

Estudo das transições de fase em cerâmicas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

Phase transition study in $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics

T. C. Oliveira & R. S. Silva

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

tiagocordeirotc@yahoo.com.br

Neste trabalho as propriedades dielétricas de corpos cerâmicos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($X = 0, 0.05, 0.15$ e 0.23) foram investigadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância. As cerâmicas foram produzidas a partir de pós nanométricos, sintetizados pelo método Pechini, e apresentaram fase cristalina única com boa homogeneidade microestrutural. As medidas elétricas foram realizadas para estudar a influência da concentração do cálcio nas transições de fase estruturais do $BaTiO_3$, de 15 K a 420 K, à frequência de 1KHz; por meio das curvas de constante dielétrica versus temperatura foi observado a presença de três transições de fase estruturais: cúbica-tetragonal, tetragonal-ortorrômbica e ortorrômbica-romboédrica para amostras até 15 mol% de Ca. Acima desta concentração somente a transição cúbica-tetragonal (transição de Curie) foi observada, no intervalo de temperatura estudado.

Palavras-chave: $BaTiO_3$; Pechini; Transição de Fase

In this work the dielectric properties of the $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ and 0.23) ceramic bodies were investigated by impedance spectroscopy. The ceramics were produced from nanosized powders synthesized by Pechini method, and presented a single crystalline phase and good homogeneity microstructure. The electrical measurements were performed to study the influence of calcium concentration on the structural transitions of $BaTiO_3$ from 15 K to 420 K, at the frequency of 1 KHz. Through the dielectric constant versus temperature curves, it was observed the presence of three structural phase transitions: cubic-tetragonal, tetragonal-orthorhombic and orthorhombic-rhombohedral in the samples up to 15 mol% Ca. Above this concentration only the cubic-tetragonal transition (Curie transition) was observed in the temperature range studied.

Keywords: $BaTiO_3$; Pechini; Phase Transition

1. INTRODUÇÃO

O Titanato de Bário ($BaTiO_3$ - BT) foi o primeiro material cerâmico com propriedade ferroelétrica a ser estudado, sendo até hoje um dos mais pesquisados. Materiais cerâmicos a base de titanato de bário ($BaTiO_3$ - BT) possuem uma larga aplicação industrial como Capacitores cerâmicos multicamadas (MLCCs) devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [1]. Os principais problemas relacionados a aplicação do BT são a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K (em monocristais) e a oxidação dos eletrodos de baixo custo [1]. Com o intuito de solucionar estes problemas, tem se estudado a introdução de outros elementos na rede cristalina. Em particular, a introdução de cálcio ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ - BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente, mantendo a permissividade elétrica alta; aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal, não apresentando a transição de fase destrutiva (ortorrômbica/tetragonal) a até 100 K para a composição com $x = 0.23$; e melhora o desempenho dielétrico com a utilização de eletrodos de baixo custo, por exemplo o níquel [2,3].

A preparação de cerâmicas de BCT por diferentes rotas (reação do estado sólido, pechini, sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica) e com diferentes concentrações de cálcio, bem como a caracterização de suas propriedades microestruturais, elétricas e dielétricas tem sido relatadas por diferentes autores [3-7]. No entanto, há poucos trabalhos que relatam o estudo das transições de fase em função da concentração de Ca à baixas temperaturas. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo da influência da concentração de cálcio nas transições de fase das cerâmicas de BCT à baixas temperaturas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A Síntese dos pós foi realizada utilizando o método dos precursores poliméricos (método Pechini) para a obtenção do titanato de bário e cálcio em quatro composições distintas: BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ utilizando como precursores CaCO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Inicialmente os precursores catiônicos (CaCO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$ e $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) foram pesados na proporção estequiométrica para a obtenção das 4 composições descritas e misturados separadamente ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (~ 0.1 g/mol), na razão molar de 1:3 AC/ CaCO_3 e AC/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$ e 1:6 AC/ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas (≈ 70 °C) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etileno glicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2, as soluções foram misturadas e após a completa homogeneização, a temperatura foi elevada para 100°C para retirada do excesso de água e polimerização. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida sob agitação. Finalmente, a solução foi calcinada a 600°C/5h. As condições de sinterização foram determinadas em trabalhos anteriores [8], como descrito na Tabela 1.

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Rigaku RINT 2000/PC usando a radiação $K\alpha$ do Cu no intervalo 2θ de 20° a 60° no modo de varredura contínua ao passo de 2° por minuto. Para a análise qualitativa das fases utilizou-se do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo Zeiss DSM960). O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, de acordo com as normas da ASTM [9]. Para as medidas elétricas os corpos cerâmicos foram polidos com lixa d'água 1200 e 2000 e limpos em ultrassom de banho e, após a limpeza, as faces foram pintadas com tinta de pasta de platina e tratadas termicamente a 700°C por 30 minutos para eliminar o solvente e cristalizar os eletrodos. As medidas elétricas foram realizadas no analisador de impedância Solatron 1260 acoplado a um criostato de hélio líquido, durante o ciclo de resfriamento, seguindo uma taxa de 1K/min, variando a temperatura de 15K a 440K e a uma frequência constante de 1KHz.

Tabela 1: Nomenclatura, condição de sinterização, densidade relativa e Distribuição de tamanho de grãos para as amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0; 0.05; 0.15$ e 0.23)

Amostra	Condição de Sinterização	Densidade (%)	Tamanho médio de grãos (μm)
BaTiO_3	1230°C/3h	97	$1,20 \pm 0,80$
$\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$	1210°C/3h	96	$0,46 \pm 0,19$
$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$	1250°C/3h	96	$0,47 \pm 0,18$
$\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$	1250°C/3h	97	$0,55 \pm 0,20$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 apresentamos os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas para 3 composições estudadas. Como pode ser visto, somente uma fase cristalina foi observada, indexada como BCT. Na Figura 2 são apresentadas as imagens de MEV das superfícies das cerâmicas de BCT. Para as composições com 5, 15 e 23 mol%, o tamanho médio de grão permanece praticamente inalterado, enquanto para o BT, há um maior crescimento dos grãos (ver Tabela 1). Nestas condições de sinterização, todas as amostras apresentaram uma boa homogeneidade microestrutural sem a presença de crescimento anômalo de grãos.

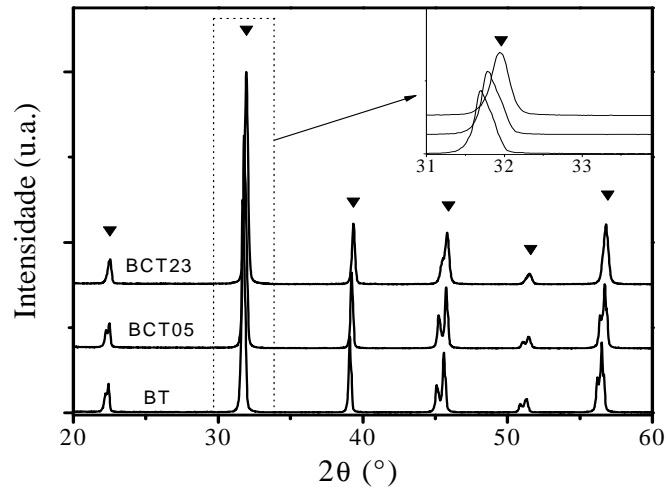


Figura 1: Difratoograma de raios X das cerâmicas sinterizadas nas condições estabelecidas de acordo com a referência [8]. Os símbolos representam as reflexões para o BCT23 [8].

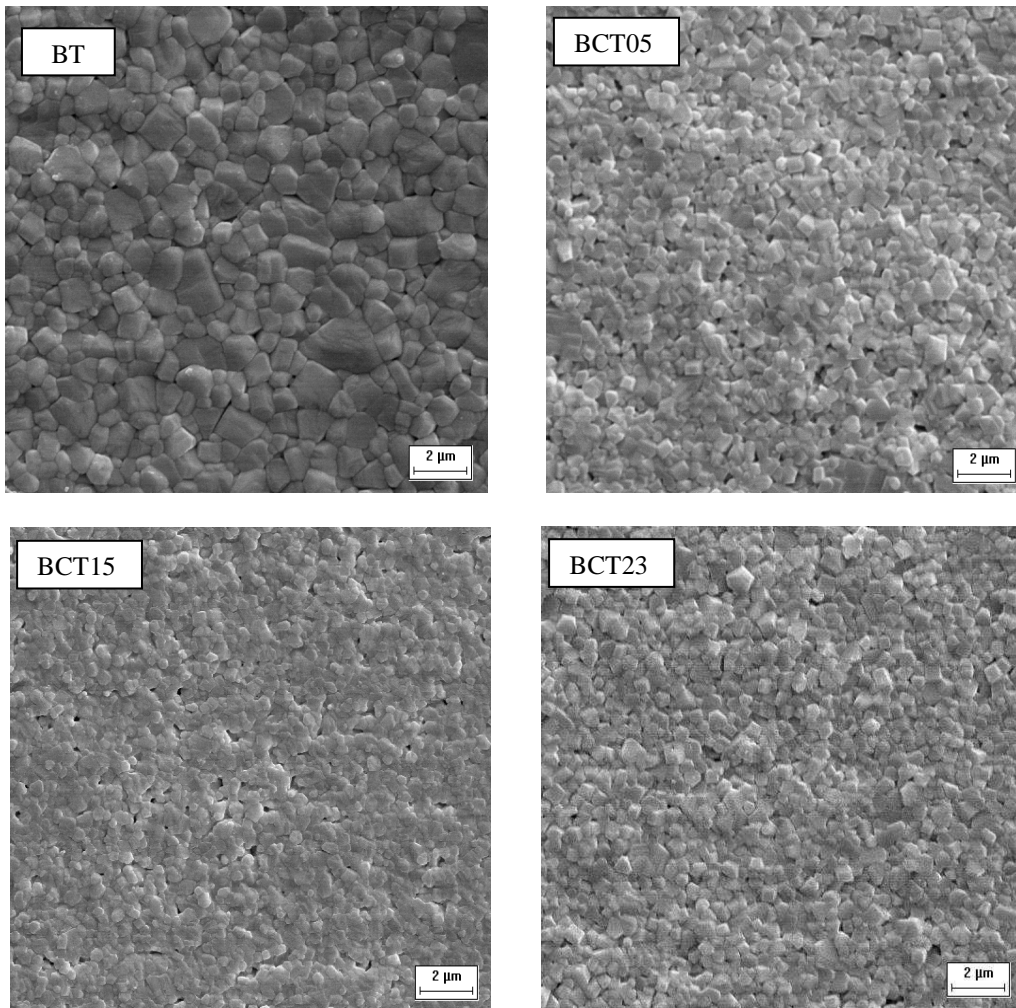


Figura 2: Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas: a 1230 °C (BT); a 1210 °C (BCT05 e BCT10); e a 1250 °C (BCT15, BCT23 e BCT30), por 3h.

Na Figura 3 apresentamos as curvas de constante dielétrica em função da temperatura para as 4 composições estudadas. Podemos observar que o BT possui claramente as três transições: Cúbica-tetragonal (127°C), tetragonal-ortorrômbica (8°C) e ortorrômbica-romboédrica (-90°C),

indo da fase mais simétrica em altas temperaturas para fases menos simétricas em baixas temperaturas. O mesmo acontece para o BCT5 e o BCT15 que além da transição bem nítida cúbica-tetragonal, observamos também as transições tetragonal-ortorrômbica (-21 °C e -127 °C) e ortorrômbica-romboédrica (-120 °C e -225 °C). Já para o BCT23 apenas a transição ferroelétrica-paraelétrica é nitidamente observada, nenhuma outra transição foi detectada, no entanto o pico de transição é menor com relação às outras concentrações, provavelmente devido a uma menor tetragonalidade da estrutura cristalina dessa amostra que influencia diretamente no valor da constante dielétrica.

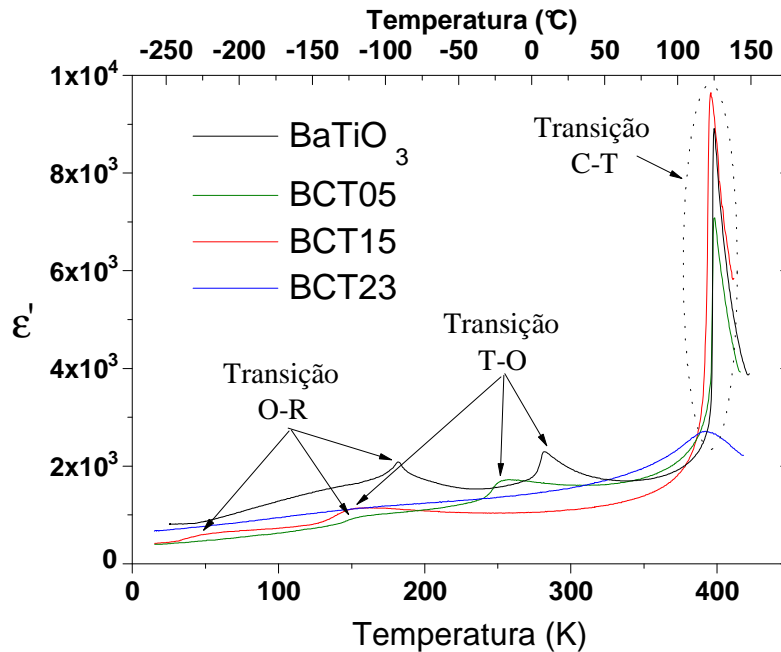


Figura 3: Transições de fase para as amostras com 0%, 5%, 15% e 23% de cálcio medidas numa frequência fixa de 1kHz. Estruturas Cristalinas: C(Cúbica), T(Tetragonal), O(ortorrômbica) e R(Romboédrica).

Na Figura 4 apresentamos um resumo das temperaturas de transição de fase encontradas em nosso trabalho, juntamente com resultados anteriores para outras composições [8]. Como pode ser visto, a temperatura de Curie permanece praticamente constante, apresentando uma leve redução, com o aumento da concentração de Ca. Por outro lado, há uma redução clara da temperatura das outras transições de fase quando a concentração de Ca aumenta.

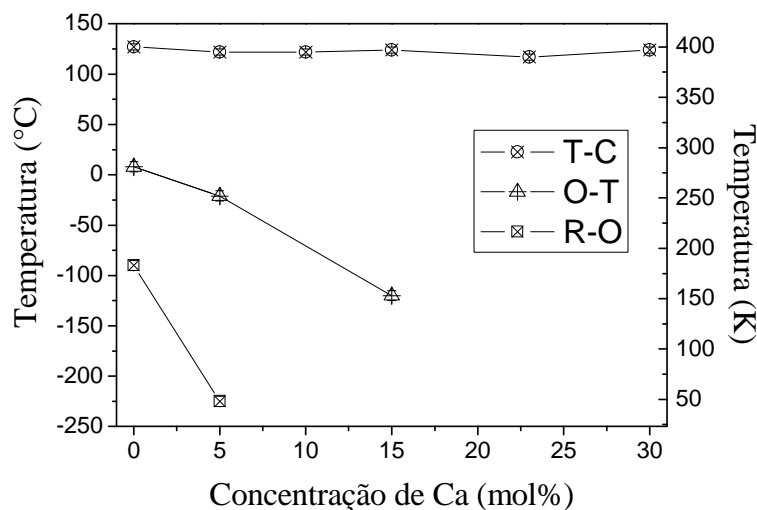


Figura 4: Dependência da temperatura de transição de fase no $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com a concentração de Ca.

Outro ponto bastante discutido é que a presença do cálcio tem a vantagem de estabilizar a fase tetragonal, ou seja, diminuindo a temperatura de transição de fase tetragonal-ortorrômbica. Claramente da Figura 4 essa hipótese se confirma, ou seja, podemos assim chegar à conclusão que o aumento da concentração do cálcio aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal que tem uma vantagem tecnológica por ser ferroelétrica, e para amostras com 23 mol% de Ca somente foi observada a transição de fase, a Tetragonal-Cúbica.

4. CONCLUSÃO

O estudo das transições de fase em baixas temperaturas nos permitiu concluir que a região de estabilidade da fase tetragonal cresce à medida que a concentração do cálcio aumenta. Nas amostras $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ as transições tetragonal-ortorrômbica e ortorrômbica-romboédrica foram observadas em temperaturas menores em relação ao BaTiO_3 . Já para o $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$, apenas a transição cúbica-tetragonal foi observada e com a diminuição da intensidade do seu pico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

-
1. YANG, G.Y.; DICKEY, E.C.; RANDALL, C.A et al. Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO_3 . Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation. *Journal of Applied Physics* 96: 7492, 2004.
 2. MITSUI, T.; WESTPHAL, B. Dielectric and X-Ray Studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Physical Review* 124: 1354, (1961).
 3. HAN, Y.H.; APPLEBY, J.B.; SMYTH, D.M. Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society* 70: 96, (1987).
 4. FECHINE, Pierre Basílio Almeida. *Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compósitos $(\text{BaTiO}_3)_x-(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ $(\text{BaTiO}_3)_x\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$ obtidos pela técnica de “screen printing”*. Dissertação de mestrado. Fortaleza-Ce.2004.
 5. JAYANTHI, S.; KUTTY, T.R.N. Extended Phase Homogeneity and Electrical Properties of Barium Calcium Titanate Prepared by the Wet chemical Methods. *Materials Science and Engineering B* 110: 202 (2002).
 6. PANIGRAHI, M.R.; PANIGRAHI, S. Structural analysis of 100% relative intense peak of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics by X-ray powder diffraction method. *Physica B* 405: 1787–1791 (2010).
 7. LI, LIANG-YU; TANG, XIN-GUI. Effect of Electric Field on the Dielectric Properties and Ferroelectric Phase Transition of Sol-gel Derived $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$ Ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 115: 507–51 (2009).
 8. SILVA, R.S. *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) sinterizadas a laser*. Tese de doutorado. São Carlos-SP.2006.
 9. American Society for Testing and Materials (ASTM). *Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis*. Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01, E1382 (1991).