidade relativa pode ser visto na Figuras 6.30 para a formulação SBTCl+500650. Nota-se um aumento nos valores da constante dielétrica (ϵ') com uma maior densificação das amostras.

Além disso, a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica, caracterizada pela T_c , fica mais evidente com o aumento da densidade relativa, sendo observada na temperatura de 400°C para a amostra SBTCI+500650.

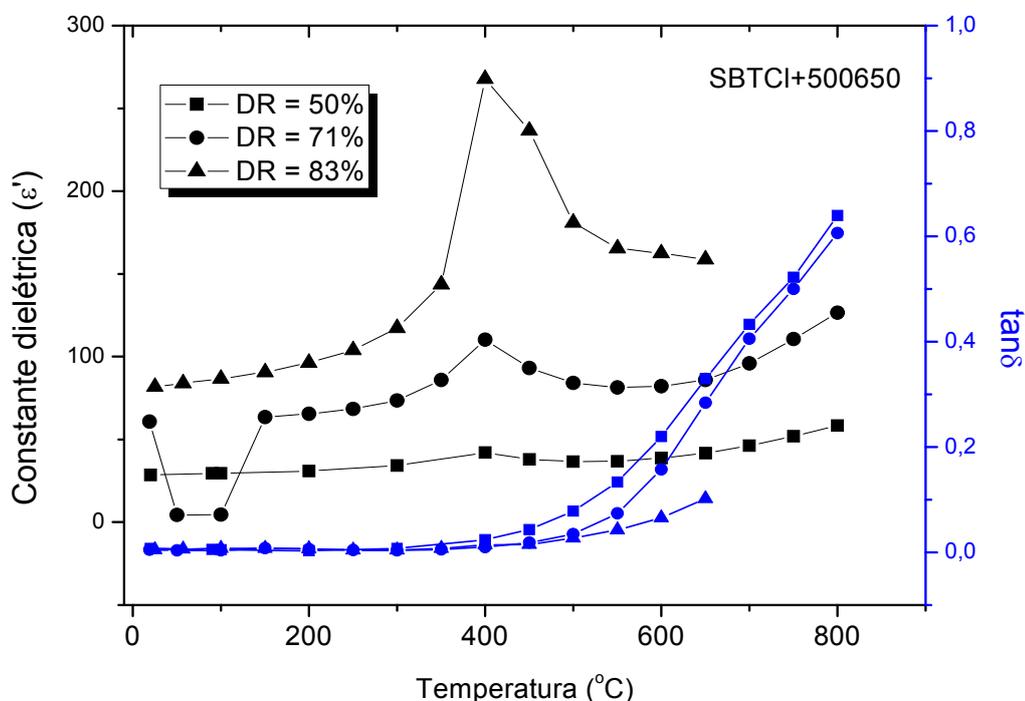


Figura 6.30 - Constante dielétrica em função da densidade relativa dos corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCI+500650 queimados à: 1000°C por 2h (DR=50%), 1200°C por 2h (DR=71%) e 1200°C por 4h (DR=83%).

Para a amostra SBTCI+500650R4 se pode observar um comportamento similar, Figura 6.31, aumentando a constante dielétrica com o aumento da densificação da amostra. Porém, verificou-se também que para a amostra queimada a 1300°C por 2h, se observa um aumento na T_c , sendo agora de 450°C. Os resultados encontrados são próximos ao encontrado por *S.M. Zanetti et al.* [24] para a síntese por combustão do composto $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_c = 429^\circ\text{C}$).

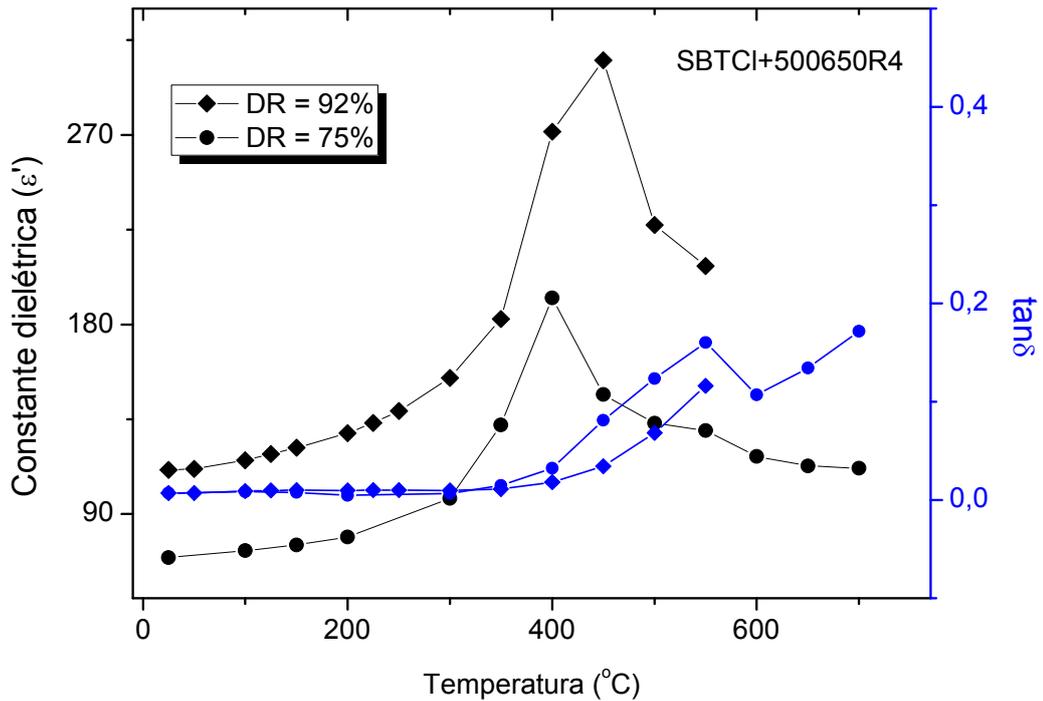


Figura 6.31 - Constante dielétrica em função da densidade relativa dos corpos cerâmicos produzidos com o pó SBTCl+500650R4 queimados à: 1200°C por 2h (DR=75%) e 1300°C por 2h (DR=92%).

A Figura 6.32 ilustra a curva de Arrhenius para a condutividade elétrica em função da temperatura das amostras queimadas. *Dias e Moreira* [39] verificaram o mesmo comportamento para a condutividade e atribuíram a dois mecanismos de condução iônica. Um ocorre na região interna às camadas de bismuto, na estrutura perovskita do SrTa_2O_6 . O outro mecanismo de condução dar-se-ia dentro das camadas de Bi_2O_2 , facilitado pela difusão dos íons entre as vacâncias geradas nesta camada.

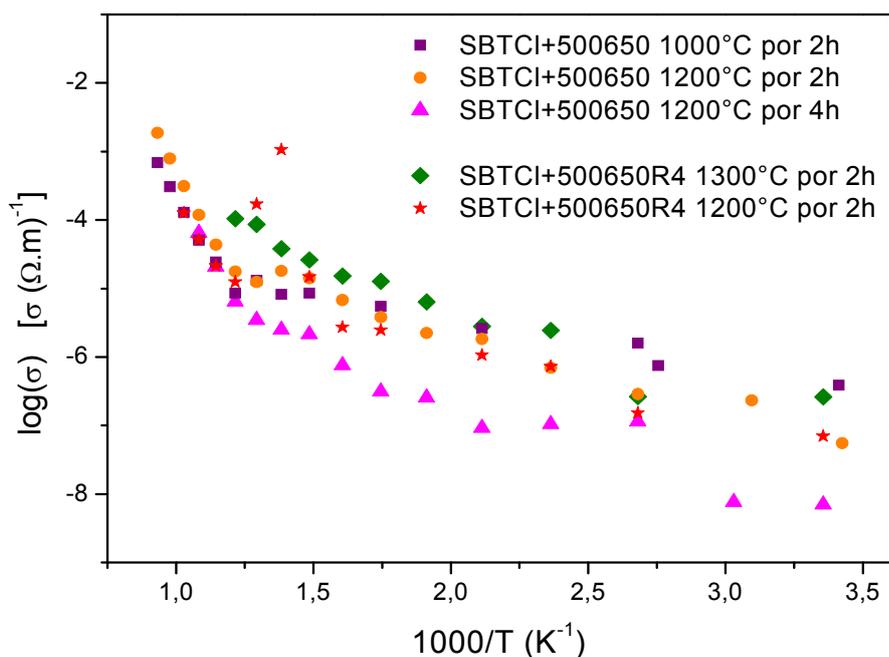


Figura 6.32 - Curva de Arrhenius para a condutividade elétrica em função da temperatura das amostras queimadas.

Os valores das energias de ativação (E_a) para os dois mecanismos de condução iônica são apresentados na Tabela 6.9. Para a amostra SBTCl+500650, verifica-se que a condutividade é aumentada substancialmente em temperaturas elevadas, apresentando valores E_{a2} acima de 1 eV para as amostras com queima a 1000°C e 1200°C por 2h. Porém, quando o patamar sobe para 4h, o valor E_{a2} é igual a 0,65 eV, corroborando pelos estudos observados pelo diagrama de Nysquit, onde foi percebido uma menor condutividade para amostras com maior tamanho de grão.

A amostra SBTCl+500650R4 queimada a 1300°C por 2h apresentou maior condutividade elétrica, quando comparada com as outras amostras. A maior temperatura de queima favorece o aumento do tamanho do grão (Tabela 6.6) reduzindo assim os mecanismos de condução via contorno de grão e, portanto, reduzindo a condutividade. Porém, a elevada temperatura empregada propicia uma forte volatilização do bismuto, gerando possivelmente um número maior de vacâncias de oxigênio, explicando o aumento da condutividade para essa amostra.

Tabela 6.9 - Valores da energia de ativação das amostras SBTCI+500650 e SBTCI+500650R4 após a queima.

Amostra	Temperatura de queima (°C)	Patamar (h)	E_{a1}^* (eV)	E_{a2}^{**} (eV)
SBTCI+500650	1000	2	$0,14 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,04$
SBTCI+500650	1200	2	$0,23 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,05$
SBTCI+500650	1200	4	$0,22 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,10$
SBTCI+500650R4	1200	2	$0,20 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,62$
SBTCI+500650R4	1300	2	$0,20 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,03$

(*) – em baixas temperaturas, abaixo da região onde ocorre mudança na inclinação da tendência linear. (**) - em altas temperaturas, acima da região onde ocorre mudança na inclinação da tendência linear.

A Figura 6.33 mostra a curva de histerese ferroelétrica para a amostra SBTCI+500650R4 queimada a 1300°C por 2h. O material apresentou um comportamento de histerese típico de ferroelétricos, sendo que foi observado um leve caráter arredondado na curva de histerese próximo a saturação em frequências baixas. Isso geralmente ocorre em materiais que apresentam condutividade elétrica relativamente elevada [40].

Em 10 mHz, o campo coercitivo ($2E_c$) medido a temperatura ambiente foi de 12 kV/cm e a polarização remanescente (P_r) de $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Os valores estão abaixo do observado por *Coondoo et al.* [41], 30 kV/cm e $4,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para obtenção do mesmo material usando o método convencional de mistura de óxidos. Alguns trabalhos afirmam que a presença de vacâncias de oxigênio gera cargas espaciais que prejudicam a polarização dos domínios ferroelétricos, diminuindo a P_r [42].

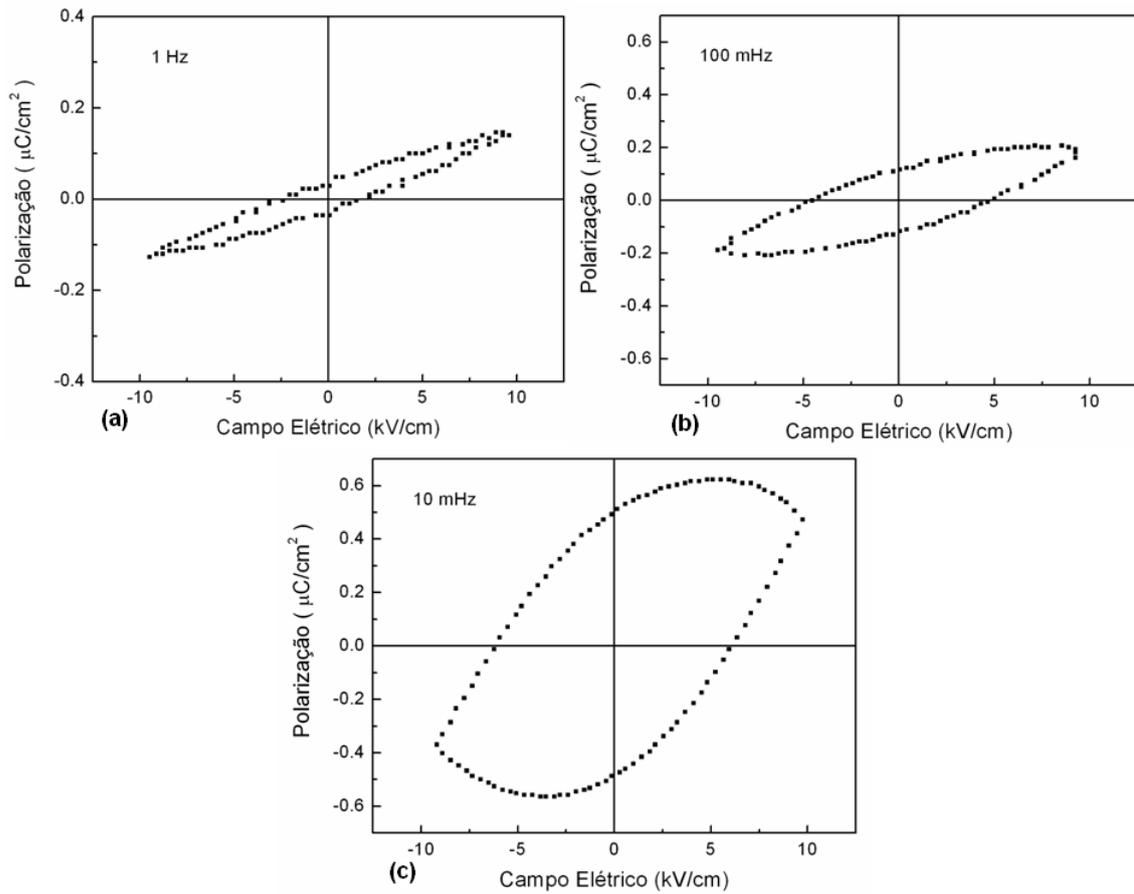


Figura 6.33 - Curva de histerese ferroelétrica em diferentes frequências do corpo cerâmicos produzido com o pó SBTCl+500650R4, queimado a 1300°C por 2h: (a) 1 Hz, (b) 100 mHz e (c) 10 mHz.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

- Quanto à síntese de pós SBT:

Foi possível a obtenção de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ por síntese por combustão em solução (SCS), utilizando uréia como combustível. A fase cristalina $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foi obtida após tratamento térmico a 800°C por 2 horas do produto como-sintetizado. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores, porém utilizando outras técnicas de síntese como sol-gel e emulsão coloidal.

O pó ferroelétrico obtido apresentou estrutura nanométrica dos cristalitos, com tamanho médio de 38nm e área superficial específica de $8,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, verificou-se um aumento na resistência elétrica do pó SBT com o aumento da quantidade de combustível (uréia) na reação de SCS.

- Quanto à produção e caracterização dos corpos cerâmicos de SBT

A produção de corpos cerâmicos foi possível utilizando o pó obtido via SCS com formulação SBTCI+500650, prensado e queimado a diferentes temperaturas e patamares de queima. A microestrutura do material SBT evidenciou grãos de tamanho pequeno, variando entre $0,46\mu\text{m}$ e $2,28\mu\text{m}$.

As temperaturas de queima do SBT acima de 1000°C levam ao surgimento de um processo de volatilização do bismuto e à consequente decomposição térmica do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

A caracterização dos corpos cerâmicos do óxido ferroelétrico SBT indicou que uma maior densificação da microestrutura melhora substancialmente as propriedades dielétricas, como a constante dielétrica.

O comportamento ferroelétrico foi comprovado para a amostra SBTCI+500650R4, queimada a 1300°C , a única obtida com densidade relativa superior a 90%. Logo, a adição de um excesso de bismuto e o aumento da temperatura para 1300°C foram fundamentais para verificar tal comportamento.

8. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permite sugerir os seguintes temas investigativos como trabalhos futuros, envolvendo o desenvolvimento de materiais ferroelétricos como o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$:

- Desenvolvimento da síntese do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ na forma de pó por SCS para ensaios fotocatalíticos com radiação ultravioleta, buscando aplicação na área de produção de energia limpa;

- Síntese de pós $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ com teores maiores de bismuto, buscando uma melhor estequiometria no corpo cerâmico após queima;

- Desenvolvimento de materiais ferroelétricos, utilizando técnicas economicamente viáveis, com o objetivo de obter filmes finos aplicados a memórias ferroelétricas de acesso aleatório.

9. REFERÊNCIAS

- [1]- Gruverman, A; Kholkin, A; *Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends. Reports on Progress in Physics.* v 69 p 2443-2474, 2006.
- [2]- Lazarevic, Z.; Stojanovic, B. D.; Varela, J. A.; *An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics. Science of Sintering.* v 37 p 199-216, 2005.
- [3]- Moulson A, J; Hebert J, M; *Electroceramics: Materials, Properties, Applications.* Second edition. **John Wiley & Sons Ltd.** p 71-82, 2003.
- [4]- Cavalheiro A. A.; *Influência dos dopantes potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio (PMN). Tese de doutorado. UNESP.* Araraquara, 2002.
- [5]- Panda, P. K. *Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. Journal of Materials Science.* v 44, p. 5049-5062, 2009.
- [6]- Mesquita, A.; *Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala nanométrica.* Dissertação de mestrado, **USP**, São Carlos, 2007.
- [7]-Nalwa, H. S.; *Handbook of thin film materials – vol. 3: Ferroelectric and Dielectric thin films. Academic Press 2002.* p.78 p. 313-314.
- [8]- Zewdie, H.; Brouers, F. *Theory of ferroelectric polymer-ceramic composites. Journal of applied physics.* v 68 (2) p 713-718, 1990.
- [9]- Paz de Araujo, C.A.; Cuchiaro, J.D.; Mcmillan, L.D.; Scott, M.C.; Scott, J.F. *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. Nature.* v 374 p 627-629, 1995.
- [10]- Bai, Y.; Cheng, Z.Y.; Bharti, V.; Xu, H.S.; Zhang, Q.M. *High-dielectric-constant ceramic powder polymer composites. Applied Physics Letters.* v 76 n 25 p 3804-3806, 2000.
- [11]- Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. *Lead-free piezoceramics. Nature.* v 432 p 84-87, 2004.
- [12]- Disponível: <http://apps.isiknowledge.com> , acessado em 16/11/2009.

-
- [13] – Barsoukov, E; Macdonald, J. R; *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. **John Wiley & Sons**. 2^o edition, 2005.
- [14]- Aoyage R; Takeda H; Okamura S; Shiosaki T; *Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth layered – structure ferroelectric (Sr,Na,Bi)Bi₂Ta₂O₉ ceramics*. **Materials science and engineering B**. v 116, p 156-160, 2005.
- [15]- Panda A. B.; Tarafdar A.; Pathak A.; Pramanik; *Chemical synthesis and characterization of nanocrystalline ABi₂Ta₂O₉ (A=Sr, Ba and Ca) powders*. **Ceramics International**. v 30 p 715-720, 2004.
- [16]- Yingxuan Li; Gang Chen; Hongjie Zhang; Zhonghua Li; Jingxue Sun. *Electronic structure and photocatalytic properties of ABi₂Ta₂O₉ (A=Ca, Sr, Ba)*. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181 p 2653-2659, 2008.
- [17]- Lu, C. H.; Chen, Y. C.; *Sintering and decomposition of ferroelectric layered perovskites: strontium bismuth tantalate ceramics*. **Journal of the European Ceramic Society**. p 2909-2915, 1999.
- [18]- Bezerra, M. J. O. *Síntese e Caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores*. **UFRN, dissertação**. Programa de pós-graduação em Química. Natal, 2007.
- [19]- Sjöblom J.; *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. **Marcel Dekker, Inc**. 2001.
- [20]- Schuyten S.; Dinka P.; Mukasyan A. S.; Wolf E.; *A novel combustion synthesis preparation of CuO/ZnO/ZrO₂/PB for oxidative hydrogen production from methanol*. **Catalysis Letters**. v 121 n 3-4 p 189-198, 2008.
- [21]- Jadhav L. D.; Chourashiya M. G.; Subhedar K. M.; Tyagi A. K.; Patil J. Y.; *Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique*. **Journal of Alloys and Compounds**. v 470 p 383-386, 2009.
- [22]- Zhang J.; Guo J.; Li S.; Song B.; Yao K.; *Synthesis of β-tricalcium phosphate using sol-gel combustion method*. **Frontiers of chemistry in China**. v 3 n 4 p 451-453, 2008.
- [23]- Sousa V. C.; Morelli M. R.; Kiminami R. H. G; *Combustion process in the synthesis of ZnO–Bi₂O₃*. **Ceramics International**. v 26, p 561-564, 2000.

-
- [24]- Zanetti S,M; Santiago E,I; Bulhões L,O,S; Varela J,A; Leite E,R; Longo E; *Preparation and characterization of nanosized SrBi₂Nb₂O₉ powder by the combustion synthesis.* **Materials Letters.** v 57 p 2812-2816, 2003.
- [25]- Mukasyan A, S; Epstein P; Dinka P, *Solution combustion synthesis of nanomaterials.* **Proceedings of the Combustion Institute.** v.31 p. 1789-1735, 2007.
- [26]- Patil K,C; Aruna S,T; Mimani T. *Combustion Synthesis.* **Current Opinion in Solid State and Materials Science.** v. 6, p 507-512, 2002.
- [27]- Civera A; Pavese M; Saracco G; Specchia V; *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion.* **Catalysis Today.** v 83 p 199-211, 2003.
- [28]- Anuradha, T.V; Ranganathan, S; Mimani, T; Patil, K.C; *Combustion synthesis of nanostructured barium titanate.* **Scripta Materialia.** V 44 p 2237-2241, 2001.
- [29]- Prakash A, S; Khadar A, M, A; Patil K, C; Hegde M, S; *Hexamethylenetetramine: a new fuel for solution combustion synthesis of complex metal oxides.* **Journal of materials synthesis and processing.** v 10 n 3 p 135-141, 2002.
- [30]- Aruna S, T; Muthuraman M; Patil K, C; *Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ X ≤ 0,3).* **Journal of Materials Chemistry.** v. 7 p. 2499-2503, 1997.
- [31]- Sekar, M. M. A.; Patil, K. C.; *Combustion synthesis and properties of fine-particle dielectric oxide materials.* **Journal of Materials Chemistry.** v 2 p 739-743, 1992.
- [32]- R, Jain; V, Gupta; A, Mansingh; K, Sreenivas; *Ferroelectric and Piezoelectric properties of non-stoichiometric Sr_{1-x}Bi_{2+2x/3}Ta₂O₉ ceramics prepared from sol-gel derived powders.* **Materials Science & Engineering B.** v 112, p 54-58, 2004.
- [33]- Lu, C-H; Saha, S.K.; *Synthesis of ultrafine strontium bismuth tantalate powder by colloid-emulsion technique.* **Materials Letters.** v 42 p 150-154, 2000.
- [34]- Lu, C-H; Saha, S.K.; *Synthesis of ferroelectric nanocrystalline SrBi₂Ta₂O₉ powder by the colloid-gel process.* **Materials Research Bulletin.** v 35 p 1235-2143, 2000.

-
- [35]- Yu Z.; Wen W.; Dechang J.; Feng Y.; *Synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using bismuth subnitrate as bismuth source.* **Materials Chemistry and Physics.** v 77 p 60-64, 2002.
- [36]- Coondoo, I., Jha, A.K., Agarwal, S.K., Soni, N.C.; *Phase transition and electrical studies of wolframium doped SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric ceramics.* **Journal of Electroceramics.** v 16 p 393-398, 2006.
- [37]- Jonscher, A. K. *Dielectric Relaxation in solids.* **Journal of Physics D: Applied Physics.** v 32 R57-R70, 1999.
- [38]- Fujioka, C., Aoyagi, Rintaro., Takeda, H., Okamura, S., Shiosaki, T. *Effect of non-stoichiometry on ferroelectricity and piezoelectricity in strontium bismuth tantalate ceramics.* **Journal of Thermal European Ceramic Society.** v 25, p 2723-2726, 2005.
- [39]- Dias, A.; Moreira, R. L. *Production of Sr-deficient bismuth tantalates from microwave-hydrothermal derived precursors: structural and dielectric properties.* **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** v 68, p 645-649, 2007.
- [40] – Mendes, R. G; Araújo, E. B; Eiras, J. A; *Caracterização estrutural, propriedades dielétricas e ferroelétricas de filmes finos de estrôncio-bário-nióbio (SBN).* **Cerâmica.** v 47 n 302. ISSN 0366 6913. São Paulo, 2001.
- [41]- Coondoo, I., Jha, A.K.; *Enhancement of ferroelectric and piezoelectric characteristic in europium substituted SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric ceramics.* **Materials Letters.** v 63 p 48-50, 2009.
- [42]- Friessnegg, T., Aggarwal, S., Ramesh, R., Nielsen, B., Poindexter, E.H., Keeble, D.J.; *Vacancy formation in (PL, La)(Zr, Ti)O₃ capacitors with oxygen deficiency and the effect on voltage offset.* **Applied Physics Letters.** v 77 n 1 p 127-129, 2000.