

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Francisco Moura Filho

**COMPORTAMENTO DIELÉTRICO E FERROELÉTRICO DE CERÂMICAS
 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ MODIFICADAS COM ÍONS VANÁDIO E TUNGSTÊNIO
OBTIDOS A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS.**

**ARARAQUARA
2008**

Francisco Moura Filho

**COMPORTAMENTO DIELÉTRICO E FERROELÉTRICO DE CERÂMICAS
Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ MODIFICADAS COM ÍONS VANÁDIO E TUNGSTÊNIO
OBTIDOS A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS.**

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Paulista, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química, na área de
concentração em Química.**

Orientadora: Prof. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Co-orientador: Dr. Alexandre Zirpoli Simões

**ARARAQUARA
2008**

FICHA CATALOGRÁFICA

M929c Moura Filho , Francisco
Comportamento dielétrico e ferroelétrico de cerâmicas $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ modificadas com íons vanádio e tungstênio obtidos a partir de mistura de óxidos / Francisco Moura Filho. - Araraquara : [s.n], 2008
100 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Co-orientador: Alexandre Zirpoli Simões

1. Físico-química. 2. Titanato de bário. 3. Dielétricos. 4. Ferroelétricos.
I. Título.

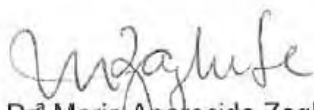
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

FRANCISCO MOURA FILHO

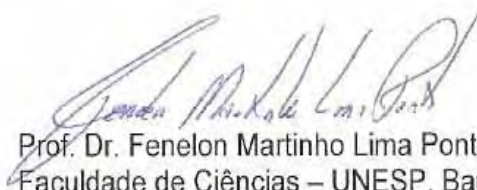
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 29 de fevereiro de 2008.

BANCA EXAMINADORA



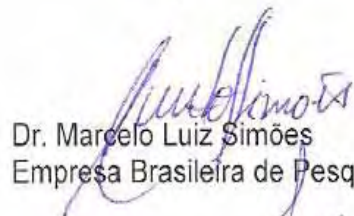
Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



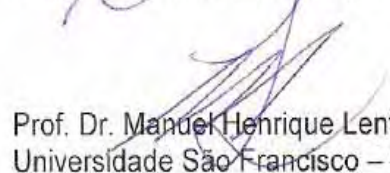
Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. José Antonio Eiras
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos



Dr. Marcelo Luiz Simões
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos



Prof. Dr. Mandel Henrique Lente
Universidade São Francisco – USF, Itatiba

Francisco Moura Filho

1. Dados Pessoais

Nascimento: 06 de julho de 1966.

Naturalidade: Cururupu/Ma.

Nacionalidade: Brasileira.

Filiação: Josefina Setúbal e Francisco Moura.

2. Endereço Profissional

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química

Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

R. Prof. Francisco Degni, s/n – Bairro do Quitandinha.

CEP: 14810-970 - CP: 355. Araraquara, SP, Brasil.

Fone: +55 (16) 3301- 6600, R.6865.

E-mail: fm@Iq.unesp.br

3. Formação Acadêmica

2004 – 2008 Doutorado

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Comportamento Dielétrico e ferroelétrico de cerâmicas $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ modificadas com íons vanádio e tungstênio obtidos a partir de mistura de óxidos.

Orientador: Prof. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Palavras-chave: Titanato de bário, Dielétricos, Ferroelétricos.

2002 – 2003 Mestrado

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Propriedades Varistoras do SnO_2 dopado com ZnO, CoO, Ta_2O_5 Cr_2O_3

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli.

Palavras-chave: Varistores; SnO_2 ; Barreira de Potencial.

1996 Graduação

Universidade Federal do Maranhão.

Químico Industrial.

4. Produção Científica

F. Moura, A. Z. Simões, L. S. Cavalcante, M. Zampieri, J. A. Varela, E. Longo and M. A. Zaghete Strain and vacancy clusters behaviour of vanadium and tungsten-doped Ba(Zr_{0,10}Ti_{0,90})O₃ ceramics **Applied Physics Letters**. v. 92, p. 032905-032908, 2008.

F. Moura, A. Z. Simões, L. S. Cavalcante, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo. Ferroelectric and dielectric properties of vanadium doped Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O₃ ceramics **Journal of Alloys and Compounds** In press. 2008.

F. Moura, A. Z. Simões, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghete, E. Longo, J. A. Varela. Dielectric And Ferroelectric Characteristics Of Barium Zirconate Titanate Ceramics Prepared From Mixed Oxide Method. **Journal of Alloys and Compounds** In press. 2007.

N. Amsei Júnior, A.Z. Simões, L.S. Cavalcante, **F. Moura**, E. Longo, J. A. Varela SrBi₂(Ta_{0,5}Nb_{0,5})₂O₉:W thin films obtained by chemical solution deposition: Morphological and ferroelectric characteristics **Journal of Alloys and Compounds** In press. 2007.

F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo and J. A. Varela Dependence of the nonlinear electrical behavior of SnO₂-based varistors on Cr₂O₃ addition **Ceramics International** v. 33, p. 187–192, 2007.

I. P. Silva, A. Z. Simões, **F. M. Filho**, E. Longo, J. A. Varela and L. Perazolli Dependence of La₂O₃ content on the nonlinear electrical behaviour of ZnO, CoO and Ta₂O₅ doped SnO₂ varistors **Materials Letters** v.61, p.2121–2125, 2007.

F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo and J. A. Varela Nonlinear electrical behaviour of the Cr₂O₃, ZnO, CoO and Ta₂O₅-doped SnO₂ varistors **Ceramics International**, v. 32, p.283-289, 2006,

Biljana D. Stojanovic, C. O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, A.Z. Simoes, **F. M. Filho**, Z. Lazarevic and J. A. Varela Mechanically activating formation of layered structured bismuth titanate **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 471-476, 2006.

M. A. L. Margionte, A. Z. Simões, C. S. Riccardi, **F. M. Filho**, A. Ries, L. Perazolli and J. A. Varela WO₃ and ZnO-doped SnO₂ ceramics as insulating material **Ceramics International**, V.32, P. 713-718, 2006.

M. A. L. Margionte, A. Z. Simões, C.S. Riccardi, A. Ries, **F. M. Filho**, L. Perazolli and J. A. Varela Nonlinear characteristics of Cr₂O₃, WO₃, ZnO and CoO doped SnO₂varistors **Materials Letters**, v. 60, p. 142-146, 2006.

F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, E. C. Souza, L. Perazolli, M. Cilense, E. Longo and J. A. Varela Investigation of electrical properties of tantalum doped SnO₂ varistor system **Ceramics International**, v. 31, p. 399-404, 2005.

A. Z. Simões, A. Ries, **F. Moura**, C. S. Riccardi, E. Longo and J. A. Varela Influence of the solution pH on the morphological, structural and electrical properties of Bi_{3,50}La_{0,50}Ti₃O₁₂

thin films obtained by the polymeric precursor method **Materials Letters**, v. 59, p. 2759-2764, 2005.

L. Perazolli, A. Z. Simões, U. Coletto, Jr, **F. Moura Filho**, S. Gutierrez, C. O. P. Santos, J. A. G. Carrió, R. F. C. Marques and J. A. Varela Structural and microstructural behaviour of SnO₂ dense ceramics doped with ZnO and WO₃ **Materials Letters**, v. 59, p. 1859-1865, 2005

A. Z. Simões, V. Bouquet, **F. Moura**, A. Ries, M. A. Zaghete and J. A. Varela. Influence of the Mg on the structural and properties of LiNbO₃ thin films grown by polymeric precursor method **Materials Science Forum** v. 498-499, p. 642-347, 2005.

A. Z. Simões, C. S. Riccardi, **F. Moura**, A. Ries, N. L. A. Junior, M. A. Zaghete, B. Stojanovic, E. Longo and J. A. Varela. Characterization of lanthanum-doped bismuth titanate thin films prepared by polymeric precursor method, **Materials Letters**, v. 58, p. 2842-2847, 2004.

Z. Brankovi 'C, G. Brankovi 'C, **F. Moura Filho**, J. A. Varela Dielectric and piezoelectric properties of the mechanochemically prepared PZT ceramics **Journal of Materials Science** v. 39, p. 5291 – 5294, 2004.

A. Z. Simões, A. Ries, **F. M. Filho**, C. S. Riccardi, and J. A. Varela E. Longo Fatigue-free behavior of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films grown on several bottom electrodes by the polymeric precursor method **Applied Physics Letters**. V. 85, p. 5962-5964, 2004

F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, I. P. Silva, L. Perazolli, E. Longo, J. A. Varela. Influence of Ta₂O₅ on the electrical properties of ZnO- and CoO-doped SnO₂ varistors. **Ceramics International**. v. 30, p. 2277–2281, 2004.

A. Z. Simões, B. D. Stajanovic, M. A. Zaghete, C. S. Riccardi, A. Ries, **F. Moura**, E. Longo, J. A. Varela; Ferroelectric and Dielectric proprieties of lanthanum-modified Bismuth Titanate Thin Films obtained By The polymeric precursor method. **Integrated Ferroelectrics USA**, v. 60, p. 21-31, 2004.

A. Z. Simões, A. H. M. Gonzalez, C. S. Ricardi, E. C. Sousa, **F. Moura**, M. A. Zaghete, E. Longo, J. A. Varela. Ferroelectric and dielectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films obtained by precursor method. *Jornal Electroceramics*. v. 13, p.65-70, 2004.

A. Z. Simões, A. H. M. Gonzalez, M. Cilense, M. A. zaghete, **F. Moura**, J. A. Varela B. Stajanovic; optical proprieties of Mg doped LiNbO₃ Thin Films Grown By The polymeric precursor method **Innovative Processing/Synthesis: Ceramic, Glasses, Composites VII. Ohio: American Ceramic Society. V.II**, p.207-215, 2003.

A

Francisco Moura

Josefina Setúbal

AGRADECIMENTOS

Aos construtores desta proposta Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi, e Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pela oportunidade oferecida na orientação, amizade e compreensão encontrada nas horas de mais necessidade, ao companheirismo e paciência durante as discussões e a clareza nos ensinamentos.

Ao Professor. Dr. Leinig Perazolli pela oportunidade oferecida na orientação durante o mestrado, amizade e compreensão.

Aos Professores. Drs. José Arana Varela, Elson Longo, pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho no LIEC.

Ao Professor Dr. Mário Cilense, Calos Paiva que dispuseram do seu pouco tempo no auxílio deste trabalho.

A Profa. Dra. Biljana Stojanovic pelos esclarecimentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários, e a todos os colegas do LIEC e do Instituto de Química que com paciência e dedicação tornaram fáceis as tarefas diárias.

Aos meus amigos adquiridos durante a vida pregressa que perto ou longe, sempre serão os mais grandiosos prêmios conquistados nesta vida. Ana Carolina Moura, Ana Lucia, Ana Maria, Antonia de Pádua, Araney Rabelo, Edvaldo Rosa, Elessandro Wadson, Ialdo Moura Idácio Nogueira, Ivaldo Moura, Ivone Moura, João C. Silva, João Coelho, Jordinan Abreu José Fonseca, José Roberto, Manoel Costa, Marizel Setúbal, Maurício Lemos, Nilton Moura Odilon Jr, Osias, Raimundo Silveira, Romeno Barros, Ronilson, Sergio Jair, Ubiratan Nogueira, Valdir Louzeiro, Valtenir Louzeiro, Victória Moura, Wilson Portelada.

E as instituições de fomento que ajudaram à realização deste sonho.

CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP.

Para atingir o longe basta dar o primeiro passo, após isso o infinito é logo ali...

SUMÁRIO

RESUMO.....	17
ABSTRACT	18
1 – INTRODUÇÃO	19
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 – Processamento.....	21
2.2 – Ferroeletricidade	22
2.3 – Estrutura Perovskita	22
2.4 – Permissividade Dielétrica.....	24
2.5 – Temperatura de Curie	26
2.6 – Histerese Ferroelétrica	28
2.7 – Piezoeletricidade	30
2.8 – Ferroelétrico Relaxor	31
2.9 - Cerâmicas a base de Titanato de Bário (BT).....	32
3 – OBJETIVOS	34
5 – MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 – Mistura de Óxidos	35
5.2 – Preparação dos pós Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ com x=0,05, 0,10 e 0,15	35
5.3 – Caracterização dos Pós de Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ com x=0,05; 0,10; 0,15.....	36
5.4 – Adição dos Modificadores Vanádio (V⁵⁺) ou Tungstênio (W⁶⁺).....	36
5.5 – Conformação das Amostras.....	37
5.6 – Sinterização.....	37
6 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
6.1 – Densidade Relativa	38
6.2 – Área Superficial Específica.....	38
6.3 – Dilatometria	39
6.4 – Análise Térmica	39
6.5 – Difractometria de Raios X (DRX).....	40
6.6 – Espectroscopia Raman	40
6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
6.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	41
6.9 – Microscopia de Força Atômica – MFA⁽⁴⁸⁾	42
6.10 – Caracterizações Elétricas.....	43
7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

Adição de íons Vanádio (V^{5+}) ou íons Tungstênio (W^{6+}).....	58
Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O₃ (BZT10) modificada com íons Vanádio (V^{5+}) ou Tungstênio (W^{6+})	58
Influência da Temperatura.....	85
Influência da Atmosfera.....	89
8 – CONCLUSÕES.....	94
9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Representação da cela unitária cúbica do tipo estrutura perovskita ABO_3 ⁽⁰¹⁾	23
Figura 02 – Variação da constante dielétrica do $BaTiO_3$ com a temperatura ⁽²²⁾	27
Figura 03 – Curva característica de transformação de fase em função da temperatura ⁽³³⁾	28
Figura 04 – Curva de histerese ferroelétrica ⁽²⁶⁾	29
Figura 05 – Curvas de histereses para certas cerâmicas ferroelétricas ⁽¹⁴⁾	29
Figura 06 – Interrelação entre os 32 grupos pontuais e sub-grupos com base na simetria do cristal ⁽²⁰⁾	30
Figura 07 – Esquema do procedimento de sinterização.	38
Figura 08 - Análise termogravimétrica da mistura de $(BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2)$ moída por 24 h por via úmida em moinho de bola.	44
Figura 09 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós $(BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2)$ moída em moinho de bola por 24 h e calcinada $900^\circ C$ por 2h.	45
Figura 10 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós $(BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2)$ moída em moinho de bola por 24 h e calcinada a $1000^\circ C$ por 2h.	46
Figura 11 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós $(BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2)$ moída em moinho de bola por 24h e calcinada a $1100^\circ C$ por 2h.	46
Figura 12 – Difratoogramas de raios X obtido para os pós de $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ com x variando de 0,05; 0,10 e 0,15 calcinados a $1200^\circ C$ por 2h.	47
Figura 13 – Difratoogramas de raios X obtidos para os pós de $BaTiO_3$ e $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ com x variando de 0,05 a 0,15 calcinados a $1200^\circ C$ por 4h.	47
Figura 14 - Espectros Raman dos pós de (a) BZT05, (b) BZT10 e (c) BZT15 moídos em moinho de bola por 24 h e calcinados a $1200^\circ C$ por 4h	48
Figura 15 - Micrografias obtidas por MET dos pós de BZT05 (a), BZT10 (b) e BZT15 (c) calcinados a $1200^\circ C$ por 4h.	49
Figura 16 - Gráficos da retração linear em função da temperatura para amostras BZT05, BZT10 e BZT15. Taxa de aquecimento $5^\circ C/min$, atmosfera ambiente.	50
Figura 17 - Gráficos de retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para amostras BZT05, BZT10 e BZT15 Taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ em atmosfera ambiente.	51
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida e atacada termicamente das cerâmicas BZT05 (a) BZT010 (b) BZT015 (c) sinterizadas a $1550^\circ C$ por 4h.	53
Figura 19 – Curvas de permissividade dielétrica obtidas para as cerâmicas BZT05, BZT10 e BZT15 sinterizadas a $1550^\circ C$ por 4 h, medidas a 10KHz.	55
Figura 20 - Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica BZT10 sinterizada a $1550^\circ C$ por 4 h.	56
Figura 21 - Curvas de permissividade e perda dielétricas em função da temperatura para a cerâmica BZT10 sinterizadas a $1550^\circ C$ por 4 h, medidas a 10KHz.	56
Figura 22 - Curvas de histerese obtidas para cerâmicas BZT05, BZT10 e BZT15 sinterizadas a $1550^\circ C$ por 4 h, medidas a 10KHz.	57
Figura 23 – Gráficos de máxima retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para amostra (a) BZT10:1V, (b) BZT10:3V, (c) BZT10:6V.	59
Figura 24 - Gráficos de máxima retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para (a) BZT10:1W, (b) BZT10:3W, (c) BZT10:6W.	60
Figura 25 – Difratoogramas de raios X obtidos para cerâmicas de BZT10 pura e modificada com íons vanádio sinterizadas a $1350^\circ C$ por 4h.	62
Figura 26 – Difratoogramas de raios X obtidos para as cerâmicas de BZT10 e modificada com íons tungstênio sinterizada $1200^\circ C$ por 4h.	63

Figura 27 – Difratoogramas de raios X obtidos para a cerâmica BZT10:2W sinterizada a temperatura de 1200°C, 1300°C e 1350°C por 4h.	63
Figura 28 - Espectros de Raman dos pós de BZT10 modificados com íons vanádio e sinterizados a 1350°C por 4 h.	64
Figura 29 – Espectros de Raman dos pós de BZT10 modificado com íons tungstênio sinterizados a 1200°C por 4 h.	65
Figura 30 - Curvas da variação da densidade em função da concentração de íons vanádio e da temperatura de sinterização.	67
Figura 31 – Curvas da variação da densidade em função da concentração e da temperatura de sinterização.	67
Figura 32 – Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície polida da cerâmica (a) BZT10, e modificada com íons vanádio (b) BZT10:1V, (c) BZT10:2V, (d) BZT10:3V, (e)BZT10:4V, (f) BZT10:6V.	68
Figura 33 - Espectros de EDS da cerâmica BZT10:6V sinterizadas a 1350°C por 4 h.	69
Figura 34 – Fotomicrografias da superfície polida das cerâmicas (a) BZT10 obtidas por MEV e BZT10 modificada com íons tungstênio por MFA (b) BZT10:1W, (c) BZT10:2W, (d)BZT10:3W.	69
Figura 35 – Fotomicrografia obtida por MFA da superfície polida da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizada a 1350 °C por 4 h.	70
Figura 36 – Fotomicrografia obtida por MET da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio e sinterizada a 1200 °C por 4 h.	70
Figura 37 – Espectro de EDS da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizadas a 1200°C por 4h.	71
Figura 38 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas para cerâmica de BZT10 modificadas com íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h:	74
Figura 39 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas da cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h.	74
Figura 40 - Curvas de perdas dielétrica em função da temperatura medidas a 10KHz para a cerâmica BZT10 modificada com íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h.	75
Figura 41 - Curvas de perdas dielétrica em função da temperatura medidas a 10KHz para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h.	75
Figura 42 – Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência de 1, 10, 100KHz obtidas para cerâmica de BZT10 pura e modificada com 1, 2 e 3mol% de íons vanádio sinterizada a 1350°C por 4h.	76
Figura 43 – Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência de 1, 10, 100 khz obtidas para cerâmica de BZT10 pura e modificada com 1, 2, 3mol% de íons tungstênio, sinterizada a 1200°C por 4 h.	77
Figura 44 – Curvas $1/\epsilon$ em função da temperatura, frequência 10KHz, obtidas para cerâmica BZT10 pura e modificada com 1, 2 e 3mol% de íons vanádio, sinterizada a 1350°C, símbolos: resultados experimentais; linha: regressão linear da lei de Curie–Weiss.	78
Figura 45 - Curvas $1/\epsilon$ em função da temperatura a frequência 10KHz obtidas para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h, símbolos: resultados experimentais; linha : regressão linear da lei de Curie–Weiss.	78
Figura 46 - $\log (1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ em função do $\log (T - T_{em})$ (°C) para a cerâmica BZT10 e modificada com 1 a 3mol% de íons vanádio, sinterizadas a 1350 °C.: Símbolos: resultados experimentais; linha sólida : regressão linear da Equação.	80
Figura 47 - $\log (1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ em função do $\log (T - T_{em})$ (°C) para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio, sinterizada a 1200°C por 4 h: Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: regressão linear.	80

Figura 48 – Curvas de histerese obtida das cerâmicas BZT10 e modificada com íons vanádio de 1 a 3mol% sinterizadas a 1350°C por 4 h.	84
Figura 49 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 e modificada com íons tungstênio sinterizadas a 1200°C por 4 h.	84
Figura 50 - Curvas de permissividade dielétrica a 10 KHz para cerâmicas de BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio, sinterizadas em diferentes temperaturas por 4 h.	86
Figura 51 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas das cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons tungstênio, sinterizadas em diferentes temperaturas por 4 h.	86
Figura 52 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 pura e modificadas com 2mol% de íons vanádio, sinterizada em diferentes temperaturas por 4 h.	87
Figura 53 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons tungstênio, sinterizada em diferentes temperaturas por 4 h.	87
Figura 54 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons vanádio sinterizadas a 1350°C por 4 h em função de campo elétrico.	88
Figura 55 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizadas a 1350°C por 4 h. Campo elétrico aplicado de 500 a 2500V.	88
Figura 56 – Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz para cerâmicas BZT10 e modificada com 2mol% de íons vanádio, sinterizada a 1350°C por 4 h em atmosfera ambiente ($A_{T_{amb}}$), oxigênio (O_2) e nitrogênio(N_2).	89
Figura 57 – Curvas de perda dielétrica medidas a 10KHz em função da temperatura para cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h: em atmosfera ambiente ($A_{T_{amb}}$), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2).	90
Figura 58 – Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10:2V sinterizada a 1350°C por 4 h em diferentes atmosferas.	90
Figura 59 – Espectros de ressonância paramagnética (EPR) para as cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio e íons tungstênio sinterizadas a 1550°C, 1350°C e 1200°C por 4 h, respectivamente.	92
Figura 60 – Curvas de deformação em função do campo elétrico para as cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio e íons tungstênio sinterizadas a 1550°C, 1350°C e 1200°C por 4 h, respectivamente.	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Reagentes utilizados para a preparação de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$	35
Tabela 02. Composições de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$	36
Tabela 03. Pós de BZT10 modificados com íons vanádio (V^{5+}) ou íons tungstênio (W^{6+}). ...	37
Tabela 04. Densidade a verde dos pós compactados obtidos por prensagem isostática a 210MPa e Área superficial dos pós calcinados a 1200°C	49
Tabela 05. Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear à 1550°C e $Y_{1500^\circ\text{C}}$	51
Tabela 06. Área superficial dos pós e Densidade dos compactos a verde e relativa.....	52
Tabela 07. Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear $Y_{1200^\circ\text{C}}$ e $Y_{1350^\circ\text{C}}$	61
Tabela 08. Variação da densidade relativa a verde dos compactos sinterizados em função da concentração de vanádio e da temperatura de sinterização.	66
Tabela 09. Temperatura de Curie–Weiss (T_0), constante de Curie–Weiss (C), temperatura acima da permissividade dielétrica Curie–Weiss (ΔT_m) temperatura máxima da permissividade dielétrica (T_{em}), permissividade dielétrica máxima (ϵ_m), coeficiente de difusividade (γ) para BZT10:yV e BZT10:yW, ($y= 1$ a 3mol% de íons vanádio modificadores) a 10 kHz.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS

Notação	Significado
D	Vetor deslocamento
P	Polarização
k	Constante dielétrica
κ_b	Constante de Boltzmann
ϵ_0	Permissividade do vácuo
E	Campo elétrico
α_p	Polarizabilidade
T_c	Temperatura Curie
P_r	Polarização remanescente
$\tan \delta$	Fator de dissipação
T₀	Temperatura Curie-Weiss
C	Constante de Curie-Weiss.
ϵ_r	Permissividade do material dielétrico.
ϵ	Permissividade
T_{em}	Temperatura de permissividade máxima
TFD	Transição de fase difusa
ΔT_m	Desvio da lei de Curie-Weiss
T_{des}	Temperatura de desvio de Curie-Weiss
γ	Coefficiente de difusividade

RESUMO

O objetivo central deste trabalho foi obter cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ puras e modificadas com íons vanádio (V^{5+}) ou tungstênio (W^{6+}) pelo método convencional de mistura de óxidos com elevada permissividade dielétrica. A fase pura foi obtida controlando-se a temperatura de sinterização e quantidade de aditivos. Inicialmente, preparou-se e caracterizou-se as cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, com x variando de 0,05 até 0,15. A composição com uma única transição de fase ferroelétrica-paraelétrica foi a escolhida para substituição com vanádio e tungstênio. Investigou-se a influência dos íons vanádio e tungstênio nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas das cerâmicas BZT10 sinterizadas, entre 1200°C e 1350°C com isoterma de 4 horas. A adição dos íons V^{5+} ou íons W^{6+} substituindo Ti^{4+} ou Zr^{4+} , na rede da cerâmica BZT10, promoveu a densificação deslocando significativamente os valores da temperatura de sinterização do BZT10 puro de 1550°C para 1200°C. As propriedades elétricas foram avaliadas para as cerâmicas monofásicas de BZT10 modificada com íons V^{5+} ou W^{6+} e sinterizadas a 1350°C, 1200°C, respectivamente. Os valores otimizados para as cerâmicas BZT10:2V e BZT10:2W indicam permissividades dielétricas da ordem (ϵ) 15160 e 6420 a 10 kHz, polarização de 8,50 e 3,10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ com $4,194 \times 10^{17}$ e $1,474 \times 10^{17}$ (spins/g), respectivamente. Os resultados obtidos para a cerâmica BZT10:2V indicam potencial aplicação em memórias FeRAM, enquanto os resultados obtidos para cerâmica BZT10:2W apresentam comportamento relaxor e transição de fase difusa, com potencial aplicação em memórias DRAM.

ABSTRACT

The main objective of this work was to obtain pure $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ and modified with vanadium and tungsten with high permittivity by the mixture oxide method. Single phase was obtained by controlling the temperature and amount of additive. In a first step, $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics with x varying from 0,05 to 0,15 were prepared and characterized. The ceramics with only one phase transition ferroelectric-paraelectric was chosen for modification with vanadium and tungsten. The influence of vanadium and tungsten in the structural, morphological and electrical properties of BZT ceramics sintered from 1200°C to 1350°C for 4 hours was investigated. The addition of V^{5+} or W^{6+} exchanging Ti^{4+} or Zr^{4+} in the BZT10 lattice, promotes the densification, changing the sintering temperature of pure BZT from 1550°C to 1200°C . BZT:2V and BZT:2W ceramics have dielectric permittivity of (ϵ) 15160 and 6420 at 10 kHz, remnant polarization equal to 8.50 and $3.10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ with spins quantity equal to 4.194×10^{17} and 1.474×10^{17} (spins/g), respectively. BZT:2V ceramics have potential applications for FeRAM memory while BZT10:2W ceramics present relaxor behavior with a diffuse phase transition, being potential application in DRAM memory.

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de memórias tem despertado grande interesse das indústrias eletrônicas, automobilísticas e aeroespaciais. Com o avanço tecnológico, neste início de século XXI, faz-se necessário aumentar a eficiência dos materiais eletro-eletrônicos. A partir da descoberta da ferroeletricidade em materiais cerâmicos, a busca por novos materiais com propriedades que possam ser utilizadas em inúmeras aplicações tecnológicas como dispositivos de armazenamento de informações tem crescido nos últimos anos, principalmente aqueles obtidos a partir de compostos cerâmicos. Dentro do domínio do conhecimento desses materiais pode ser dado destaque as cerâmicas e aos filmes finos ferroelétricos, em especial aos materiais de alta eficiência que possam ser utilizados na fabricação de dispositivos piezoelétricos, piroelétricos e capacitores. Uma das formas encontradas é a utilização da mistura de compostos, que formem solução sólida, tais como titanato de bário (BaTiO_3) e o zirconato de bário (BaZrO_3), os quais apresentam excelentes características dielétricas e ferroelétricas. Nos últimos anos, memórias ferroelétricas de acesso aleatório têm sido consideradas essenciais para o desenvolvimento tecnológico. Isto se deve ao fato da diminuição do tamanho da célula, da baixa voltagem de operação ($< 5\text{V}$), do curto tempo de acesso ($\sim 60\text{ ns}$), da maior durabilidade e da alta densidade de armazenamento por área. O funcionamento destas memórias baseia-se na polarização remanescente apresentada pelos materiais ferroelétricos.

Materiais com alta constante dielétrica são desejáveis para aplicação em memórias, DRAMs, visto que permitem um maior desempenho do capacitor e uma maior densidade de carga armazenada no dielétrico. A corrente de fuga do capacitor deve ser muito pequena, para evitar perdas de informações e recargas periódicas. A redução da área disponível para uma cela de memória exige o uso de materiais com maior constante dielétrica (ϵ'). Dentre as opções para alcançar o valor de (ϵ') exigido, estão: redução da espessura da camada dielétrica, o aumento da área do capacitor com uso de empilhamento ou a introdução de novos materiais com maior constante dielétrica.

Dentre os materiais dielétricos, o BaTiO_3 (BT) tem sido bastante estudado para aplicações em memórias aleatórias de acesso dinâmico, por ter excelentes propriedades dielétricas ⁽¹⁾. Entretanto, o BT apresenta sérios problemas de degradação, envelhecimento e alta corrente de fuga. Uma vez que para o emprego de um material em memória, a polarização

deve ser revertida para ler ou escrever as informações na cela de memória, a alta corrente de fuga torna-se um grande obstáculo para a utilização prática de BT. Recentemente, o material $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ - BZT vem sendo estudado para aplicações em memórias e dispositivos de armazenamento de informações em substituição às composições à base de bismuto e chumbo $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - SBT, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - SBN e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, - PZT. A substituição do Ti^{4+} pelo isovalente Zr^{4+} diminui a temperatura de Curie (T_c) até próximo à temperatura ambiente, melhora as características dielétricas, piezelétricas, a piroelétricas e eletrostictivas. Também reduz a concentração de defeitos na cerâmica devido a maior estabilidade química do íon Zr^{4+} e a condução devido às transições eletrônicas entre o Ti^{4+} e $\text{Ti}^{3+(2)}$. O aumento na concentração de zircônio até 7mol% afeta a microestrutura do material, elevando a constante dielétrica e mantendo a densidade de corrente baixa e estável ⁽³⁾. É conhecido na literatura que composições de até 20mol% de Zr^{4+} no BZT melhoram as propriedades ferroelétricas e dielétricas do material devido à formação de solução sólida extensiva entre os titanatos de bário e de zircônio ⁽⁴⁾. Para concentrações maiores que 20mol% de Zr^{4+} observa-se uma redução nas propriedades dielétricas e ferroelétricas da cerâmica ⁽⁵⁻⁶⁾. Uma grande dificuldade na obtenção desse material é a necessidade de se empregar altas temperaturas para a obtenção destas cerâmicas policristalinas monofásicas pelo método de mistura de óxidos.

Portanto, neste trabalho preparou-se cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ puras e modificadas com íons vanádio (V^{5+}) ou íons tungstênio (W^{6+}) com concentrações variando de 1 a 6 mol% visando a redução da temperatura de sinterização. Outro objetivo foi avaliar a influência dos íons vanádio (V^{5+}) ou íons tungstênio (W^{6+}) nas propriedades estruturais e elétricas das cerâmicas obtidas.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Com a crescente demanda e exigências do mercado de cerâmicas avançadas, isto é, cerâmicas de alto desempenho, alta eficiência e reprodutibilidade, a produção destes materiais passa por uma etapa de adaptação para atender a demanda. Entre os aspectos mais importantes a serem considerados estão o processamento e o desempenho da cerâmica.

2.1 – Processamento

Vários tipos de processamentos têm sido empregados na fabricação de cerâmicas avançadas incluindo-se o processamento convencional de mistura de óxidos. Este tem sido muito utilizado na produção industrial de cerâmicas resitoras, capacitores e varistores devido à sua alta produtividade e baixo custo⁽⁷⁻¹⁰⁾. Este processo consiste em misturar os óxidos de partida utilizando moagem por via úmida, seguida das etapas de secagem, desaglomeração. A etapa seguinte envolve a reação entre precursores sólidos homogeneizados (óxidos, carbonatos ou sais do metal de interesse) em temperatura adequada para que haja a interdifusão dos cátions e a formação de um único composto com estrutura cristalina definida. Este processamento apresenta alguns problemas como baixa homogeneidade em escala molecular e atômica, distribuição de tamanho de partículas ampla, aglomerados e a formação de fases não estequiométricas ou sub produtos, especialmente em casos de compostos com componentes voláteis ou que se formam em temperaturas superiores a 850°C⁽¹¹⁾. Esses fatores comprometem a microestrutura e a composição da cerâmica afetando suas propriedades mecânicas e elétricas, tornando difícil a reprodutibilidade das propriedades. No entanto, apesar de todos os problemas expostos, o processamento via reação do estado sólido é o método mais utilizado na preparação de pós para aplicações em cerâmicas avançadas.

2.2 – Ferroeletricidade

A ferroeletricidade foi descoberta em 1921 por J. Valasek⁽¹⁷⁾ durante uma investigação das propriedades anômalas do sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). O segundo material ferroelétrico estudado foi o fosfato diácido de potássio (KH_2PO_4) em 1935. O titanato de bário (BaTiO_3) o terceiro material ferroelétrico encontrado, foi apresentado por Von Hippel⁽¹³⁾. Desde então, novos materiais foram adicionados a este grupo, que hoje compõe-se de centenas de substâncias puras e muitos sistemas modificados.

Os materiais ferroelétricos são os dielétricos, análogos aos materiais ferromagnéticos, ambas as classes exibem variação de propriedades em função da aplicação de um campo elétrico. Os ferromagnéticos apresentam curvas de histerese **B-H** e magnetismo permanente, os ferroelétricos exibem curvas de histerese **P-E** e polarização permanente.

A ferroeletricidade é definida como a reversibilidade do sentido dos dipolos elétricos permanentes, pela aplicação de um campo elétrico. Os cristais ferroelétricos possuem regiões com polarização uniforme chamada de domínios ferroelétricos. Dentro de um domínio os dipolos elétricos podem ser alinhados na mesma direção. Em um cristal pode haver muitos domínios, separados pelas interfaces chamadas paredes de domínios. Quando submetido a um campo elétrico externo, com intensidade suficiente, as paredes de domínios e os domínios podem sofrer movimentação, com isso ocorre à polarização do material com os domínios orientados na direção do campo aplicado. A polarização de um ferroelétrico pode sofrer reversão “inversão de domínios” quando se aplica um campo elétrico de maior ou igual valor, porém de sinal inverso⁽¹⁴⁾.

O titanato de bário (BaTiO_3) é um material ferroelétrico, que possui polarização espontânea e exibe mudanças de fases em determinadas temperaturas. Contudo esse composto perovskita do tipo ABO_3 e caracterizado por distorções que ocorrem em temperatura menores que a temperatura de Curie. Essas distorções são atribuídas principalmente aos efeitos de pressões internas causada pelos íons A e B na estrutura ABO_3 ⁽¹⁾.

2.3 – Estrutura Perovskita

A estrutura perovskita pode ser descrita como uma cela unitária com estrutura cúbica simples: tendo um cátion grande localizado nos vértices do cubo, sítio (A), um cátion menor

no centro do cubo, sítio (B), e no centro das faces do cubo os oxigênios (O). Este arranjo corresponde a uma rede de octaedros de oxigênios ligados entre si pelos vértices, Figura 01.

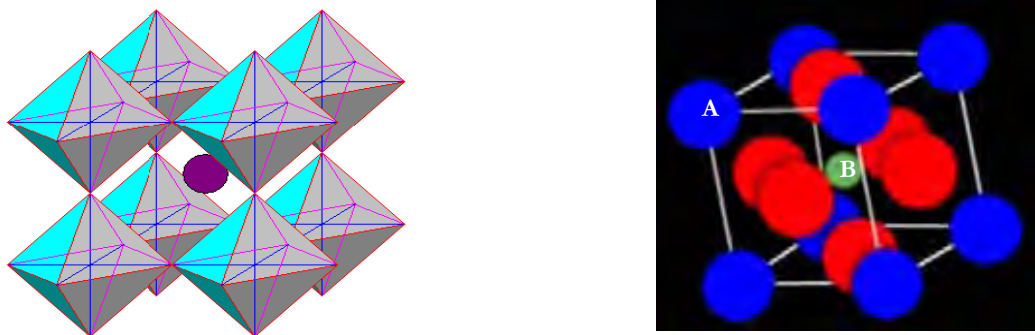


Figura 01 – Representação da cela unitária cúbica do tipo estrutura perovskita ABO_3 ⁽⁰¹⁾

As perovskitas formam uma grande família de compostos, cuja origem é o mineral $CaTiO_3$ ⁽¹⁵⁾. A fórmula geral dos compostos pertencentes a essa família é ABO_3 , onde A é um metal monovalente, divalente ou trivalente. A família das perovskitas é formada por compostos com estrutura cúbica ideal e estruturas derivada da ideal por meio de pequenas distorções da rede cristalina. O titanato de bário ($BaTiO_3$) foi o primeiro material com estrutura perovskita, no qual se identificou a ferroeletricidade. A partir das características ferroelétricas foram encontrados outros compostos ABO_3 , tais como $PbTiO_3$, $KNbO_3$ e $KTaO_3$.

Portanto, para saber se um composto ABO_3 pode ou não ser ferroelétrico é necessário levar-se em consideração a geometria do empacotamento dos íons na rede cristalina que é um fator importante na determinação do tipo da estrutura. A estrutura perovskita pode ser considerada como um arranjo cúbico formado pelos íons A e Oxigênio, sendo que os íons de B preenchem as posições intersticiais (Centro do cubo simples) ⁽¹⁶⁾, a relação entre o raio iônico dos íons A e B deve satisfazer a seguinte relação.

$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O)$$

01

Sendo que:

R_A → raio iônico do cátion A

R_B → raio iônico do cátion B

R_O → raio iônico do oxigênio.

O empacotamento das estruturas perovskitas pode ser caracterizado por um fator de tolerância t , denominado fator de Goldschmidt,⁽¹⁶⁾ definido como:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad 02$$

O limite de estabilidade de uma estrutura perovskita esta relacionado com a equação 02 da seguinte maneira: as estruturas são perovskitas quando t está no intervalo $0,95 \leq t \leq 1,00$. Quando t é exatamente igual à unidade, o empacotamento é considerado ótimo, ou seja, a estrutura é uma perovskita ideal. Quando t e maior que a unidade, o sistema tende a ser ferroelétrico. Neste caso, há uma distorção estrutural, gerando um espaço para o deslocamento do íon do sítio B. No entanto, para classificação dos compostos do tipo ABO_3 são necessário além dos raios iônicos outros fatores tais como polarizabilidade e caráter da ligação entre os íons A^{2+} , B^{4+} e os oxigênios^(17, 18).

2.4 – Permissividade Dielétrica

Em um dielétrico existe uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, o que permite que o cristal apresente a propriedade elétrica isolante. Isto é, o campo elétrico aplicado não é capaz de fornecer a energia necessária para transportar os elétrons do nível de valência para banda de condução. Quando o dielétrico e submetido a um campo elétrico externo E , a corrente gerada é muito pequena. Contudo, o material sofre uma polarização P em função do campo externo aplicado,^(19, 21) dado por:

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P \quad 03$$

Onde D é o deslocamento dielétrico relacionado com as cargas livres do capacitor, ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Os vetores deslocamento D e a polarização P podem ser relacionados com a constante dielétrica k do material^(19, 21) da seguinte forma.

$$D = k \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad 04$$

$$P = \epsilon_0 \cdot (k - 1) \cdot E \quad 05$$

A constante dielétrica k do material é a razão entre as permissividades do dielétrico, ϵ e a permissividade do vácuo, ϵ_0

A polarizabilidade α_p causada pela orientação de um dipolo é inversamente proporcional à temperatura, ^(19, 21); segundo a relação

$$\alpha_p = C/k_b T \quad 06$$

onde:

C = constante

k_b = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

A polarizabilidade causada pela orientação de dipolos será máxima na temperatura Curie, ^(19, 21) T_c (temperatura crítica), dada por:

$$T_c = N\alpha_p T / 3\epsilon_0 \quad 07$$

Abaixo da temperatura Curie, ocorre polarização espontânea, os dipolos são orientados. Na temperatura T_c a constante dielétrica k é máxima. Em temperatura maior que T_c a constante dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss ⁽²⁰⁾. A capacitância de um sistema de placas paralelas e planas é determinada em função da área das placas (A) e da distância (d) entre elas que é dada pela seguinte equação:

$$C_0 = \epsilon_0 (A/d) \quad 08$$

Sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

Se o capacitor for construído com um material dielétrico entre as placas, cuja constante dielétrica (k) pode ser expressa como $k = \epsilon_r/\epsilon_0$, sendo ϵ_r a permissividade do material dielétrico. A capacitância será alterada pela presença do dielétrico e poderá ser representada como $C = \epsilon_r C_0$, Substituindo ϵ_r por $k\epsilon_0$, tem-se.

$$C = k\epsilon_0(A/d) \quad 09$$

Dessa forma, a partir da capacitância do material pode-se determinar a permissividade dielétrica do mesmo. A perda dielétrica ou fator de dissipação ($\tan \delta$) é função da frequência (ω) que pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega) \quad 10$$

Em que $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária da permissividade dielétrica e $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica. O fator de dissipação representa a relação entre a capacidade de conduzir e a capacidade de armazenar cargas no material em função da frequência.

2.5 – Temperatura de Curie

A dependência da constante dielétrica com temperatura, acima do ponto Curie ($T > T_c$) em cristais ferroelétricos é governada pela lei de Curie-Weiss;

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad 11$$

Onde, ε é a permissividade do material, ε_0 é a permissividade no vácuo, C é a constante de Curie-Weiss, T_0 é a temperatura Curie-Weiss. Onde, $T_0 \neq T_c$. T_0 é uma constante obtida pela extrapolação, enquanto que T_c é a temperatura real onde o cristal muda de estrutura. Para uma transição de primeira ordem $T_0 < T_c$ enquanto que para uma transição de fase de segunda ordem $T_0 = T_c$ ⁽¹⁶⁾.

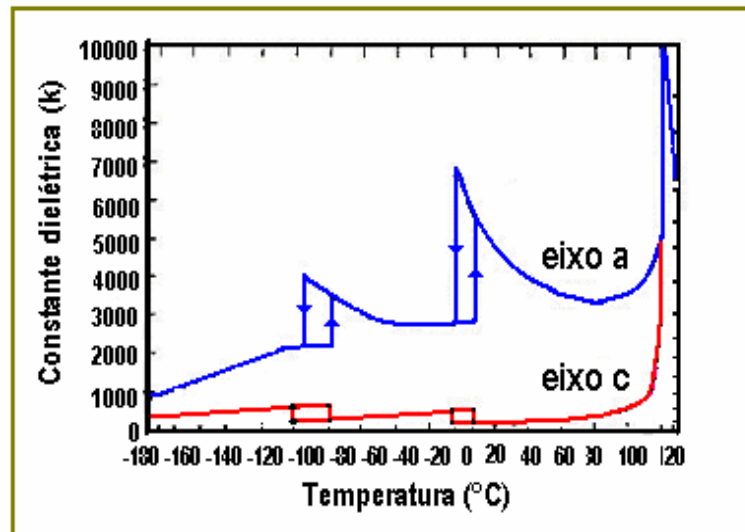


Figura 02 – Variação da constante dielétrica do BaTiO₃ com a temperatura ⁽²²⁾.

A temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrico é chamada de temperatura Curie, T_c , abaixo da qual o cristal é ferroelétrico e acima é paraelétrico. O fenômeno da ferroeletricidade também é citado para a piroeletricidade (aparecimento de polarização com mudança de temperatura) e piezeletricidade (aparecimento de polarização sob pressão mecânica). Um outro efeito é a mudança de orientação dos domínios devido à tensão interna. Esta mudança é chamada de ferroelástica ⁽²²⁻²⁴⁾. A Figura 2, ilustra a variação da permissividade relativa em função da temperatura para um cristal de BaTiO₃. Observa-se que quando resfriado o BT exibe várias transições de fase que são:

cúbica paraelétrica → tetragonal ferroelétrica → ortorrômbica ferroelétrica
 → romboédrica ferroelétrica.

Quando a temperatura T é maior do que a temperatura Curie ($T > T_c$), o cristal sofre uma transformação da fase tetragonal para a fase cúbica Figura 03, tornando-se assim paraelétrico ⁽²⁴⁾.

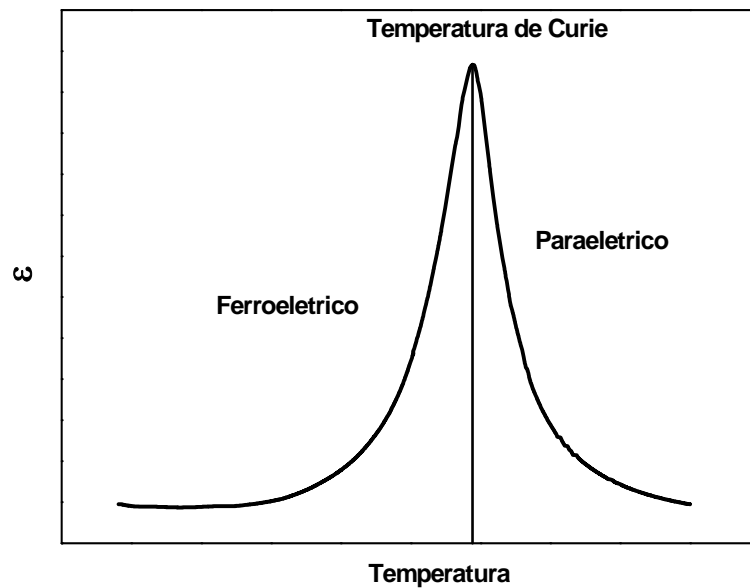


Figura 03 – Curva característica de transformação de fase em função da temperatura ⁽³³⁾.

2.6 – Histerese Ferroelétrica

De acordo com Haertling⁽¹⁴⁾ a curva de histerese ferroelétrica (polarização versus campo elétrico) é a medida mais importante a ser feita num material para caracterizar o seu comportamento ferroelétrico. O “loop” é muito similar ao “loop” magnético (magnetização versus campo magnético) obtido para um material ferromagnético.

A Figura 4 ilustra o comportamento dos domínios em função da variação do campo elétrico aplicado ao material. O aumento da intensidade do campo aplicado eleva a polarização (P) até atingir um valor de saturação. Quando o campo elétrico é removido a polarização não atinge zero, o cristal apresenta uma polarização resultante denominada polarização remanescente (Pr). Para que o material seja completamente despolarizado faz-se a aplicação de um campo elétrico E_c direção negativa. O campo necessário para reduzir a polarização a zero é chamado campo coercivo. Se o campo for aumentado com valor negativo, o sentido da polarização inverte, resultando no ciclo de histerese. O valor da polarização espontânea (P_s) é obtido pela extrapolação da curva (P) sobre o eixo de polarização P.

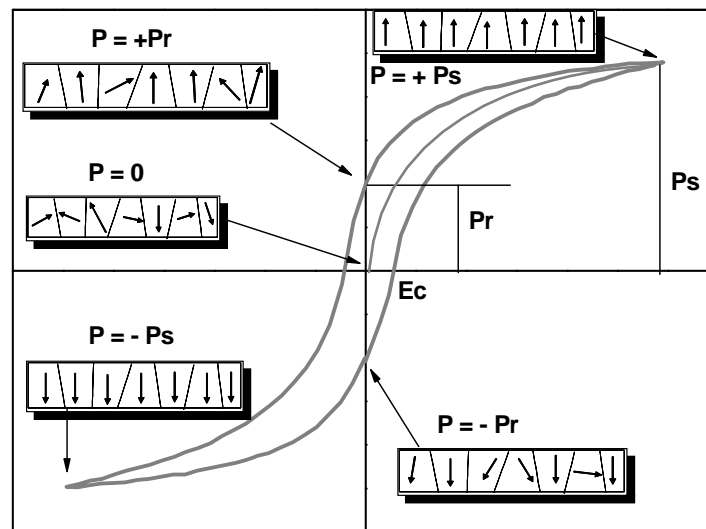


Figura 04 – Curva de histerese ferroelétrica ⁽²⁶⁾.

As curvas de histereses assumem várias formas e podem identificar a classe de material, a Figura 5 ilustra algumas formas de curvas de histerese.

- a) material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor.
- b) curva não linear, (típico de memória ferroelétrica)
- c) curva estreita dupla e, não linear (característica de um material relaxor)
- d) curva dupla representa material sem memória ferroelétrica (material antiferroelétrico)

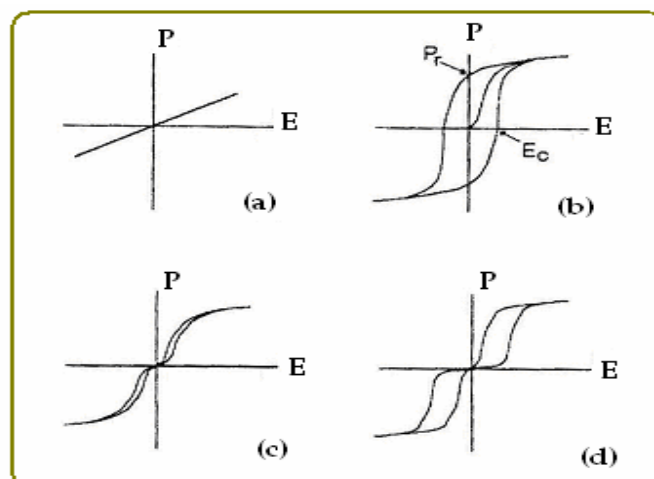


Figura 05 – Curvas de histereses para certas cerâmicas ferroelétricas ⁽¹⁴⁾.

Outras informações importantes também podem ser obtidas das curvas de histereses, como por exemplo: curvas quadradas normalmente indicam homogeneidade e uniformidade de tamanho de grãos; curva centrada simetricamente em torno das origens dos eixos

polarização indica ausência de carga espacial interna. Alta polarização remanescente (P_r) com baixo campo coercivo (E_c) indica que o material é indicado para dispositivos de memória ferroelétrica; alta polarização remanescente (P_r) está relacionada com a polarizabilidade interna. Para determinados materiais o campo coercivo (E_c) é um indicativo do tamanho de grão, onde baixo campo coercivo (E_c) indica tamanho médio de grão grande e vice-versa.

2.7 – Piezoeletricidade

Em 1880, Pierre e Jacques Curie descobriram e estudaram um fenômeno interessante que é a geração de carga elétrica sob efeito de pressão mecânica em cristais de quartzo, blenda de zinco, turmalina e sal de Rochele $[\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)].4\text{H}_2\text{O}$. Em 1881, W. Hankel sugeriu o termo piezeletricidade⁽²³⁾ (pressão e eletricidade).

Piezeletricidade é a propriedade que certos materiais cristalinos possuem, nos quais uma deformação mecânica resulta em uma modificação na distribuição de carga elétrica. O efeito inverso também acontece, uma deformação mecânica é gerada quando o material é submetido a um campo elétrico⁽²⁵⁾. O entendimento do conceito de piezeletricidade é baseado na estrutura cristalina do material. A simetria da cela unitária determina a possibilidade de existir a piezeletricidade no cristal. Combinando estes elementos de simetria, os cristais podem ser divididos em 32 classes ou grupos de simetria diferentes; 21 destas classes que não têm centro de simetria (condição necessária para a existência de piezeletricidade) e 11 são centro-simétricas⁽²⁴⁾ Figura 06.

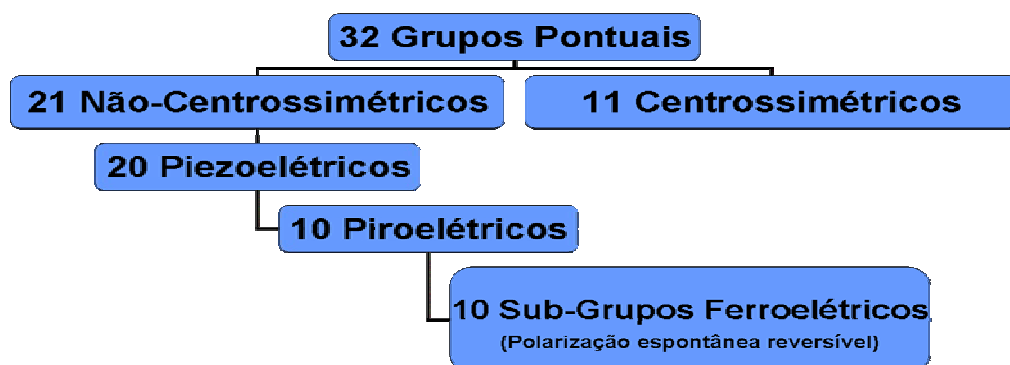


Figura 06 – Interrelação entre os 32 grupos pontuais e sub-grupos com base na simetria do cristal⁽²⁰⁾.

Quando não há centro de simetria os íons positivos e negativos do cristal, sob pressão, se movimentam (um em relação ao outro) produzindo dipolos elétricos que resultam na polarização. Das 21 classes, sem centro de simetria, há 432 classes (cúbica) que não apresentam piezeletridade pois a combinação dos elementos de simetria produz um efeito simétrico.

As 20 classes não centro-simétricas, portanto, piezelétricas podem ser subdivididas em 1 grupo piroelétrico compreendendo 10 classes cujos cristais contem um único eixo polar, com momento de dipolo elétrico espontâneo ⁽²⁵⁾, e outro grupo que compõe a subclasse denominada subgrupo ferroelétrico. Tendo cada uma das celas unitárias do retículo polarização espontânea ao longo de uma das varias direções permitidas. Os dipolos podem ser revertidos por meio da aplicação de um campo elétrico em um cristal polar. É importante ressaltar que a existência de um dipolo não garante que o mesmo possa ser revertido por meio de um campo elétrico ⁽²⁵⁾.

Na piezeletricidade cada cela unitária de um cristal tem um dipolo elétrico que gera uma compensação de cargas superficiais nas faces do cristal. Se este cristal, composto de celas unitárias idênticas, cada qual com seus dipolos, é comprimida ou distendida paralelamente a direção em que o dipolo varia as cargas superficiais, aparecem nas extremidades do cristal.

Este modelo é equivalente ao modelo da piroeletricidade de cristais de turmalina. Nos cristais piezelétricos não piroelétricos as várias direções de compensação de cargas em função dos dipolos elétricos de cada cela unitária, quando uma pressão é aplicada, uma das direções é favorecida e um dipolo cristalino é criado, por exemplo, o quartzo que é cristal piezelétrico não polar ⁽²⁵⁾. Materiais ferroelétricos são dielétricos que possuem um aumento de polaridade espontânea no cristal, o que pode ter sua orientação mudada entre duas ou mais direções cristalográficas quando aplicado um campo elétrico externo.

2.8 – Ferroelétrico Relaxor

Um material ferroelétrico que apresenta deslocamento da máxima permissividade dielétrica com a frequência aplicada, na temperatura de máxima permissividade, é classificado como um relaxor.

O grande interesse em materiais ferroelétricos relaxores encontra-se nas aplicações como capacitores. As formas de aplicações tecnológicas como capacitores multicamadas, atuadores eletromecânicos, sensores piroelétricos, dispositivos fotorefrativos, memórias não voláteis, dentre outras. Os ferroelétricos relaxores que tem sido largamente utilizados são niobato de estrôncio e bário (SBN), niobato de chumbo e magnésio (PMN), niobato de chumbo e magnésio modificado com titanato de chumbo (PMN-PT), titanato zirconato de chumbo modificado com La (PLZT), niobato zirconato de chumbo (PZN) e niobato zirconato de chumbo modificado com titanato de chumbo (PZN-PT). Esses materiais apresentam a chamada transição de fase difusa (TFD). Esse tipo de transição caracteriza-se por estender-se por um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica. Dentro desse intervalo, esses materiais têm suas propriedades físicas intensificadas, o que os torna altamente visados para aplicações tecnológicas⁽²⁷⁾. Além disso, dentro da região de TFD, as curvas de permissividade dielétrica (partes real e imaginária), dentro do regime de resposta linear, apresentam uma considerável dispersão com a frequência.

Assim, de maneira prática, os relaxores podem ser definidos como materiais estruturalmente não homogêneos, onde suas estruturas são divididas em pequenas regiões polares (tamanho $\sim 100\text{\AA}$), as quais são randomicamente distribuídas em uma matriz não polar⁽²⁸⁻³¹⁾.

2.9 - Cerâmicas a base de Titanato de Bário (BT)

Weber Ulrich⁽³²⁾ investigou o processamento da cerâmica $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{0,01})$ dopada com manganês com $x=0,00$ a $0,18$. Verificou que a temperatura de máxima permissividade diminui quando a concentração de zircônia aumenta devido às vacâncias de oxigênio geradas pelo acceptor de elétrons manganês. Dobal⁽⁰²⁾ estudou o comportamento da transição da fase do sistema $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ usando as técnicas difração de raio X, micro-Raman e permissividade dielétricas a partir de reação do estado sólido. Obteve-se a fase perovskita, com transição de fase na faixa de temperatura de $70\text{-}575\text{ K}$. A temperatura da transição tetragonal para cúbica diminui com o aumento da concentração de Zr. Os espectros de Raman das fases romboédrica e ortorrômbica sugerem que os sítos octaédricos substituídos por Zr estão distribuídos uniformemente no material sem introduzir tensão mecânica. Yongli⁽³³⁾ investigou a microestrutura e as propriedades dielétricas da cerâmica BZT dopada com

Sm_2O_3 . Verificou-se que o aumento da concentração afetou a densidade da cerâmica, inibindo a densificação durante o processo de sinterização. A temperatura de Curie diminuiu abruptamente e uma transição de fase difusa foi observada. Yu⁽³⁴⁾ estudou o efeito do campo elétrico nas propriedades dielétricas da cerâmica $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$. Observou-se comportamento de um ferroelétrico relaxor com (T_{em} 229 K, 10Kz). A constante dielétrica foi reduzida extremamente e uma baixa perda dielétrica de 0,002% foi obtida. Anga⁽³⁵⁾ relatou a evolução do comportamento dielétrico relaxor para um relaxor ferroelétrico em função da variação da concentração do Bi em $(\text{Sr}_{1-1.5}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ com ($0 < x < 0,2$). A permissividade elétrica segue a equação empírica de Cole-Cole, enquanto a relaxação segue a lei de Arrhenius. O comportamento ferroelétrico relaxor da cerâmica $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ foi obtido por ZHI⁽³⁶⁾ nas temperaturas de 150 a 450K. Um pico que exhibe uma dispersão da constante dielétrica em função da frequência foi observado com uma relaxação dielétrica que segue a equação de Vogel-Fulcher com $E = 0,21$ e $T_{\text{VF}} = 5199,6$ K. A polarização remanescente obtida foi de $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a 175 K com elevada permissividade dielétrica. O comportamento ferroelétrico em soluções sólidas foi estudado por Ang⁽³⁷⁾ para o $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{O}_3$. Três transições de fase foram observadas, as quais se deslocam com o aumento da concentração de Ce. Os difratogramas de raio X indicaram uma simetria tetragonal em $y \leq 0,06$ e uma simetria pseudo-cúbica em $y > 0,06$. A deformação encontrada foi de 0,15–0,19% a 60 kV/cm. ZHI⁽³⁸⁾ estudou o comportamento ferroelétrico e piezoelétrico de cerâmicas $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com x entre 0 e 0,8. A deformação encontrada foi de 0,18% a 40 kV/cm e de 0,25% a 120 kV/cm. Cao⁽³⁹⁾ modificou a cerâmica de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$, com Nb_2O_5 variando de 0 até 0,15 mol%. Observou que 0,05mol% de Nb_2O_5 aumentou a permissividade com uma transição de fase difusa e caráter relaxor.

3 – OBJETIVOS

Obter cerâmicas monofásicas densa de BZT10 modificadas com íons V^{5+} ou íons W^{6+} com temperatura de sinterização inferior a do BZT10 ($1550^{\circ}C$), e transição de fase ferroelétrica – paraelétrica entre 70 e $100^{\circ}C$.

Avaliar o comportamento dielétrico e ferroelétrico destas cerâmicas visando sua aplicação em dispositivos dielétricos.

5 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho utilizou-se os reagentes de partida que estão ilustrados na Tabela 01, com suas respectivas características.

Tabela 01. Reagentes utilizados para a preparação de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$.

Reagentes	Formula Molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Carbonato de Bário	BaCO_3	Vetec	99,5
Óxido de Zircônio	ZrO_2	Inlab	99,5
Óxido de Titânio	TiO_2	Vetec	99,5

5.1 – Mistura de Óxidos

Vários tipos de processamentos têm sido empregados na fabricação de cerâmicas avançadas. O processamento convencional de mistura de óxidos tem sido até o presente momento muito utilizado na fabricação industrial de cerâmicas resistentes, capacitores e varistores devido à sua alta produtividade e baixo custo.

Este método consiste basicamente em misturar os óxidos de partida, moagem por via úmida, seguido das etapas de secagem e desaglomeração dos pós obtidos.

5.2 – Preparação dos pós $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com $x=0,05, 0,10$ e $0,15$

Os reagentes utilizados na preparação dos pós cerâmicos foram: carbonato de bário, óxido de zircônio e óxido de titânio, cujas características encontram-se na Tabela 1.

Os pós, na proporção estequiométrica desejada, foram colocados em um frasco de polietileno juntamente com esferas de zircônia e álcool isopropílico e moídos durante 24 horas. Em seguida a mistura dos pós foi seca em estufa a 100°C , e calcinados em forno tubular a 1200°C por 4 horas. Em seguida, os pós foram moídos por 1 hora desagregados em almofariz e passados em peneira de 200 mesh.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ foram preparados em diferentes porcentagem molares com x variando entre 0,05 a 0,15. As massas de BaCO_3 , TiO_2 e ZrO_2 , foram pesadas conforme suas respectivas porcentagens molares Tabela 02.

Tabela 02. Composições de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$

Pós de partida (%molar)			Produtos	Código
BaCO_3	TiO_2	ZrO_2		
1,00	0,95	0,05	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$	BZT05
1,00	0,90	0,10	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$	BZT10
1,00	0,85	0,15	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$	BZT15

5.3 – Caracterização dos Pós de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com $x=0,05$; $0,10$; $0,15$.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com $x=0,05$; $0,10$; $0,15$ após a calcinação foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) para análise da fase cristalina, espectroscopia Raman para avaliar o nível de ordem e desordem, área superficial específica (BET) para avaliar a reatividade superficial, microscopia eletrônica de Transmissão (MET) para verificar o tamanho das partículas e aglomerados.

5.4 – Adição dos Modificadores Vanádio (V^{5+}) ou Tungstênio (W^{6+}).

O pó cerâmico de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ monofásico, com uma só transição de fase (T_c), com elevada permissividade dielétrica e transição de fase próximo a temperatura ambiente foi o escolhido para ser modificado com os doadores de elétrons V^{5+} ou W^{6+} .

O pó de BZT10 foi modificado com diferentes porcentagens molares de vanádio ou tungstênio, com concentração variando de 1 a 6mol% (Tabela 03). Uma solução aquosa contendo íons vanádio ou tungstênio foi adicionada ao pó de BZT10 e a suspensão foi cuidadosamente homogeneizada seca em estufa 150°C . Em seguida calcinada a 600°C por 4

horas. Após a calcinação os pós foram homogeneizados em moinho de bolas por 1 hora e peneirados.

Os pós de BZT10 modificados com íons vanádio ou íons tungstênio foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) para análise da fase cristalina e por espectroscopia Raman para avaliar o nível de ordem e desordem.

Tabela 03. Pós de BZT10 modificados com íons vanádio (V^{5+}) ou íons tungstênio (W^{6+}).

Concentração de modificadores (mol%)	Código da amostra
y = 1, 2, 3, 4, e 6mol%	BZT10:yV
y = 1, 2, 3, 4, e 6mol%	BZT10:yW

5.5 – Conformação das Amostras.

A compactação dos pós $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ com $x=0,05, 0,10, 0,15$ e $Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ modificado com íons vanádio ou íons tungstênio, foi realizada em dois estágios. No primeiro estágio os pós foram prensados uniaxialmente em um molde a vácuo na forma de cilindros de 12,5 mm de diâmetro por 1,5 mm de altura. No segundo estágio os cilindros foram colocados em dedeiras de látex previamente lavadas, das quais foram retirado o ar por sucção, em seguida foram prensados isostaticamente a 210 MPa por 30 segundos utilizando um cilindro de aço preenchido com fluido incompressível.

Os compactos obtidos foram caracterizados quanto à densidade a verde utilizando o método geométrico (aproximadamente 60%). Em seguida foram armazenados para posterior sinterização.

5.6 – Sinterização.

Os compactos de BZT puro foram colocados em uma barquinha de alumina, levados a um forno tubular, e aquecidos até 1550°C com razão de aquecimento constante de 5°C/min. Os compactos de $Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ modificados com íons V^{5+} ou íons W^{6+} foram sinterizados nas temperatura de 1200°C, 1300°C, 1350°C com razão de aquecimento constante de 5°C/min. Após atingir a temperatura

final de sinterização, as amostras permaneceram por 4 horas nesta temperatura, em seguida foram resfriadas a uma razão de 5 °C/min, até a temperatura ambiente. (Figura 07).

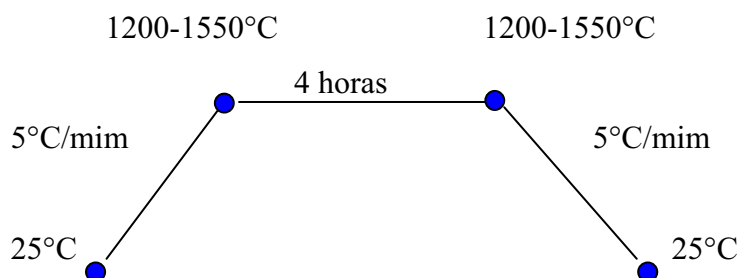


Figura 07 – Esquema do procedimento de sinterização.

6 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

6.1 – Densidade Relativa

Após sinterização todas as amostras foram submetidas à análise de densidade relativa, com o objetivo de verificar a real densificação em relação à densidade teórica do BaTiO₃ 0,602 g/cm³ e Ba(Ti₉₀Zr₁₀)O₃ 0,603 g/cm³. O método utilizado foi o de Arquimedes, equação 12. Na realização dessas análises foi utilizada uma balança específica do tipo METTLER TOLEDO modelo AG 245.

$$\rho_R = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad 12$$

Onde m_s é a massa seca, m_u a massa úmida e m_i a massa imersa da amostra e ρ_{H_2O} a densidade da água na temperatura da medida.

6.2 – Área Superficial Específica

A técnica para a determinação da área superficial específica consiste na medida das alterações de fluxo sofridas por uma mistura de gases de nitrogênio (N₂) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do nitrogênio líquido. As

equações matemáticas baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)⁽⁴⁰⁾ permitem relacionar a área específica de uma amostra a partir da adsorção física de moléculas de N₂. Considerando a adsorção de N₂ à temperatura de 77,4 K, com uma densidade de 0,808 g/cm³ para o gás, sendo que cada molécula deste gás ocupa uma área de 16,2 Å. O uso da técnicas automatizadas envolvem a admissão gradual do gás que proporciona uma medida da adsorção em condições de quase-equilíbrio, fornecendo dados das isotermas de fisiosorção⁽⁴¹⁾. Para a determinação da área específica dos pós de carbonato de bário, óxido de titânio, óxido de zirconia foi utilizado o equipamento Micromeritics, modelo ASAP - 2000, para evitar a influencia da água adsorvida na superfície da amostra estas permaneceram em uma estufa a uma temperatura de 150°C durante 24 horas.

6.3 – Dilatometria

A técnica de dilatometria baseia-se na medida das alterações que ocorrem nas características lineares das amostras durante o tratamento térmico⁽⁴²⁻⁴³⁾. As análises dilatométricas foram realizadas exclusivamente visando à determinação da melhor temperatura de sinterização. Para aplicação desta técnica usou-se um dilatômetro horizontal, modelo NETZCH 402E gerenciado por um microcomputador, com razão de aquecimento 5°C/min em atmosfera ambiente.

6.4 – Análise Térmica

A técnica termoanalítica empregada neste trabalho foi a técnicas de análise termogravimétrica (TG). Para aplicação desta técnica usou-se uma termobalança, modelo NETZCH-STA-409 CELL gerenciado por um microcomputador. A massa é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida à temperatura controlada.

O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, que auxiliou na identificação da temperatura de tratamento térmico dos precursores visando a formação da fase perovskita Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃.

6.5 – Difractometria de Raios X (DRX)

A identificação de um determinado material é baseada na difração de um feixe monocromático de raios X. Para que ocorra a difração é necessário que a equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$) seja satisfeita. Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incida sobre um cristal onde n é um número inteiro que corresponde a ordem de difração, d é a distância inter-planar e (θ) o ângulo de incidência do feixe de raios X), fornecendo assim informações referentes a distância inter-planares e a intensidade da reflexão, o que possibilita a caracterização da fase sólida⁽⁴⁴⁾. A caracterização dos pós pela técnica da difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro Siemens, modelo D 5000, com tubo de cobre a 40kV e 40mA, sistema de filtragem monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ entre 20° e 80° , modo contínuo a $0,33^\circ$ por minuto. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional DIFRAC plus EVA (base de dados centrada no sistema JCPDS).

6.6 – Espectroscopia Raman

Esta técnica foi aplicada com o objetivo de identificar os modos normais de vibração, geralmente encontrados na região entre 100 e 600 cm^{-1} . As amostras foram submetidas a análises utilizando um espectrômetro modelo BRUKER-RFS 100/S. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 1040 nm .

6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite visualizar a microestrutura do material, o tamanho aproximado de partícula, sua forma, além de informações topográficas. O modo de detecção consiste em uma fonte de elétrons de alta energia ($\sim\text{KeV}$), que é focada para a superfície da amostra, sob vácuo. A amostra é recoberta, previamente, com uma fina

camada de ouro e bombardeada com elétrons para visualizar a superfície. A imagem da resultante possui um efeito tridimensional, uma vez que os elétrons gerados são resultados da interação feixe-matéria. Tal projeção permite avaliar a morfologia dos pós, aglomerados, grãos e partículas primárias que compõem o material ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

A análise da microestrutura dos sistemas foi feita na superfície polida dos compactos sinterizados. As superfícies foram lixadas e polidas manualmente por 15 minutos usando lixas padrão CAMI 220, 400, 600, 1000, 1200 e pasta de alumina 3 e 5 μ em uma politriz South Bay Technology (SBT) modelo 920. Em seguida, as amostras lixadas e polidas foram levadas ao ultra-som por 10 min em acetona para eliminação de resíduos do polimento. As amostras polidas foram atacadas termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 25 minutos para revelar os contornos de grão e levada ao microscópio eletrônico de varredura (SM-300 TOPCON) onde obteve-se as micrografias. O tamanho médio de grãos (G) foi determinado pelo método dos interceptos por:

$$G = \frac{2kp.C}{M(N_L^P + 2N_c^B)} \quad (13)$$

Sendo kp um fator de forma 1,56; C o comprimento de linha com, M a ampliação adotada; N_L o número de interceptos com a linha de teste, os índices P e B são os interceptos com as superfícies dos poros e os contornos de grãos.

6.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X ⁽⁴⁷⁾. O equipamento possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela.

O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais.

6.9 – Microscopia de Força Atômica – MFA⁽⁴⁸⁾

As técnicas de microscopia de varredura por força têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar ao nível atômico. O microscópio de força atômica “atomic force microscopy” - AFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. As principais vantagens da MFA quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópio, as imagens são geradas por medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá por meio da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultrasensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão nos eixos x, y e z, reconstroi-se a imagem por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado.

6.10 – Caracterizações Elétricas

Para a caracterização elétrica, as cerâmicas foram lixadas, de modo a se obter o paralelismo entre as faces, em seguida foram depositados eletrodos de ouro nas faces paralelas utilizando sputtering Baltec SCD. A permissividade dielétrica (ϵ) e a perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência e da temperatura foram determinadas utilizando-se equipamento KEITHLEY 3330 acoplado a um controlador de temperatura LTC-11 que foi utilizado para determinar as transições de fase (temperatura de Curie) das cerâmicas.

As curvas de histerese ferroelétrica foram obtidas com a utilização do equipamento Radiant Technology frequência 60Hz, visando à obtenção do campo coercitivo e a polarização remanescente. A deformação em função do campo elétrico (curva Sx E) foi medida em 0,2 hertz por um circuito modificado da Sawyer-Tower. Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos a partir de um Spectrometer de Varian E-9, operando em frequências de microondas (9 GHz) com potências de 0.5mW a uma modulação 100 KHz. O fator g referencia ao MgO:Cr^{3+} ($g=1,9797$) como o padrão externo, todas as análises de EPR foram feitas à temperatura ambiente.

7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obter a perda de massa a mistura dos pós precursores ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$) foi submetida à análise termogravimétrica (TG), conforme Figura 08. Verifica-se que entre a temperatura ambiente e 900°C ocorre apenas perda de massa referente à saída de CO_2 proveniente da decomposição do carbonato de bário, $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{BaO} + \text{CO}_2$. Acima da temperatura de 900°C não se observa mais perda de massa. Portanto, adotou-se temperaturas maiores que 900°C para promover a reação de estado sólido de formação da fase cristalina $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$.

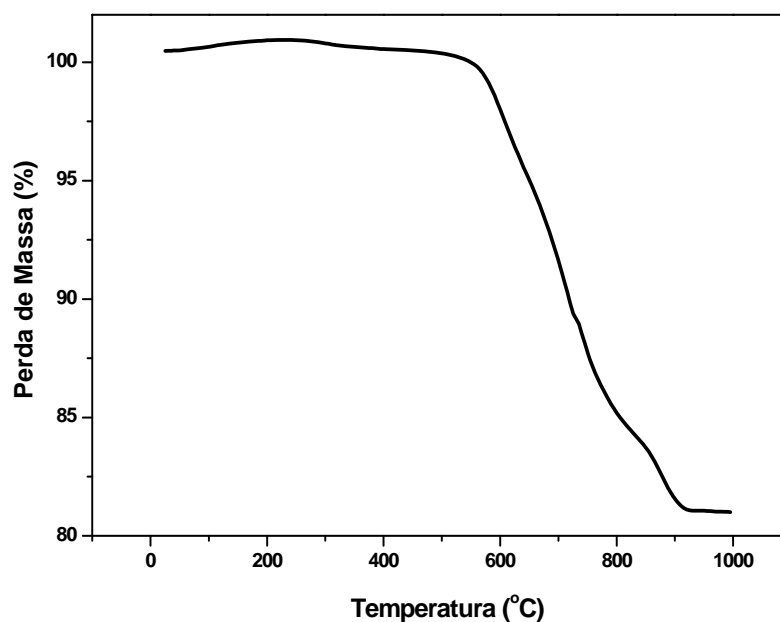


Figura 08 - Análise termogravimétrica da mistura de ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$) moída por 24 h por via úmida em moinho de bola.

A partir dos resultados obtidos da curva termogravimétrica, a mistura dos reagentes BaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 foi submetida a diferentes tratamentos térmicos (900°C a 1200°C) com isoterma de 2 a 4 horas. Os pós calcinados foram avaliados por análise de DRX para identificar a formação da fase cristalina, Figuras 09 a 13. Para os pós calcinados a 900°C por 2h verifica-se a presença de picos característicos da fase BZT, Figura 09, coexistentes com as fases referentes aos precursores. A partir do tratamento térmico a 1000°C , Figura 10, nota-se um maior grau de cristalinidade que pode ser caracterizado pelo estreitamento das reflexões

de Bragg, porem ainda estão presentes as fases de zirconato de bário, carbonato de bário, óxido de bário e óxido de titânio.

Para a temperatura de calcinação de 1100°C por 2 horas, Figura 11, pode se identificar a fase perovskita BZT assim como as fases de óxidos de titânio e bário. O aumento da temperatura de calcinação para 1200°C, Figura 12, não foi suficiente para obter a fase BZT pura, independente da concentração de zircônia utilizada. Para as composições BZT05 e BZT10, Figura 13, foi necessário uma isoterma de 4 horas para forma a solução sólida de BZT monofásica de acordo com a notação de Kröger-Vink ⁽⁴⁹⁾ equação 14. Para a composição BZT15 necessitou-se de uma isoterma de 8 horas para completa difusão dos íons e a formação da fase BZT15.

Os picos foram indexados de acordo com a ficha catalográfica (JCPDS- 349126) referente à fase BZT05 com simetria ortorrômbica, JCPDS- 360019 referente à simetria romboédrica para BZT10 e BZT15. Observa-se também que o aumento da concentração de zircônia promoveu um deslocamento das reflexões de Bragg, quando comparado com a matriz BaTiO₃, Figura 13. Esse deslocamento foi contínuo, mas de forma menos perceptível entre as concentrações de zircônia devido à mudança da estrutura ortorrômbica para romboédrica. Estas estruturas diferem entre os ângulos e não entre as faces como no caso de tetragonal para ortorrômbica ⁽¹⁶⁾.

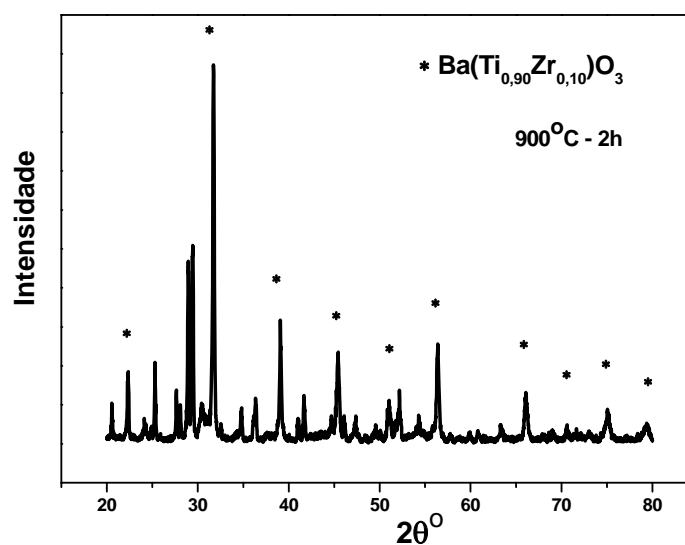
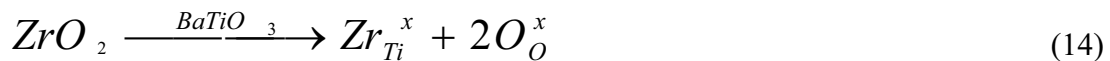


Figura 09 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós (BaCO₃ + TiO₂ + ZrO₂) moída em moinho de bola por 24 h e calcinada 900°C por 2h.

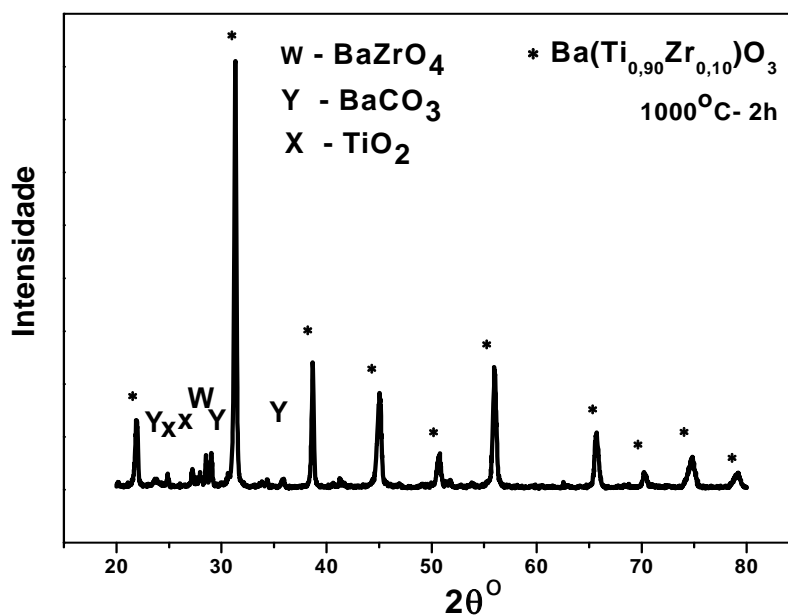


Figura 10 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós (BaCO₃ + TiO₂ + ZrO₂) moída em moinho de bola por 24 h e calcinada a 1000°C por 2h.

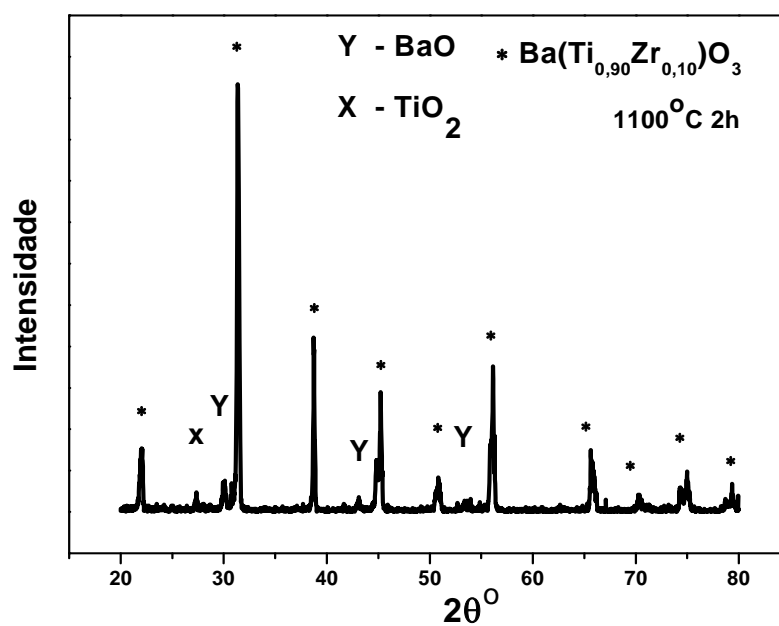


Figura 11 – Difratoograma de raios X obtido para a mistura dos pós (BaCO₃ + TiO₂ + ZrO₂) moída em moinho de bola por 24h e calcinada a 1100°C por 2h.

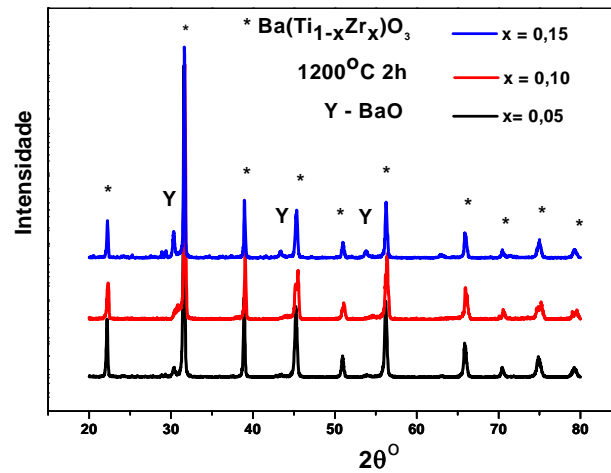


Figura 12 – Difratoformas de raios X obtido para os pós de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com x variando de 0,05; 0,10 e 0,15 calcinados a 1200°C por 2h.

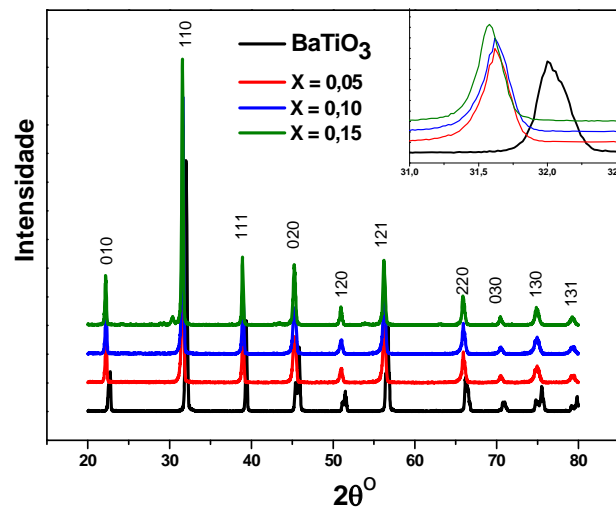


Figura 13 – Difratoformas de raios X obtidos para os pós de BaTiO_3 e $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com x variando de 0,05 a 0,15 calcinados a 1200°C por 4h.

Os espectros Raman a temperatura ambiente para os pós de BZT05, BZT10 e BZT15 calcinados a 1200°C por 4h estão ilustrados na Figura 14. Avaliou-se o efeito da substituição do Ti ($\text{Ti}^{4+} = 0,0745 \text{ nm}$) por Zr ($\text{Zr}^{4+} = 0,086 \text{ nm}$) na rede do sistema. Aumentando-se a concentração de zircônia leva a um acoplamento entre os modos localizados em 84 a 136 cm^{-1} gerando uma banda mais larga. Isto se deve a um modo normal envolvendo átomos de Zr.

Desta forma, considera-se uma indicação de mudança da estrutura ortorrômbica para a romboédrica⁽⁵⁰⁾.

Observa-se também uma sobreposição dos modos localizados na região de 155 a 186 cm^{-1} tornando-se uma banda larga. Isto é o resultado de um efeito anti-ressonante que ocorre em baixo número de onda⁽⁵¹⁻⁵⁴⁾. Um modo assimétrico bem definido em torno de 516cm^{-1} refere-se ao acoplamento dos modos $(A_1)(\text{LO}_3)/E(\text{LO})$ ao modo $A_1(\text{TO}_3)$ ⁽⁰²⁾. O modo encontrado a 720 cm^{-1} deve-se ao acoplamento dos modos $E(\text{TO}_2)$ observado a 305 cm^{-1} com $A_1(\text{LO}_3)$ referente a transição tetragonal-cúbica⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾. Estas observações permitem nos inferir que ocorre desvios nos sítios octaédricos resultando na quebra das regras de seleção do modo Raman.

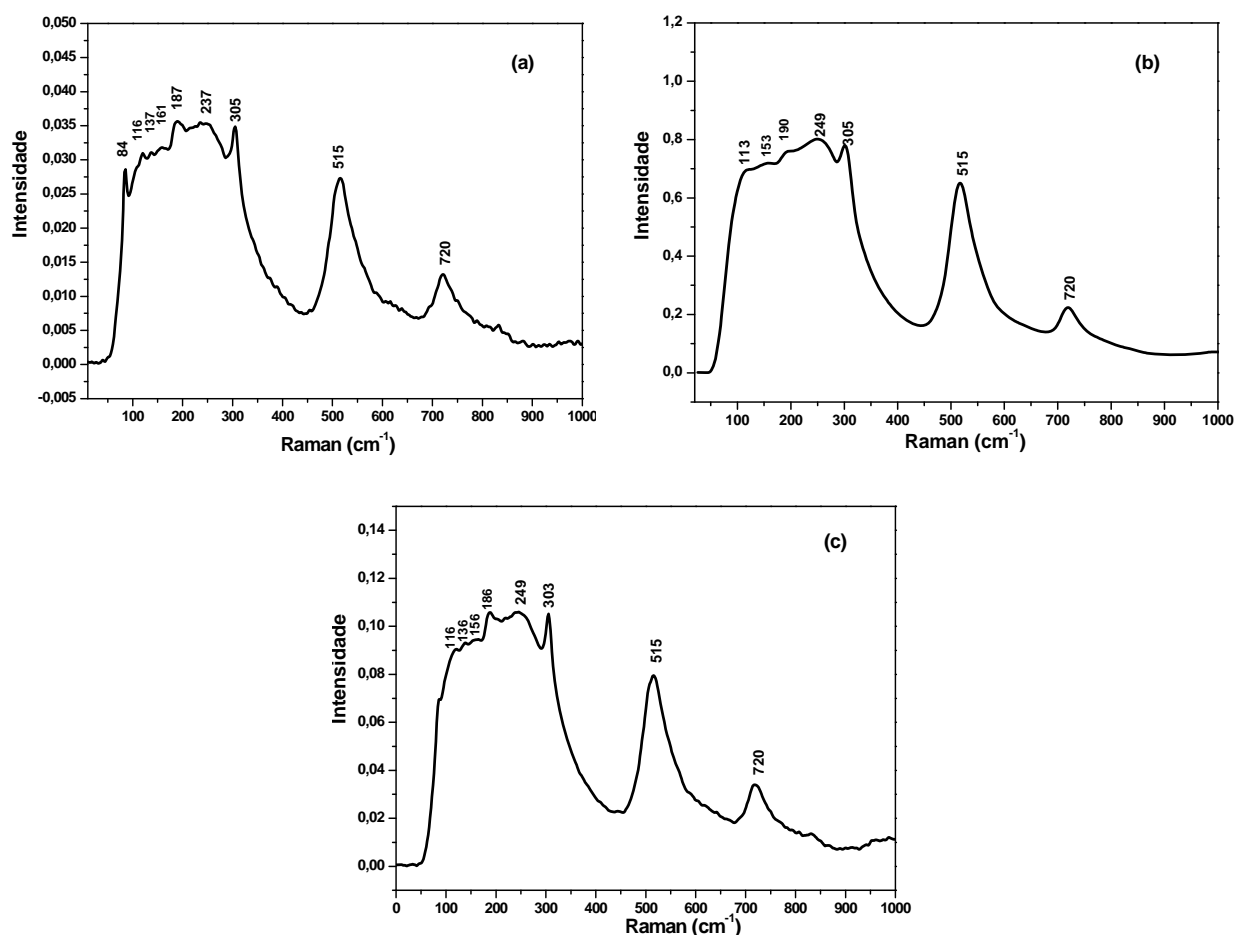


Figura 14 - Espectros Raman dos pós de (a) BZT05, (b) BZT10 e (c) BZT15 moídos em moinho de bola por 24 h e calcinados a 1200°C por 4h

Os pós analisados por BET indicaram que a área superficial diminuiu de 0,92 m²/g para 0,16 m²/g com aumento da concentração de zircônia. Essa redução levou a diminuição dos valores de densidades a verde devido aos aglomerados formados durante a calcinação, conforme observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 15 (a-c).

Tabela 04. Densidade a verde dos pós compactados obtidos por prensagem isostática a 210MPa e Área superficial dos pós calcinados a 1200°C.

Sistemas	Densidade a verde (%)	Área superficial (m ² /g)
BZT05	62,9	0,83
BZT10	62,4	0,27
BZT15	61,5	0,16

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós de BZT calcinados a 1200°C por 4 horas estão ilustradas na Figuras 15. Observa se maior quantidade de aglomerados com o aumento da concentração de zircônia.

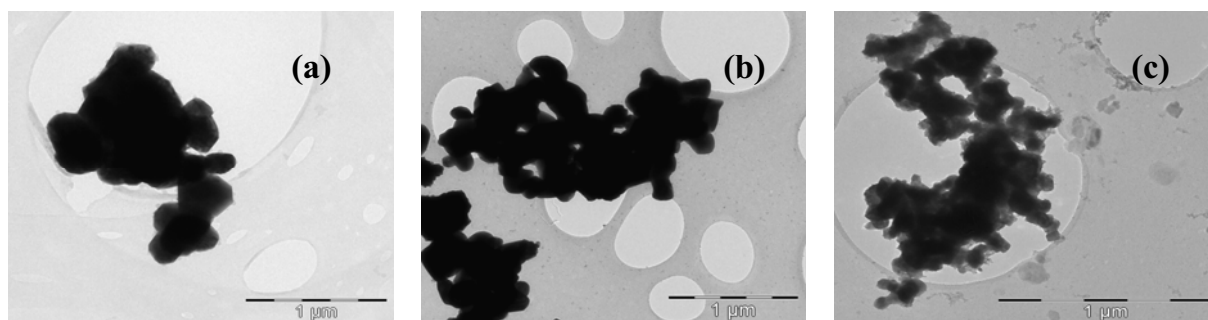


Figura 15 - Micrografias obtidas por MET dos pós de BZT05 (a), BZT10 (b) e BZT15 (c) calcinados a 1200°C por 4h.

As Figuras 16 e 17 ilustram as curvas de retração linear em função da temperatura para os sistemas BZT05, BZT10 e BZT15. O aumento da concentração de zircônia conduz a uma redução da retração linear levando a uma baixa densificação. A curva de taxa de retração linear em função da temperatura para a amostra de BZT15 mostra a presença de dois picos localizados nas temperaturas de 1264°C e 1464°C, Figura 17. A presença destes picos deve-se provavelmente a aglomerados presentes nos pós de partida e/ou associados a partículas com diferentes tamanhos. Durante o processo de sinterização estas partículas rearranjam-se levando a formação de grãos anômalos distribuídos de forma irregular. Para a amostra BZT10 nota-se um pico na região de 1473°C, o qual pode ser explicado pelo rearranjo de partículas.

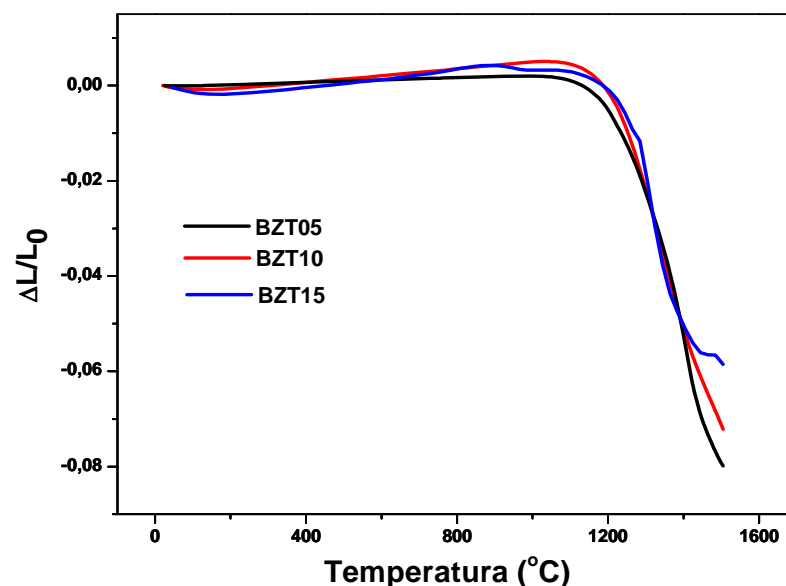


Figura 16 - Gráficos da retração linear em função da temperatura para amostras BZT05, BZT10 e BZT15. Taxa de aquecimento 5°C/min, atmosfera ambiente.

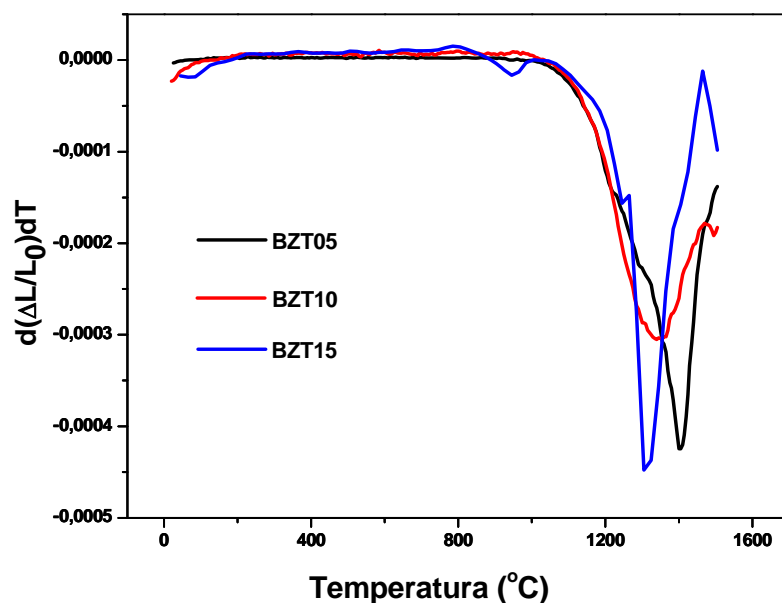


Figura 17 - Gráficos de retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para amostras BZT05, BZT10 e BZT15 Taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera ambiente.

A Tabela 05 ilustra as temperaturas de início de sinterização (T_{is}), temperaturas de máxima taxa de variação linear (T_{max}), e variação linear à 1550°C ($Y_{1500^\circ C}$) para as amostras BZT05, BZT10, BZT15. Com o aumento da concentração de zircônia ocorre uma redução na temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}) e uma menor retração linear indicando menor densificação das amostras.

Tabela 05. Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear à 1550°C $Y_{1500^\circ C}$.

Amostras	T_{is} (°C)	T_{max} (°C)	$Y_{1500^\circ C}$
BZT05	1058	1404	-0,079
BZT10	1041	1347	-0,072
BZT15	1087	1310	-0,058

Segundo a literatura, quanto maior for o empacotamento a verde das partículas maior a densificação quando comparado ao mesmo material com baixa densidade a verde ⁽⁵⁷⁻⁶²⁾. O empacotamento obtido pela prensagem isostática ⁽⁶⁹⁾, pode resultar na aproximação das partículas levando a um maior número de pontos em contatos e conseqüentemente, a uma menor energia de difusão e transporte de massa, levando a uma maior densificação. OKAZAKI⁽⁵⁷⁾ observou que cerâmicas de titanato de bário com densidade a verde em torno de 60% apresentam densidade relativa em torno de 99% após sinterização. A densidade relativa das cerâmicas sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes em relação à densidade teórica do titanato de bário BaTiO₃ (6,02 g/cm³). Nota-se que o processo de densificação é inibido com o aumento da concentração de zircônia. Isto deve-se à desordem estrutural causada pelo Zr⁴⁺ na rede do BT levando a uma cerâmica mais porosa Tabela 06.

Portanto, notar-se que a utilização de prensagem isostática com carga aplicada de 210 MPa por 30s não foi suficiente para a quebra dos aglomerados. A densidade máxima relativa diminui com o aumento da concentração de zircônio. Isto, deve-se a presença de uma maior quantidade de aglomerados que degrada as propriedades ferroelétricas e dielétricas da cerâmica.

Tabela 06. Área superficial dos pós e Densidade dos compactos a verde e relativa.

Sistemas	Área superficial (m²/g)	Densidade a verde (%)	Densidade Relativa (%)
BZT05	0,83	63	95
BZT10	0,27	63	94
BZT15	0,16	62	90

Com o objetivo de verificar a influência da concentração de zircônia na morfologia das cerâmicas, os compactos sinterizados a 1550°C por 4 horas foram lixados, polidos e atacados termicamente (1450°C/30min), e analisados por MEV, Figura 18.

Para WANG e CHO⁽⁶³⁻⁶⁴⁾, a introdução de elementos que promovem a substituição nos sítios A e B da estrutura do titanato de bário pode conduzir a formação de grãos anômalos. De acordo com YAMATO⁽⁶⁵⁾, grãos anômalos em cerâmicas a base de titanato de bário está relacionada a razão $[\text{BaO}]/[\text{TiO}_2]$. Isto ocorre principalmente devido a densidade de defeitos iônicos, que estão relacionados diretamente ao mecanismo de crescimento de grãos. A substituição do Ti^{4+} na rede do BaTiO_3 pelo isovalente Zr^{4+} leva a desordem estrutural gerando uma microestrutura com grãos distribuídos de forma irregular (grãos anômalos). Aumentando-se da concentração de zircônio leva a maior porosidade e crescimento aleatório dos grãos (grãos anômalos). O tamanho médio de grãos foi de 93, 94, 84 pra as cerâmicas BZT05, BZT010 e BZT015 respectivamente, sendo que o crescimento desordenado está associado à relação $[\text{BaO}]/[\text{TiO}_2]$ e a baixa densificação aos aglomerados (Figuras 15).

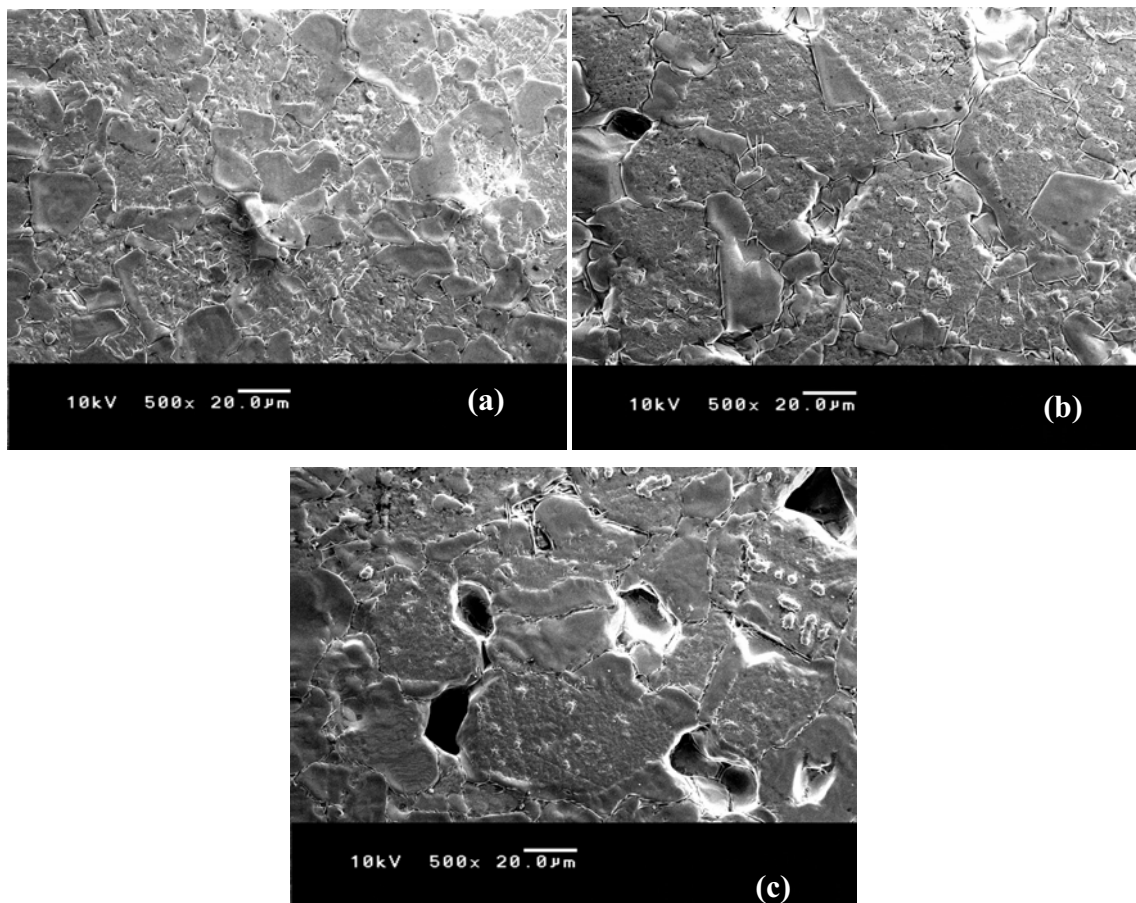
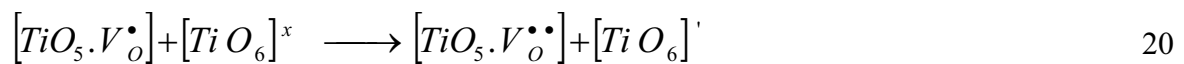
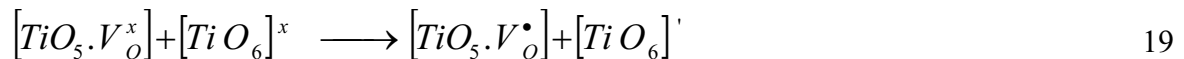
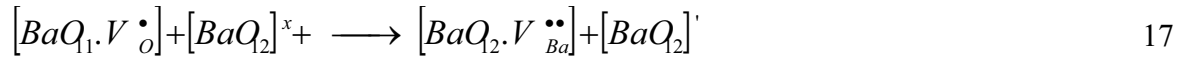
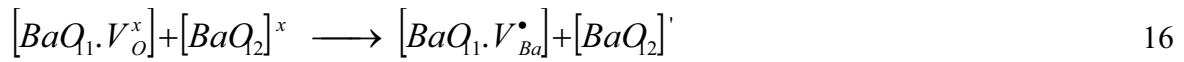


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida e atacada termicamente das cerâmicas BZT05 (a) BZT010 (b) BZT015 (c) sinterizadas a 1550°C por 4h.

A substituição dos cátions Ti^{4+} por Zr^{4+} , preferencialmente durante a calcinação da cerâmica de BZT, resulta em um aumento dos aglomerados que impede a difusão durante a

sinterização inibindo a densificação da cerâmica (Tabela 6). O mecanismo que envolve a presença de vacâncias do oxigênio na rede do BZT pode ser descrito por três conjuntos complexos, representados por $[V_o^x]$, $[V_o^\bullet]$ e $[V_o^{\bullet\bullet}]$,⁽⁶⁶⁾ Os defeitos gerados durante a sinterização podem ser descritos pela notação de Kröger-Vink⁽⁴⁹⁾. Três tipos de mecanismos são propostos para o deslocamento dos íons Ba, Zr e Ti, que pode ser representados para o modificador da rede, segundo as equações 15 a 19.⁽⁶⁶⁾ A presença dos clusters $[BaQ_2]'$ e $[TiO_6]^x$ com $[BaQ_1.V_o^\bullet]$, $[TiO_5.V_o^\bullet]$ e $[ZrO_5.V_o^\bullet]$ e os centros complexos $[TiO_5.V_o^\bullet]/[ZrO_5.V_o^\bullet]$ são estabilizadas pelos defeitos ou por intermédio da compensação das cargas. Conseqüentemente, os centros estão associados com os íons oxigênio e íons bário.

A substituição de Ti^{4+} por Zr^{4+} na rede do BT promove defeitos do tipo $[TiO_5.V_o^\bullet]$ que competem com as espécies $[TiO_6]^x$ melhorando as propriedades dielétricas e ferroelétricas da cerâmica se comparado às espécies $[TiO_5.V_o^\bullet]$.



A Figura 19 ilustra a variação da permissividade dielétrica (ϵ) em função da temperatura para diferentes concentrações de zircônio. A temperatura de Curie e a permissividade dielétrica foram afetadas pela presença de zircônio. Para amostra BZT05, três transições de fase foram identificadas, sendo T_1 referente à fase tetragonal para cúbica, T_2 da fase ortorrômbica para tetragonal e T_3 da fase romboédrica para ortorrômbica. As transições T_2 e T_3 não foram notadas para as amostras BZT10 e BZT15, enquanto que para as composições BZT05 e BZT10 apresentam características de um ferroelétrico normal com

temperatura de Curie (T_C) bem definida. A amostra BZT15 apresenta uma transição de fase difusa (TDF) com temperatura de máxima permissividade $T_{em} = 77^\circ\text{C}$.

Dentre todas as amostras analisadas, o sistema BZT05 apresentou os maiores valores de $T_c = 105^\circ\text{C}$, $\epsilon = 14500$. A temperatura de transição de fase e valores de permissividade desloca-se para menores com o aumento de zircônio.

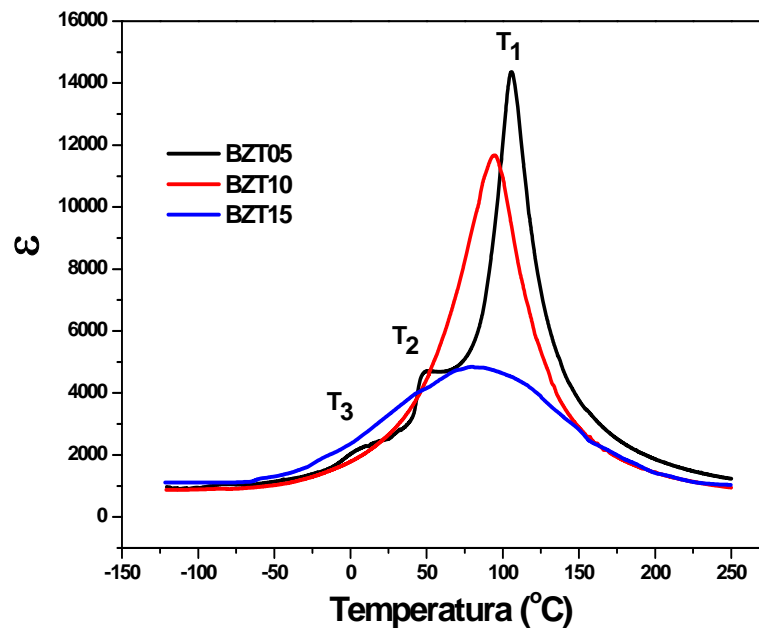


Figura 19 – Curvas de permissividade dielétrica obtidas para as cerâmicas BZT05, BZT10 e BZT15 sinterizadas a 1550°C por 4 h, medidas a 10KHz.

A Figura 20 ilustra a variação da (ϵ) da cerâmica BZT-10 em função da temperatura para frequências de 1 a 100 KHz. As curvas permitem determinar T_c com maior precisão, observando, que a permissividade máxima varia com a frequência para todas amostras analisadas. Este comportamento indica que a relaxação dos domínios não acontece no mesmo tempo de relaxamento. A figura 21 ilustra as curvas de permissividade e perda dielétrica em função da temperatura para a cerâmica BZT10. Observa-se um máximo da perda dielétrica na temperatura de 28°C , sendo que as demais cerâmicas apresentam comportamento similar.

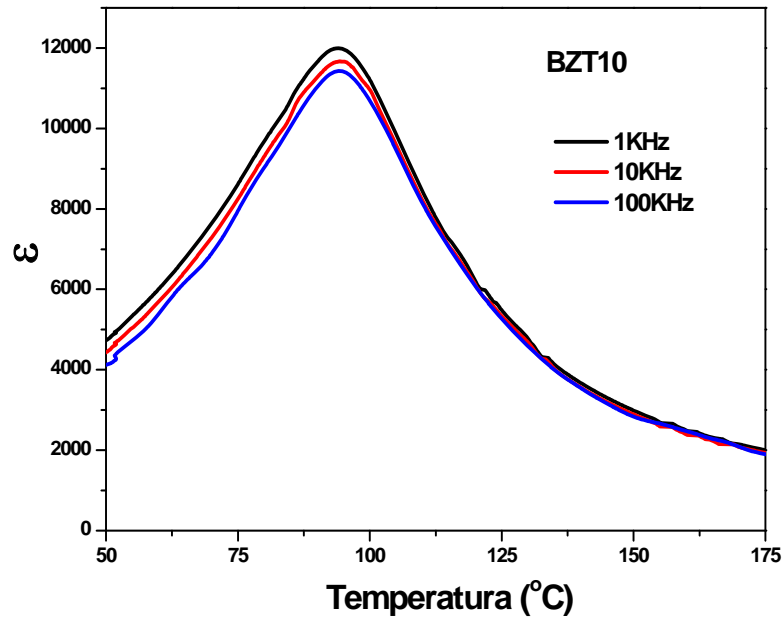


Figura 20 - Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica BZT10 sinterizada a 1550°C por 4 h.

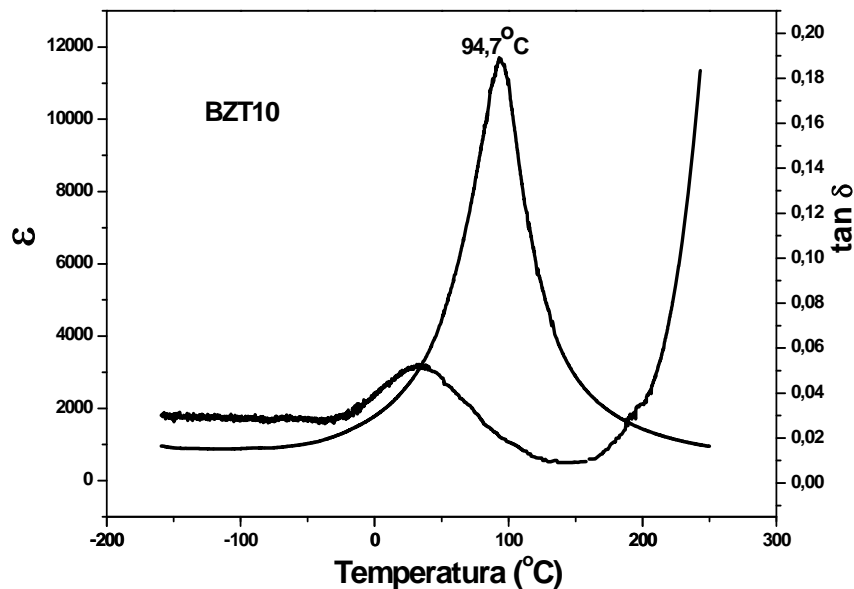


Figura 21 - Curvas de permissividade e perda dielétricas em função da temperatura para a cerâmica BZT10 sinterizadas a 1550°C por 4 h, medidas a 10KHz.

A Figura 22 ilustra as curvas de histerese para as cerâmicas BZT05, BZT10, BZT15 sinterizadas a 1550°C por 4h. As histereses obtidas são saturadas e tem forma regular, típica de materiais ferroelétricos. A curva é livre de “imprint” indicando que a cerâmica apresenta pouca quantidade de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio. A redução na polarização remanescente para o sistema BZT15 esta relacionada com a mudança de estrutura cristalina, de acordo com dados de difração de raios X, Figura 13, ou a baixa densidade Tabela 06. A polarização remanescente e o campo coercitivo variam de 3,7 a 6,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 1,7 a 1,0 kV/cm, respectivamente. Observa-se também que o campo coercitivo (E_c) aumenta com a elevação da concentração de zircônio. Estes resultados sugerem que a redução da densidade e a mudança para um sistema mais simétrico reduzem o campo coercitivo e a polarização remanescente, uma vez que a rede esta menos deformada. Conclui-se, portanto, que as propriedades ferroelétricas e dielétricas da amostra BZT15 são degradadas.

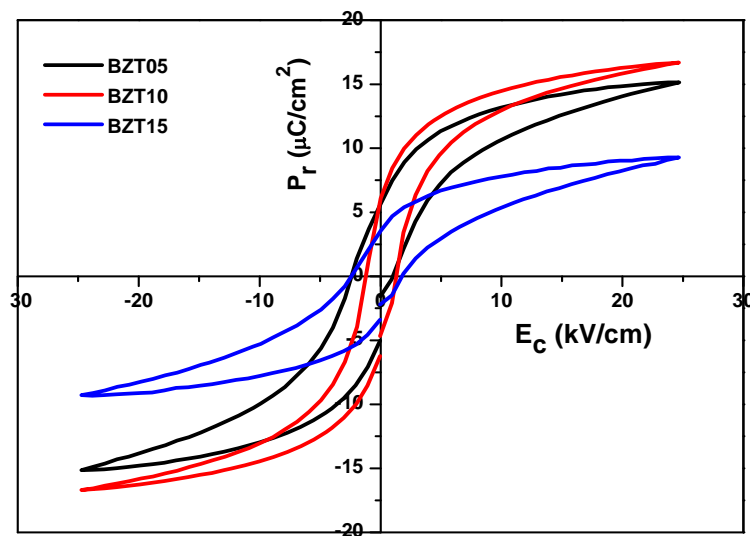


Figura 22 - Curvas de histerese obtidas para cerâmicas BZT05, BZT10 e BZT15 sinterizadas a 1550°C por 4 h, medidas a 10KHz.

Adição de íons Vanádio (V^{5+}) ou íons Tungstênio (W^{6+})

O objetivo de adicionar V^{5+} ou W^{6+} como substituintes na rede BZT10 foi reduzir a temperatura de sinterização ($1550^{\circ}C$) e obter cerâmicas com temperatura de máxima permissividade dielétrica próxima à temperatura de uso em memórias. A cerâmica BZT10 foi à escolhida para ser modificada com os íons V^{5+} ou W^{6+} por apresentar uma única transição de fase ferroelétrica – antiferroeletrica.

 $Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ (BZT10) modificada com íons Vanádio (V^{5+}) ou Tungstênio (W^{6+})

A amostra BZT10 modificada com diferentes concentrações de íons vanádio ou tungstênio foram submetidas a análise dilatométrica, Figuras 23 e 24. A partir desta análise, foi possível identificar a região de máxima retração linear e a taxa de retração linear. A curva dilatométrica da amostra (b) BZT:3V apresenta um pico próximo a temperatura de máxima taxa de densificação. A presença deste pico é mais evidente quando a concentração de íons vanádio aumenta. Este fato deve estar relacionado com a formação de uma segunda fase BaV_2O_6 , nos contornos de grãos, a qual foi observada por MEV, Figura 32 (e) e identificada por DRX, Figura 25.

A temperatura de máxima taxa de retração linear é deslocada com o aumento da concentração de íons vanádio indicando que será possível sinterizar e densificar as amostras de BZT10: xV em menores temperaturas.

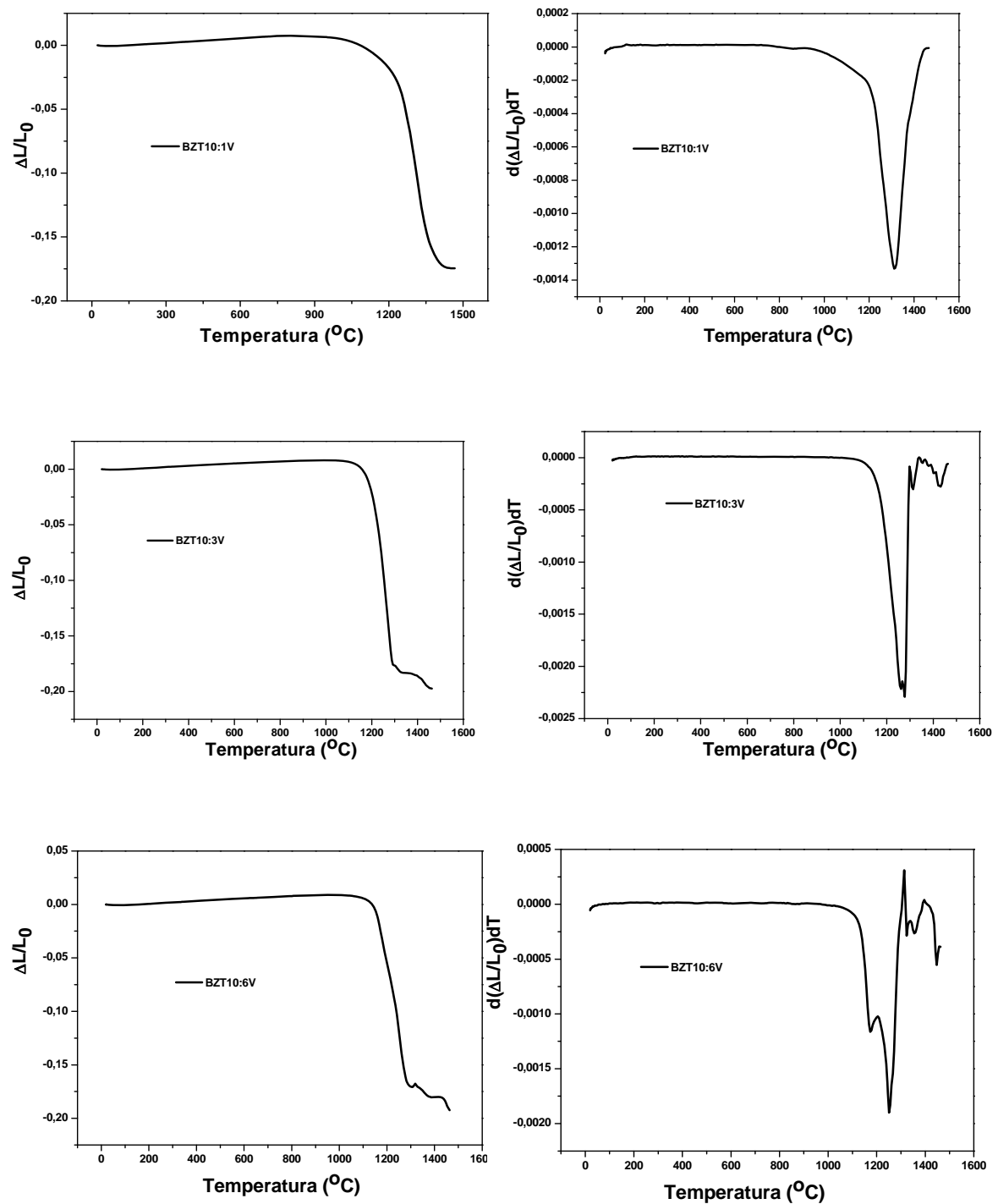


Figura 23 – Gráficos de máxima retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para amostra (a) BZT10:1V, (b) BZT10:3V, (c) BZT10:6V.

Para as amostras modificadas com íons tungstênio observa-se o alongamento dos picos de máxima taxa de retração quando comparada com o sistema BZT10, indicando menor retração. A temperatura de máxima taxa de retração linear é deslocada com o aumento da concentração de íons tungstênio indicando que será possível sinterizar e densificar as amostras de BZT10: xW em menores temperaturas.

Este fato deve estar relacionado com a segregação de uma segunda fase (BaWO_4) nos contornos de grão a qual foi observada por MET e EDS, Figuras 36 e 37. Verificou-se também que o aumento da concentração do modificador não causou mudanças significativas na temperatura de máxima taxa de retração sugerindo que a sinterização pode ser realizada numa mesma temperatura para todas as amostras estudadas.

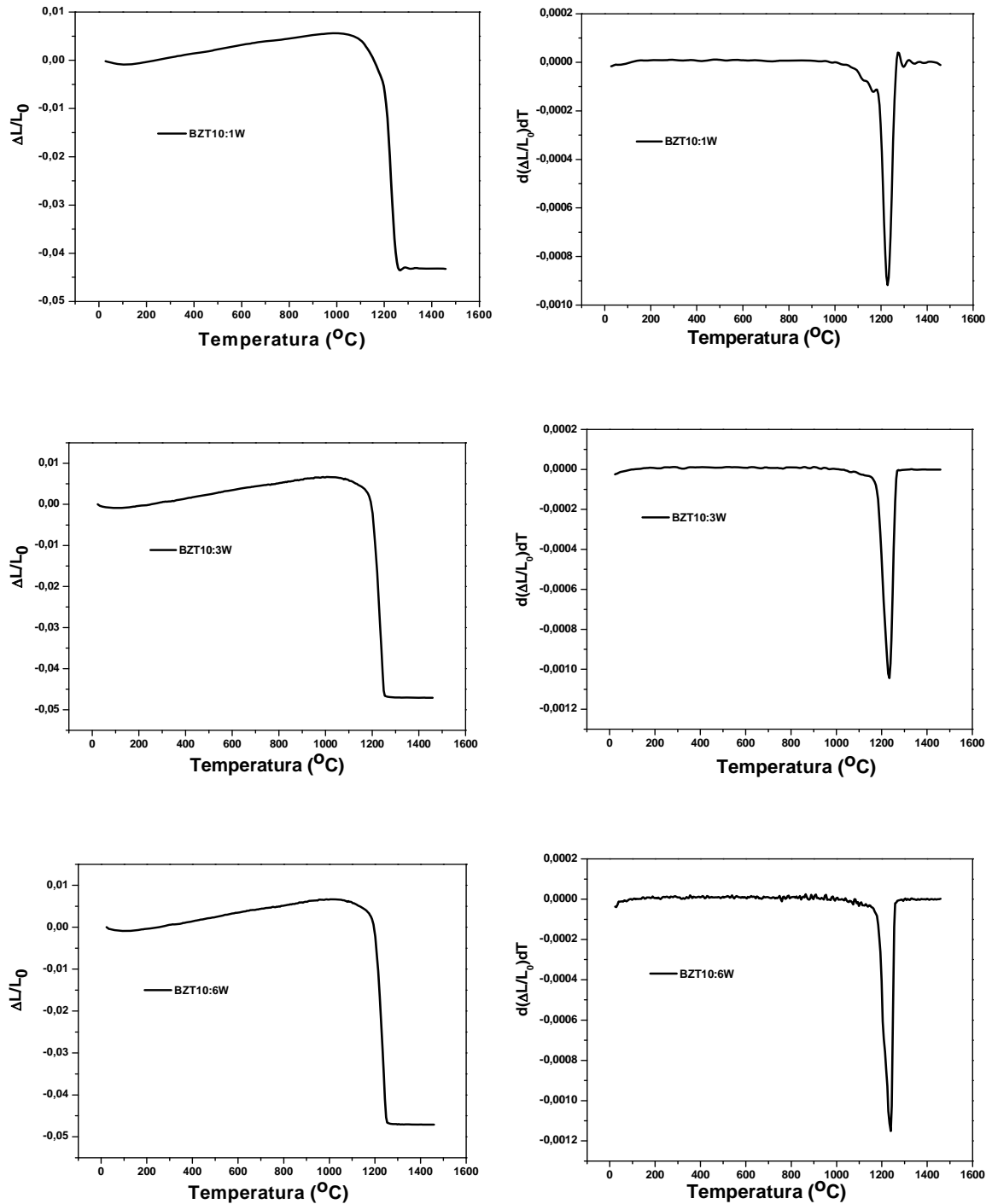


Figura 24 - Gráficos de máxima retração linear e taxa e retração linear em função da temperatura para (a) BZT10:1W, (b) BZT10:3W, (c) BZT10:6W.

Os resultados da Tabela 07 ilustram as temperaturas de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máximas taxas de variação linear (T_{max}), variações lineares a $Y_{1200}^{\circ C}$ e $Y_{1350}^{\circ C}$. As análises foram realizadas para as amostras com íons vanádio ou tungstênio variando de 1 a 6mol%. O aumento da concentração de V^{5+} ou W^{6+} causam um deslocamento da temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}) para menores valores, assim como constata se também uma menor retração linear indicando menor densificação das amostras.

Tabela 07. Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear $Y_{1200}^{\circ C}$ e $Y_{1350}^{\circ C}$

Amostras	T_{is} (°C)	T_{max} (°C)	$Y_{1200}^{\circ C}$	$Y_{1350}^{\circ C}$
BZT10:1V	936	1213	-0,0193	-0,1436
BZT10:2V	1120	1307	-0,0071	-0,1205
BZT10:3V	1088	1283	-0,0239	-0,1827
BZT10:4V	1067	1280	-0,0472	-0,1605
BZT10:6V	1035	1253	-0,0568	-0,1743
BZT10:1W	1000	1227	-0,0068	-0,0430
BZT10:2W	1000	1234	-0,0056	-0,0432
BZT10:3W	1000	1229	-0,0064	-0,0432
BZT10:4W	1000	1220	-0,0132	-0,0382
BZT10:6W	1000	1219	-0,0022	-0,0468

As Figuras 25 e 26 ilustram os difratogramas de raios X para as amostras modificadas com íons vanádio e tungstênio e sinterizadas a $1350^{\circ C}$ e $1200^{\circ C}$ por 4 horas, respectivamente. A partir da concentração de 3mol%, a substituição de Ti ou Zr por íons vanádio ou tungstênio, no sítio B da perovskita BZT10, levou a formação de uma segunda

fase BaV_2O_6 ou $BaWO_4$. Para concentrações menores não foi observada a formação de fase secundária, indicando que o modificador foi incorporado totalmente na rede do BZT10 formando uma solução sólida contínua (equações 21 a 24) que pode ser descrita usando a notação de Kröger-Vink⁽⁴⁹⁾.

Outro fator a ser considerado e que quando sinterizadas em temperatura superior a 1200°C (Figura 27), observa se a presença de uma segunda fase, tungstato de bário ($BaWO_4$), desta forma foi estabelecido que as temperaturas de sinterização mais apropriadas para obter cerâmicas monofásicas modificadas com íons vanádio ou tungstênio são 1350°C e 1200°C , respectivamente.



ou



ou

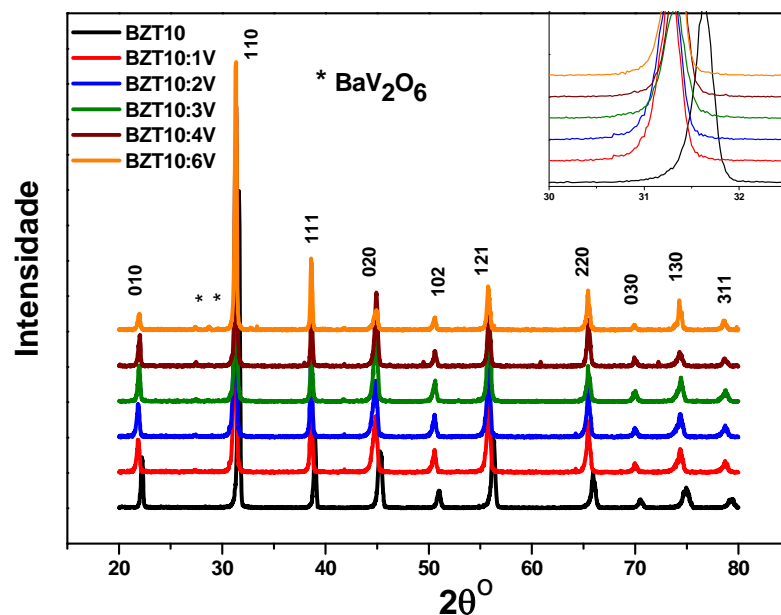


Figura 25 – Difratogramas de raios X obtidos para cerâmicas de BZT10 pura e modificada com íons vanádio sinterizadas a 1350°C por 4h.

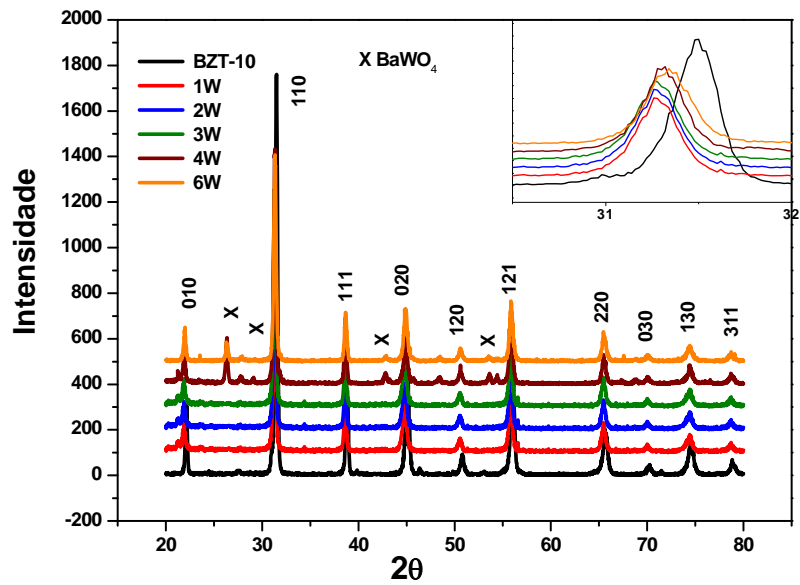


Figura 26 – Difratomogramas de raios X obtidos para as cerâmicas de BZT10 e modificada com íons tungstênio sinterizada 1200°C por 4h.

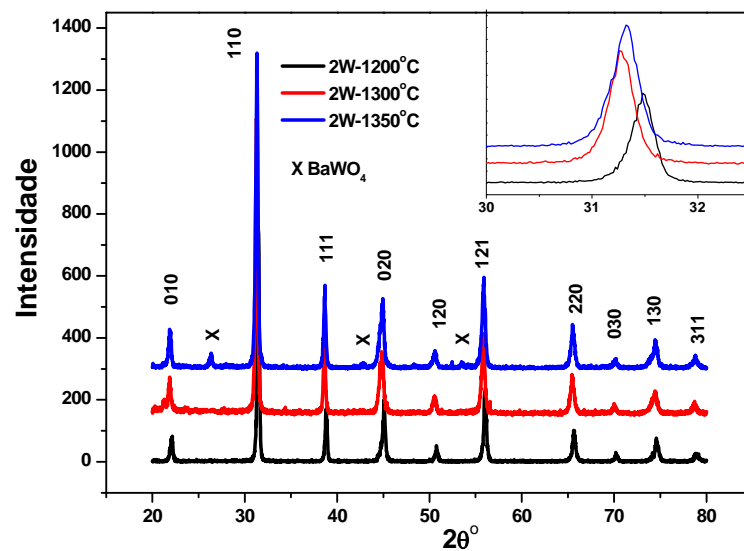


Figura 27 – Difratomogramas de raios X obtidos para a cerâmica BZT10:2W sinterizada a temperatura de 1200°C, 1300°C e 1350°C por 4h.

O grau de ordem/desordem da estrutura atômica foi avaliado por espectroscopia Raman para os pós de BZT10 modificados com íons vanádio e tungstênio. A evolução dos espectros de Raman obtidos a temperatura ambiente para as cerâmicas modificadas (Figura 28 e 29) ilustram os modos longitudinal (LO) e transversal (TO). Estes modos estão associados às forças eletrostáticas e iônicas da estrutura devido aos íons Ba^{2+} no $BaTiO_3$ ^(52,67). Para amostra BZT10, os íons Ba^{2+} são representados pelos modos $A_1(TO_1)$ e $A_1(TO_2)$ localizados em torno de 193 e 517 cm^{-1} . Estes representam um efeito anti-ressonante⁽⁶¹⁾. Os modos encontrados a 305 cm^{-1} e 720 cm^{-1} referem-se à transição tetragonal-cúbica⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾ Figura 14. A incorporação dos íons vanádio ou tungstênio na rede do BZT10 foi identificada por uma linha em 915/930 cm^{-1} ^(68,69). A substituição no sítio B da perovskita BZT10 por íons vanádio reduz a distorção dos sítios octaédricos diminuindo a intensidade relativa das bandas e levando a uma maior simetria. Porém, a incorporação do tungstênio na rede do BZT10 promoveu maior vibração da rede aumentando a desordem do sistema.

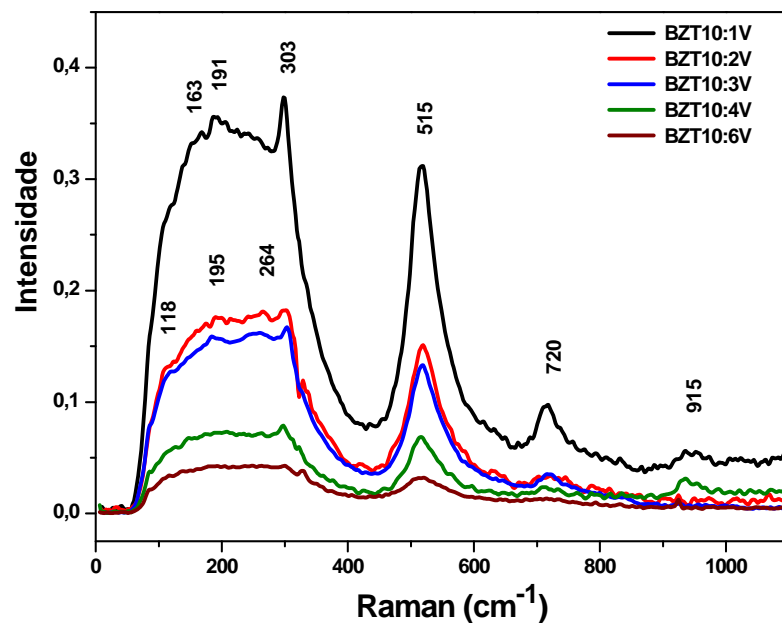


Figura 28 - Espectros de Raman dos pós de BZT10 modificados com íons vanádio e sinterizados a 1350°C por 4 h.

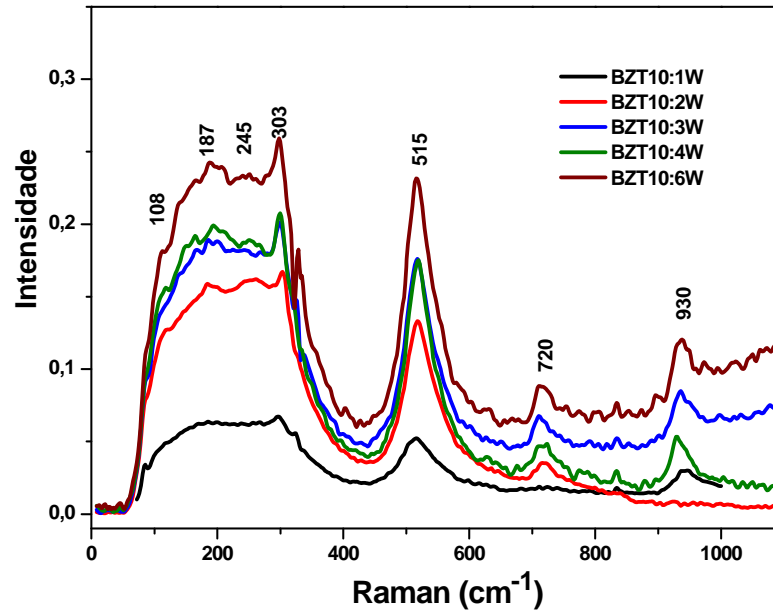


Figura 29 – Espectros de Raman dos pós de BZT10 modificado com íons tungstênio sinterizados a 1200°C por 4 h.

As densidades a verde das amostras BZT10 modificadas com íons vanádio ou tungstênio foram determinada pelo método geométrico (Tabela 08). O método de Arquimedes foi o empregado para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas, em relação à densidade teórica do BZT10 ($6,03 \text{ g/cm}^3$).

Os íons vanádio ou tungstênio usados como modificadores melhoraram a densificação das amostras até a concentração de 2mol %. Para concentrações superiores a 3mol % a densificação diminuiu, isto deve estar relacionado com a formação de uma fase líquida (BaV_2O_6) ou uma fase precipitada de (BaWO_4), nos contornos de grãos, conforme observado por MEV Figura 32 (e) e (f), MET e EDX Figuras 36 e 37, DRX Figura 27. A formação da fase secundária (BaWO_4) também inibiu o crescimento dos grãos, diminuindo as propriedades dielétricas ferroelétricas das cerâmicas BZTW.

Tabela 08. Variação da densidade relativa a verde dos compactos sinterizados em função da concentração de vanádio e da temperatura de sinterização.

Sistemas	Densidade a verde (%)	Densidade Relativa (%)		
BZT-10	63,0	94,0 ^(*)		
BZT-10:1V	58,0	94,0 ^(**)	94,0 ^(***)	93,0 ^(****)
BZT-10:2V	58,0	96,0 ^(**)	95,0 ^(***)	94,0 ^(****)
BZT-10:3V	58,0	94,0 ^(**)	92,0 ^(***)	91,0 ^(****)
BZT-10:4V	58,0	91,0 ^(**)	90,0 ^(***)	90,0 ^(****)
BZT-10:6V	57,0	89,0 ^(**)	87,0 ^(***)	85,0 ^(****)
BZT10:1W	55	84 ^(**)	83 ^(***)	83 ^(****)
BZT10:2W	55	96 ^(**)	96 ^(***)	95 ^(****)
BZT10:3W	55	95 ^(**)	95 ^(***)	95 ^(****)
BZT10:4W	54	95 ^(**)	95 ^(***)	94 ^(****)
BZT10:6W	54	93 ^(**)	93 ^(***)	94 ^(****)

* sinterizada a 1550°C/4h

*** sinterizada a 1300°C/4h

** sinterizada a 1350°C/4h

**** sinterizada a 1200°C/4h

A Figura 30 ilustra a variação da densidade em função da concentração de íons vanádio para as várias temperaturas de sinterização. Observa-se que independente da temperatura de sinterização a adição de 2mol% de íons vanádio promoveu maior densificação. Avaliando o efeito da concentração de tungstênio na densificação, Figura 31, observa-se o crescimento dos valores até a concentração de 2mol%. Para maiores concentrações a densidade diminui devido à formação da fase (BaWO₄) nos contornos de grãos, conforme observado por MET Figura 35 e DRX Figura 27.

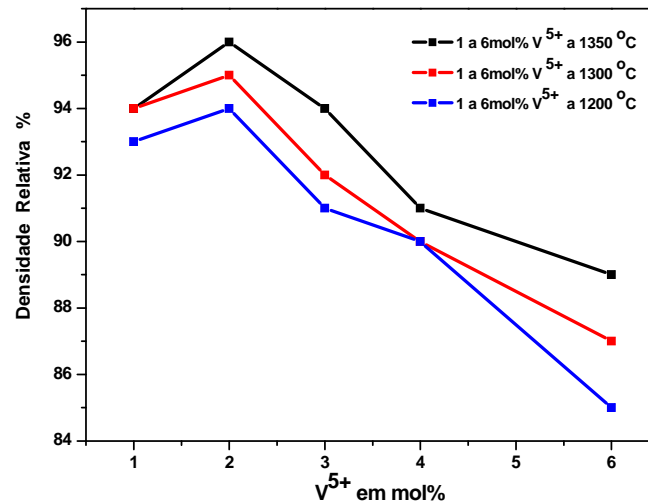


Figura 30 - Curvas da variação da densidade em função da concentração de íons vanádio e da temperatura de sinterização.

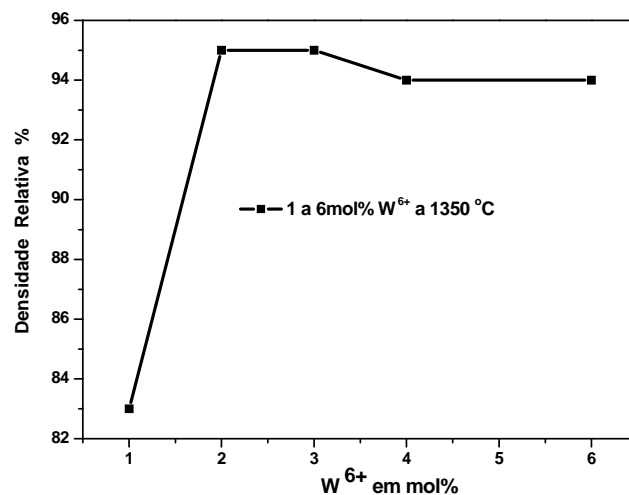


Figura 31 – Curvas da variação da densidade em função da concentração e da temperatura de sinterização.

Nas micrografias por MEV e MFA, Figuras 32 (a-f) e 33 (a-d), das superfícies polidas das cerâmicas de BZT10 modificadas com íons vanádio e tungstênio, sinterizadas a 1350°C e 1200°C por 4h, indicam que a densificação foi afetada positivamente até a concentração de 2mol % de íons vanádio ou tungstênio. Em contrapartida, para maiores concentrações de vanádio ou tungstênio houve a formação de fases secundárias (BaV_2O_6) ou (BaWO_4) nos contornos de grãos que reduziram as densidades devido à inibição do crescimento de grãos.

A presença de grãos arredondados indica que a adição de íons vanádio ou tungstênio inibem a formação de grãos irregulares, se comparada com as amostras livres do modificador, isto se deve a formação das fases (BaV_2O_6) ou (BaWO_4) nos contornos de grãos.

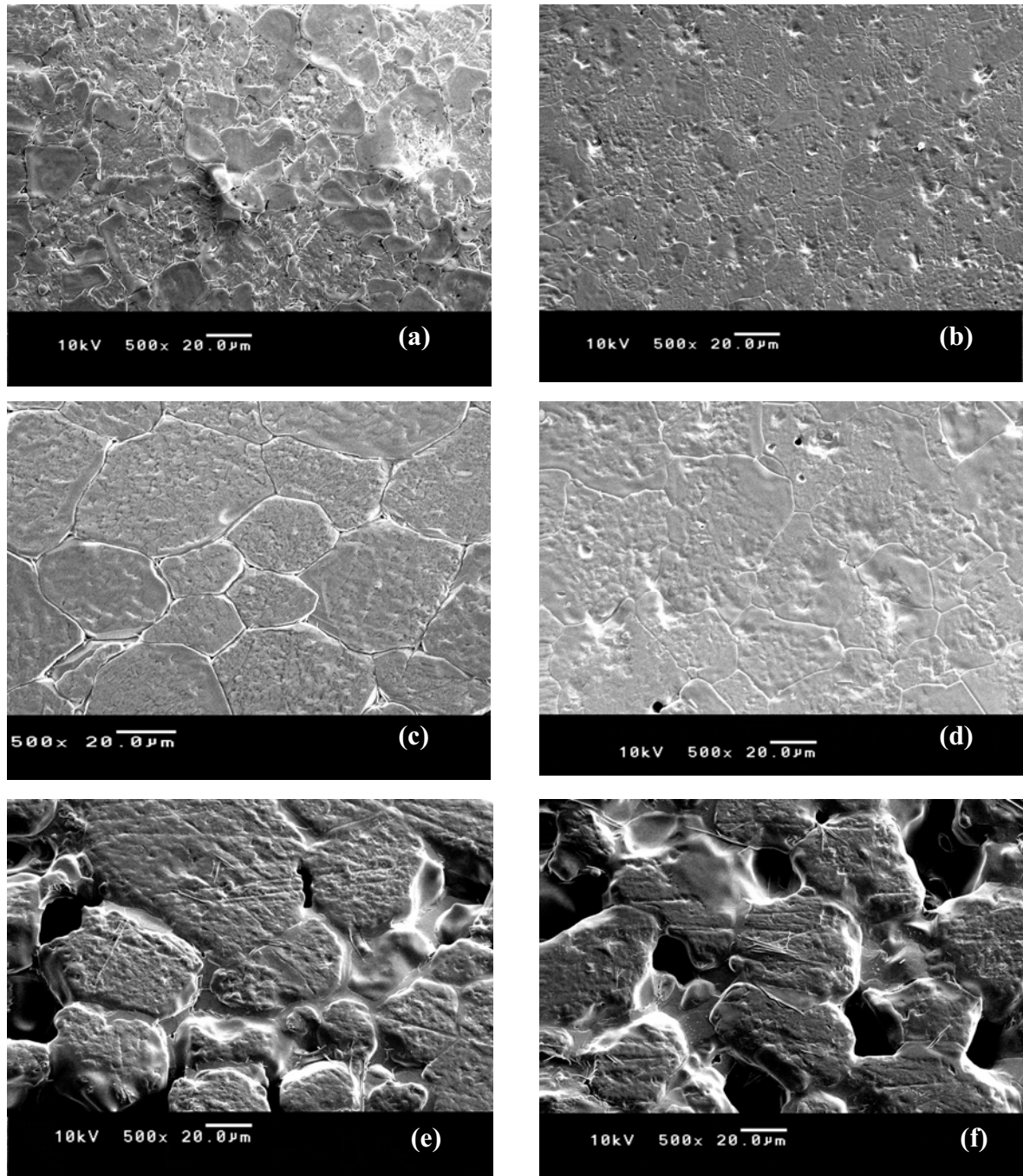


Figura 32 – Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície polida da cerâmica (a) BZT10, e modificada com íons vanádio (b) BZT10:1V, (c) BZT10:2V, (d) BZT10:3V, (e) BZT10:4V, (f) BZT10:6V.

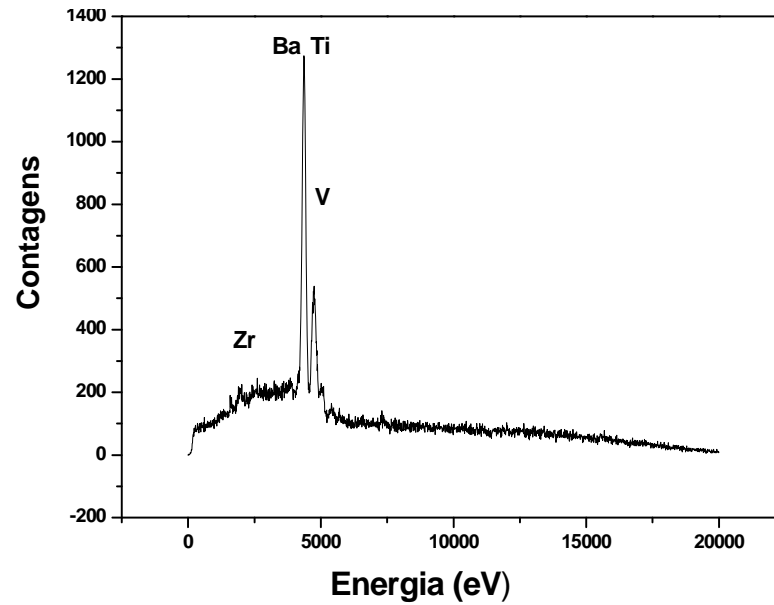


Figura 33 - Espectros de EDS da cerâmica BZT10:6V sinterizadas a 1350°C por 4 h.

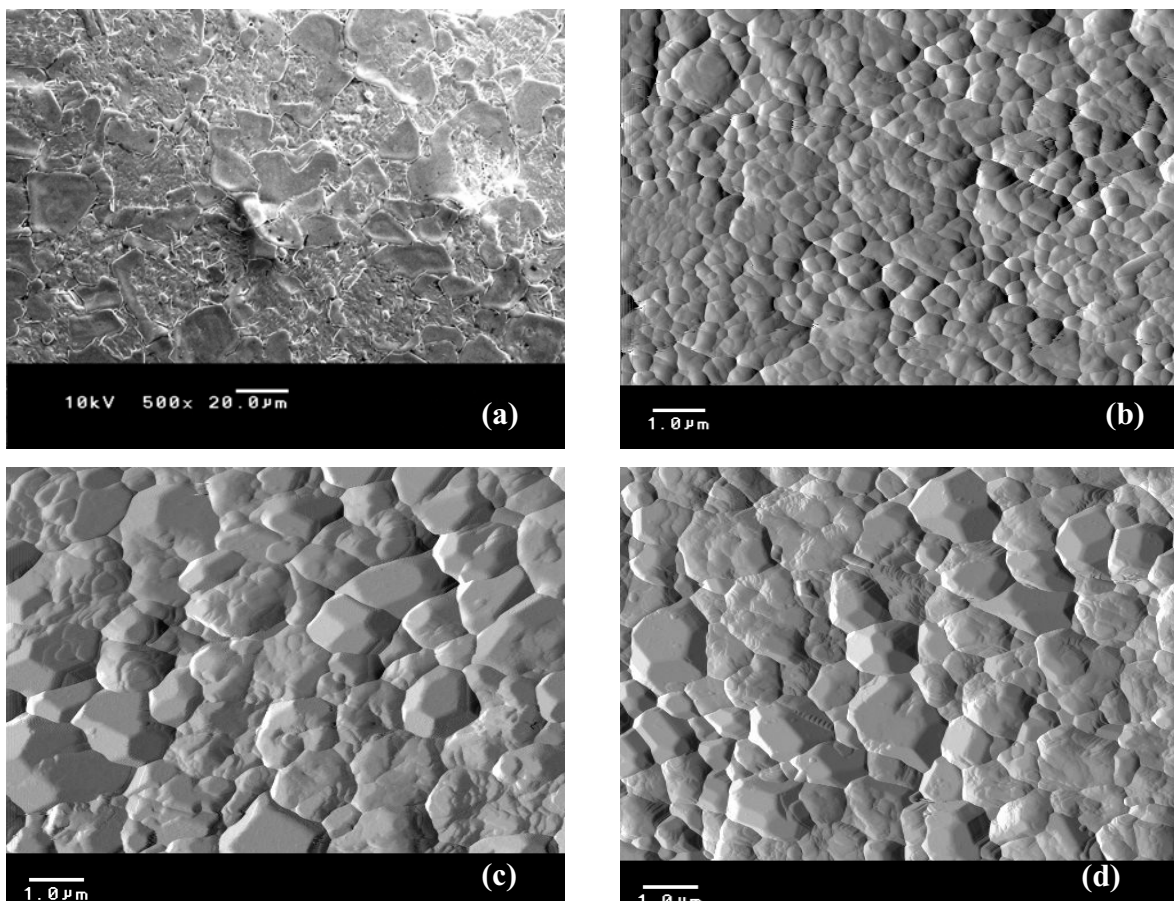


Figura 34 – Fotomicrografias da superfície polida das cerâmicas (a) BZT10 obtidas por MEV e BZT10 modificada com íons tungstênio por MFA (b) BZT10:1W, (c) BZT10:2W, (d) BZT10:3W.

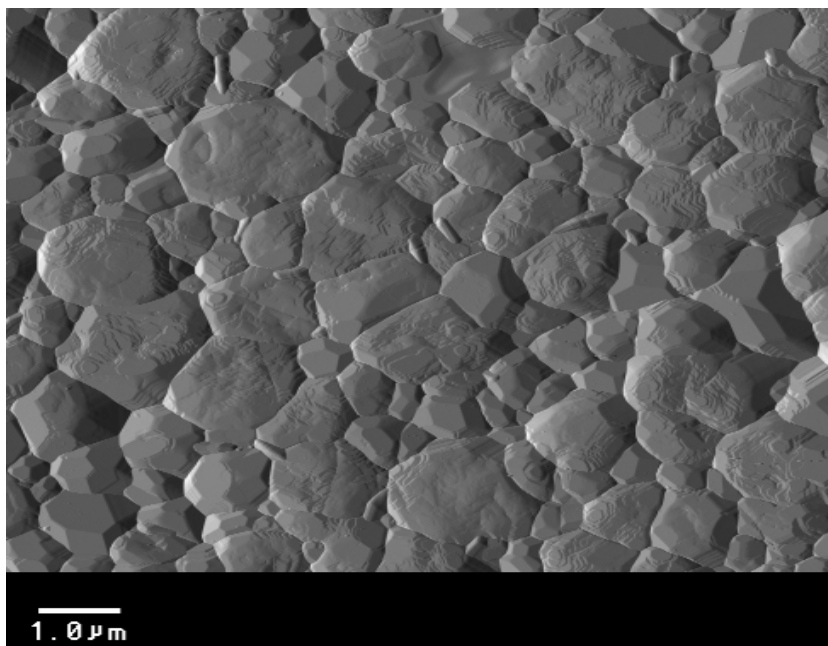


Figura 35 – Fotomicrografia obtida por MFA da superfície polida da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizada a 1350 °C por 4 h.

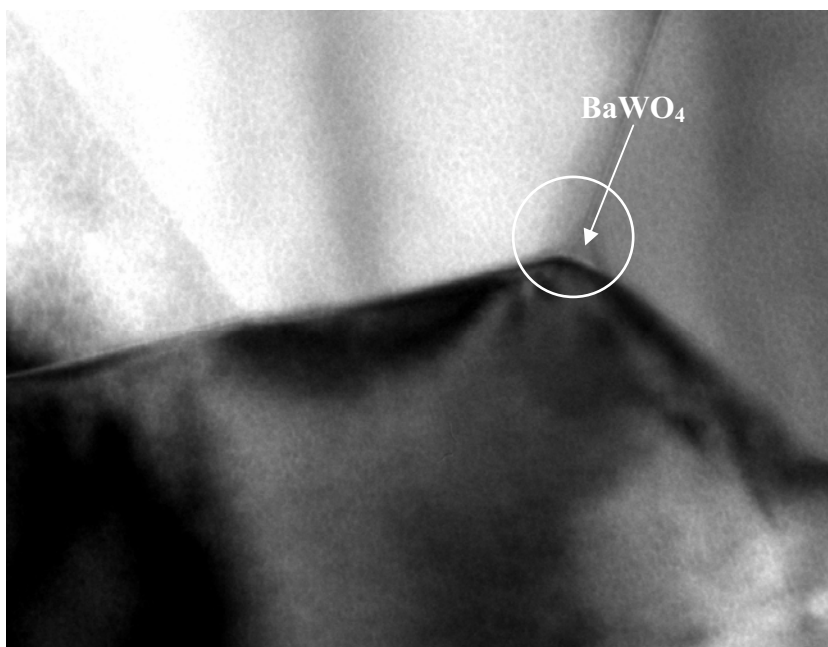


Figura 36 – Fotomicrografia obtida por MET da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio e sinterizada a 1200 °C por 4 h.

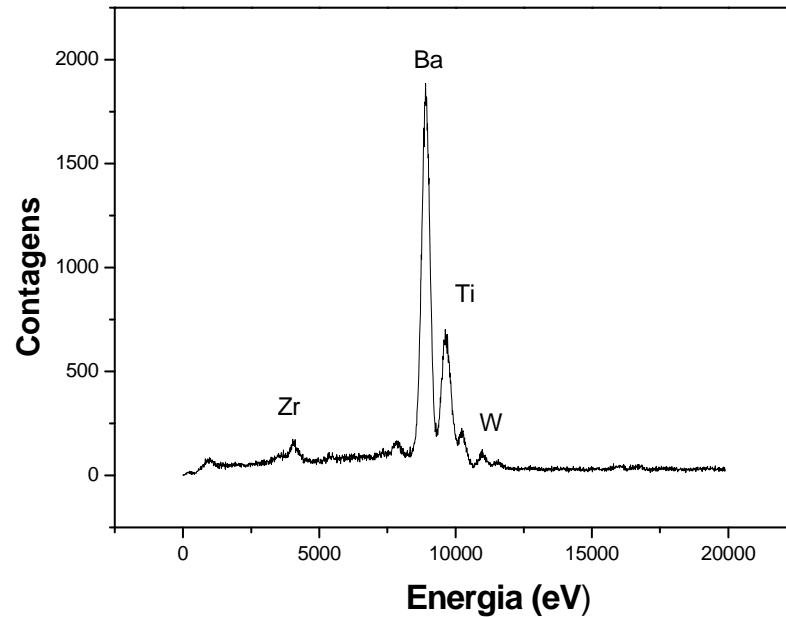


Figura 37 – Espectro de EDS da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizadas a 1200°C por 4h.

A partir dos resultados de análise dilatométrica, difração de raios X, densidade relativa, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão é possível dizer que a cerâmica BZT10 modificada com concentrações superiores a 2mol% de vanádio ou tungstênio apresenta segunda fase (BaV_2O_6) ou ($BaWO_4$). Portanto, apenas as amostras modificadas com concentração até 3 mol% de íons V^{5+} ou W^{6+} serão caracterizadas quanto às propriedades dielétricas e ferroelétricas.

Visando avaliar as propriedades elétricas das cerâmicas modificadas com vanádio ou tungstênio utilizou-se espectroscopia de ressonância paramagnética EPR, Figura 59. Considerando a substituição de Ti^{4+} ou Zr^{4+} por V^{5+} na rede perovskita do BZT10 gera defeitos de carga $[V O_6]^{\bullet}$ que estão associados com vacâncias de bário formando um cluster do tipo $[V_{Ba}'' O_{12}]$. Desta forma, os compostos como um todo ou a parte iônica dos mesmos é estabilizado por vacâncias, ou cargas geradas por outros defeitos levando a um sistema neutro. Propõe-se que a compensação da carga da partícula ocorra em um local próximo a estrutura complexa do bário (vizinho) ao $[Ba O_{12}]$. As interações decorrentes são resultantes de forças columbianas de acordo com o cálculo do primeiro-princípio⁽⁶⁶⁾.

Analogamente, pode-se descrever que para o BZT10:V ocorre um equilíbrio entre os cluster “livre” $[V O_6]^{\bullet}$ e os centros $[V O_6]^{\bullet} + [V_{Ba}'' O_{12}]$. Assim, considera-se que os clusters

livres $[V O_6]^\bullet$ são responsáveis pela mobilidade iônica e os dipolos complexos $[V O_6]^\bullet + [V_{Ba}'' O_{12}]$ são responsáveis pelos defeitos. Ambos defeitos, influenciam diretamente nos valores de temperatura de Curie e as propriedades dielétricas das cerâmicas ⁽⁶⁸⁾.

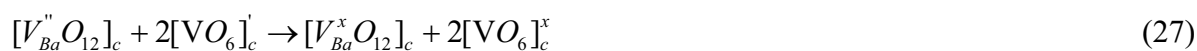
Considerando que os íons vanádio substituem preferencialmente os átomos de titânio, um aumento em sua concentração leva a formação de vacâncias de oxigênio que afeta o processo de densificação. Quando a espécie $[V O_6]^\bullet$ esta em maior concentração que a espécie $[V_{Ba}'' O_{12}]$, e a razão $[V O_6]^\bullet / [V_{Ba}'' O_{12}]$ é maior que 1, a cerâmica torna-se condutiva levando a diminuição das propriedades dielétricas e ferroelétricas. As reações de defeitos correspondentes podem ser descritas usando a notação de Kröger-Vink ⁽⁴⁹⁾ equações 25 a 31 ⁽⁶⁸⁻⁶⁹⁾:

Os prováveis defeitos podem ser descritos pelas equações 32 a 37⁽⁶⁹⁾. Considerando que o substituinte tenha valência +6 majoritária, conforme observado por análise de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR), Figura 59. Portanto, neste caso específico os defeitos serão tratados para W^{+6} . A substituição do titânio por tungstênio na rede da perovskita BZT10, gera espécies $[WO_6]c^{**}$ ou $[V_{Ba}'' O_{12}]_c$ que competem com as espécies $[V_{Ba}^x O_{12}]_c$ ou $[WO_6]c^x$ de forma que a razão $[WO_6]c^x / [WO_6]c^{**}$ ou $[V_{Ba}'' O_{12}]_c / [V_{Ba}^x O_{12}]_c$ seja menor que 1. Assim sendo, as espécies $[WO_6]c^{**}$ ou $[WO_6]c^x$ superam $[V_{Ba}^x O_{12}]_c$ ou $[WO_6]c^x$. A elevada concentração de $[V_o^\bullet]$ que adsorve O_2 conduz a formação da espécie $[W_{Ti} O_6]^{**} O_2'$, que cria vacâncias do oxigênio dentro dos clusters $[TiO_6]$ ou $[ZrO_6]$. Estas estruturas são em sua grande maioria consideradas como vacâncias complexas⁽⁸⁴⁾.

As vacâncias de oxigênio geradas pelo íon aceitador interagem com os dipolos dentro de um domínio dificultando sua reorientação, e levando a um aumento da condutividade que modificam as propriedades da cerâmica.



Sendo M=Zr ou Ti c=complexos;



Despolarização do cluster $[TiO_6]^x$



As curvas de permissividades (ϵ) para as diferentes concentrações de íons vanádio e tungstênio em função da temperatura caracterizadas a 10 KHz, estão ilustradas nas Figuras 38 e 39. A permissividade dielétrica aumenta até a concentração de 2 mol% de íons vanádio. Acima desta concentração, a permissividade diminuiu devido a formação da fase (BaV_2O_6) ou pelos defeitos descritos nas equações de 25 a 31. Uma variação da temperatura de Curie (T_c) de 100,6 até 92,6°C deve-se as flutuações causadas pela difusão dos íons vanádio na rede do BZT10. Dentre as concentrações estudadas a cerâmica BZT10:2V apresentou a maior permissividade dielétrica com $\epsilon = 15156$. Acima desta concentração, ocorre um decréscimo da permissividade dielétrica para um valor de $\epsilon = 12579$.

Observa-se um decréscimo dos valores de (ϵ) em função da concentração de íons tungstênio, indicando que acima de 2mol% ocorre a formação de uma segunda fase de tungstato de bário ($BaWO_4$) nos contornos de grãos (Figura 39). A temperatura de máxima transição de fase é de aproximadamente 66°C com $\epsilon = 6421$. A redução na temperatura de transição de fase deve-se a incorporação dos íons tungstênio que alteram parâmetros como polaridade e estabilidade da cela unitária da cerâmica BZT10.

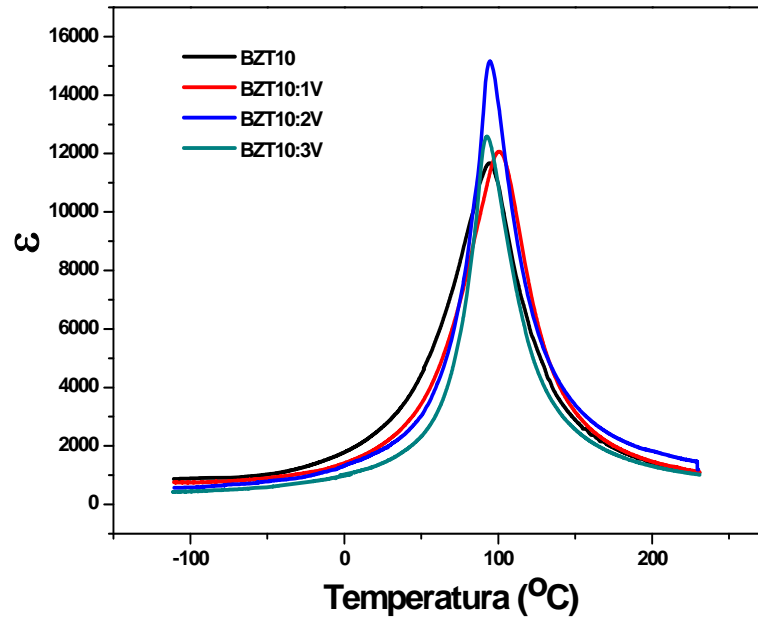


Figura 38 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas para cerâmica de BZT10 modificadas com íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h:

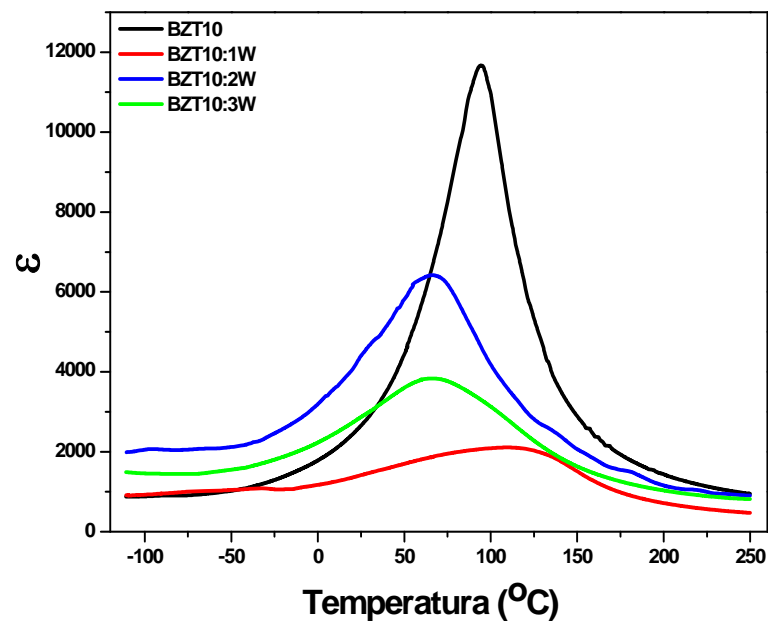


Figura 39 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas da cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h.

As perdas dielétricas a 10Khz , para amostras sinterizadas a 1350 °C e 1200°C por 4 horas estão ilustradas nas Figuras 40 e 41, para as diferentes concentrações de íons vanádio e tungstênio. Observa-se que a curva, para amostra modificada com 1mol % de íons vanádio

apresenta a maior perda enquanto para 2 e 3 % observa se que as perdas decrescem com o aumento da concentração do modificador vanádio. Para as amostras dopadas com tungstênio

A menor perda ocorre para concentração de 1%, enquanto para 2 e 3 % as perdas são maiores que a 1% mas menor que a pura.

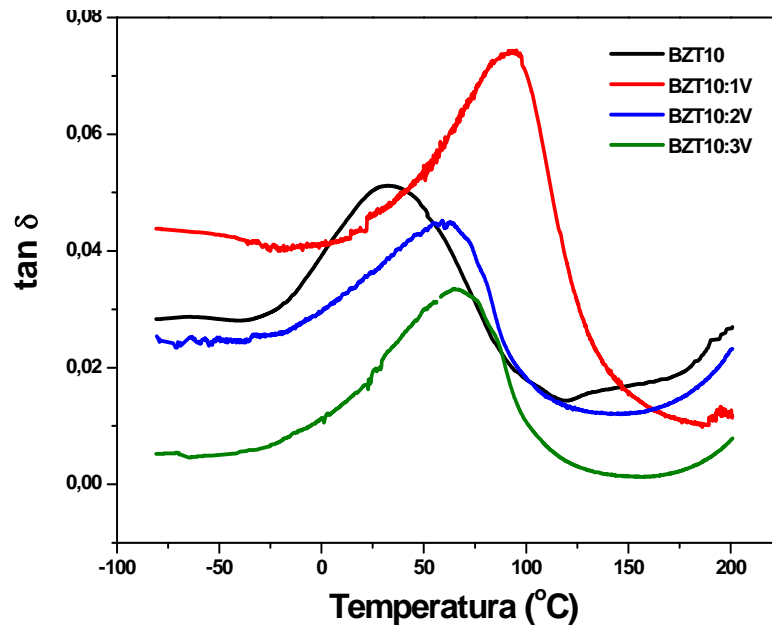


Figura 40 - Curvas de perdas dielétrica em função da temperatura medidas a 10KHz para a cerâmica BZT10 modificada com íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h.

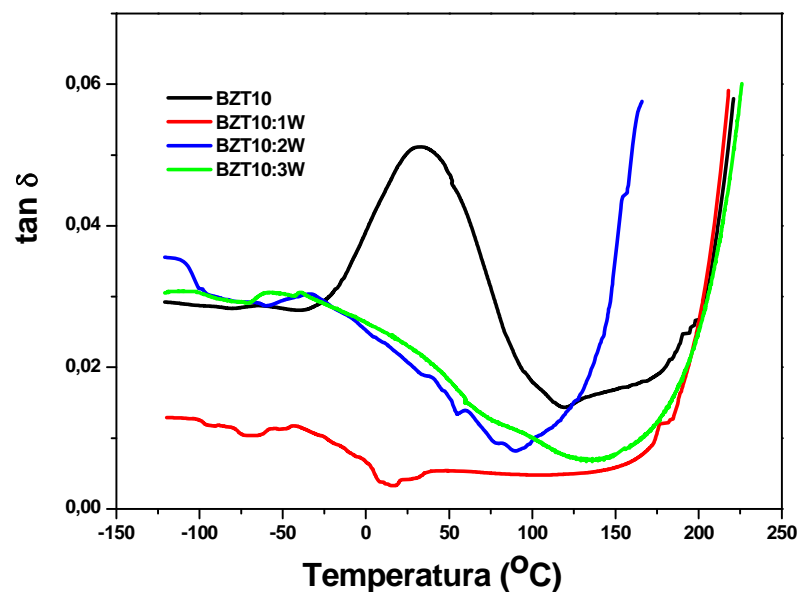


Figura 41 - Curvas de perdas dielétrica em função da temperatura medidas a 10KHz para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h.

A parte real das curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura, medidas em diferentes frequências, para as cerâmicas modificadas com íons vanádio e tungstênio estão ilustradas nas Figuras 42 e 43.

Na parte real ocorre dispersões dielétricas a temperaturas inferiores àquelas nas quais as curvas de ϵ versus T assumem seu máximo valor (T_{em}). Ainda dentro da região de dispersão os valores de ϵ diminuem enquanto os valores de T aumentam com o aumento da frequência medida. Este comportamento indica que apesar da característica relaxora, o aumento da concentração de íons vanádio diminui a difusividade (TFD). Para as cerâmicas modificadas com íons tungstênio um deslocamento da máxima permissividade em função da frequência é observado indicando um maior caráter relaxor. Observa-se também que as curvas de permissividade são mais difusas, característica esta mais evidente com o aumento da concentração do modificador.

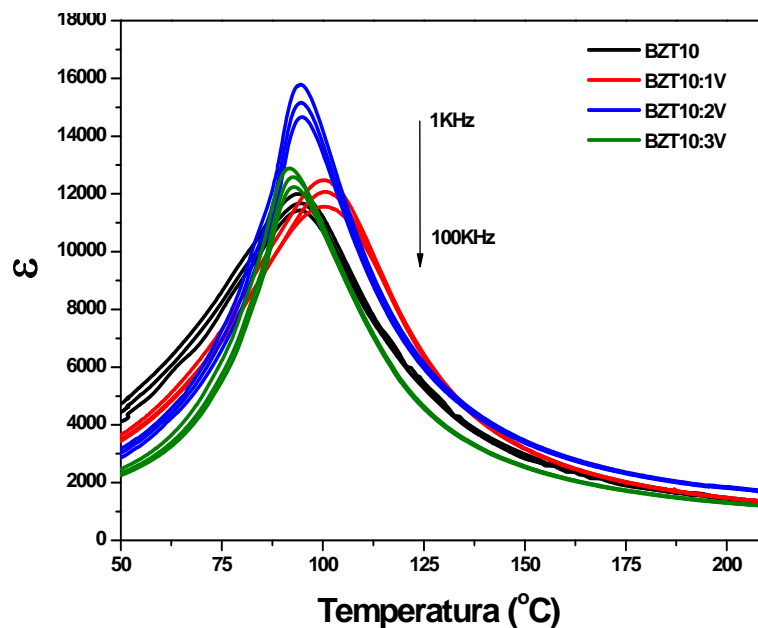


Figura 42 – Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência de 1, 10, 100KHz obtidas para cerâmica de BZT10 pura e modificada com 1, 2 e 3mol% de íons vanádio sinterizada a 1350°C por 4h.

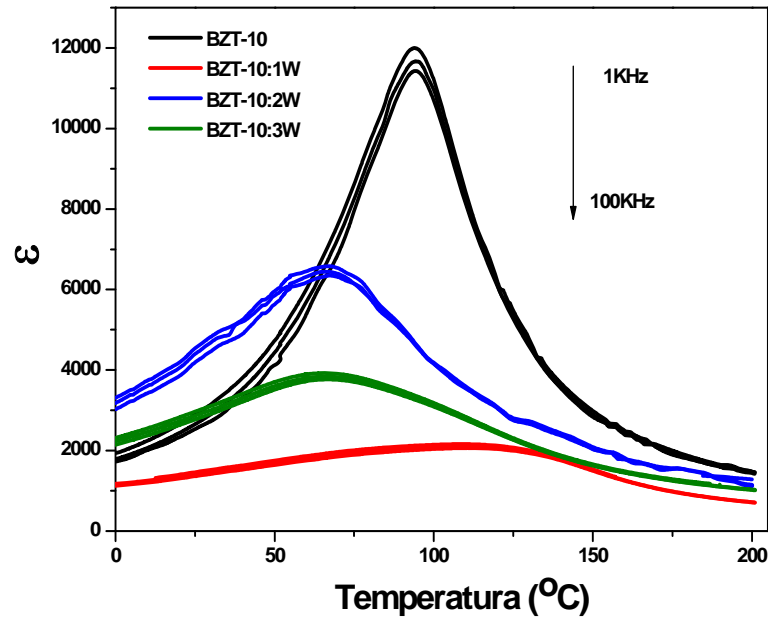


Figura 43 – Curvas de permissividade dielétrica em função da frequência de 1, 10, 100 khz obtidas para cerâmica de BZT10 pura e modificada com 1, 2, 3mol% de íons tungstênio, sinterizada a 1200°C por 4 h.

Os parâmetros como a difusividade da transição de fase e o comportamento relaxor para as cerâmicas modificadas com íons vanádio ou tungstênio foram avaliados pela diferença entre os valores de T_m obtidos de 1 a 100 kHz (ΔT_m), de acordo com a lei de Curie-Weiss equação 38.

$$1/\varepsilon = (T - T_0)/C \quad (T > T_c) \quad (38)$$

Onde T_0 é a temperatura de Curie e C é a constante de Curie-Weiss.

Usando a Equação 38, e os resultados experimentais Figuras 44 e 45, os parâmetros obtidos sugerem que as permissividades dielétricas das cerâmicas de BZT10 modificada com íons vanádio e íons tungstênio seguem a lei de Curie-Weiss para temperaturas maiores que a T_{em} , Tabela 09. As flutuações observadas até 1mol% estão relacionadas a alta porosidade.

O desvio da lei de Curie-Weiss pode ser definida por ΔT_m que permite estimar a temperatura de desvio de Curie-Weiss⁽⁷⁰⁾.

$$\Delta T_m = T_{des} - T_{em} \quad (39)$$

Sendo T_{dev} é a temperatura em que começa a desviar a lei de Curie-Weiss e T_{em} a temperatura de máxima permissividade.

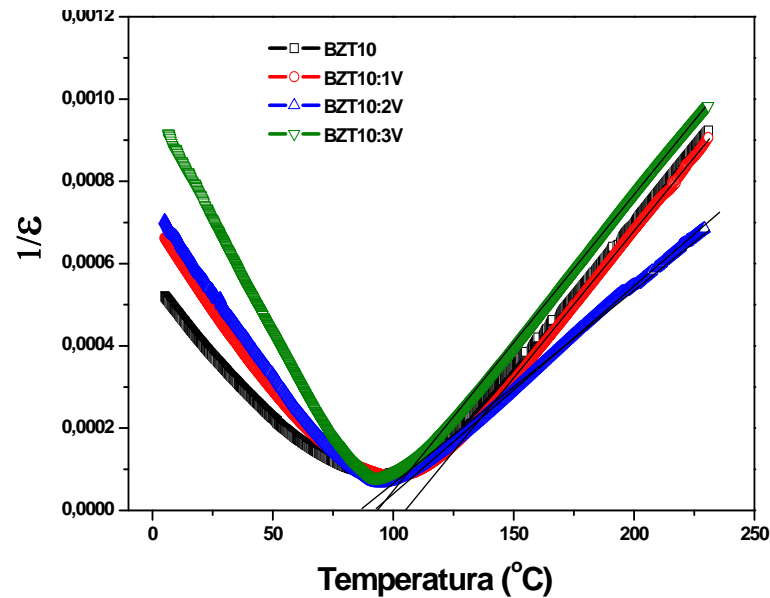


Figura 44 – Curvas $1/\epsilon$ em função da temperatura, frequência 10KHz, obtidas para cerâmica BZT10 pura e modificada com 1, 2 e 3mol% de íons vanádio, sinterizada a 1350°C, símbolos: resultados experimentais; linha: regressão linear da lei de Curie–Weiss.

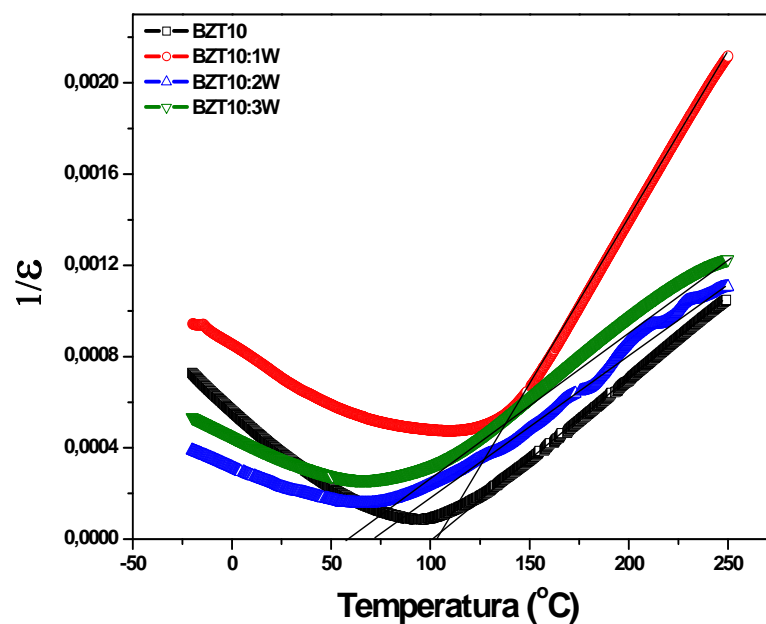


Figura 45 - Curvas $1/\epsilon$ em função da temperatura a frequência 10KHz obtidas para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio sinterizada a 1200°C por 4 h, símbolos: resultados experimentais; linha : regressão linear da lei de Curie–Weiss.

Uma modificação na lei de Curie-Weiss foi proposta ⁽⁷¹⁾ para descrever a transição da fase difusa como:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_{em})^\gamma / C_1 \quad (40)$$

Sendo ε e ε_m as permissividades dielétrica relativa e seu valor máximo, e T e T_{em} as temperaturas correspondentes a ε e ε_m respectivamente, C_1 a constante de Curie e γ o expoente crítico, o qual indica o grau de difusividade.

Os valores $\gamma=1$ e $\gamma=2$ reduzem a expressão a lei de Curie-Weiss válida para um ferroelétrico normal e à dependência $\gamma>1$ válida para um ferroelétrico relaxor, respectivamente (TFD) ⁽⁷²⁾. Usando a regressão linear nas curvas das Figuras 46 e 47, obteve-se os valores de γ para as amostras modificadas com íons vanádio ou tungstênio. Os valores de γ obtidos estão dentro do intervalo de 1,4 a 1,7 para as cerâmicas BZT10:V e 1,7 a 2,4 BZT10:W, Tabela 09, os quais podem ser atribuídos como uma transição de fase difusa ⁽⁶³⁾. Embora a cerâmica BZT10:1V tenha $\gamma=1,7$, a difusividade diminui com aumento da concentração de íons vanádio para as demais composições estudadas. Portanto, podemos afirmar que as cerâmicas BZT10 modificadas com íons vanádio apresentam-se como ferroelétrico normal com T_c para todas as cerâmicas estudadas.

O aumento da concentração de íons tungstênio leva a um comportamento difuso, com mudanças de T_{em} em função da frequência. Esse comportamento pode ser observado nas curvas (Figura 43) pelo grau de relaxação e pelos valores da Tabela 09. O ferroelétrico obtido tem um grau de relaxação igual ou próximo de 2. Isto nos permite inferir que as cerâmicas de BZT10 modificadas com íons tungstênio apresentam uma transição de fase difusa (TFD) com T_{em} para todas as amostras analisadas.

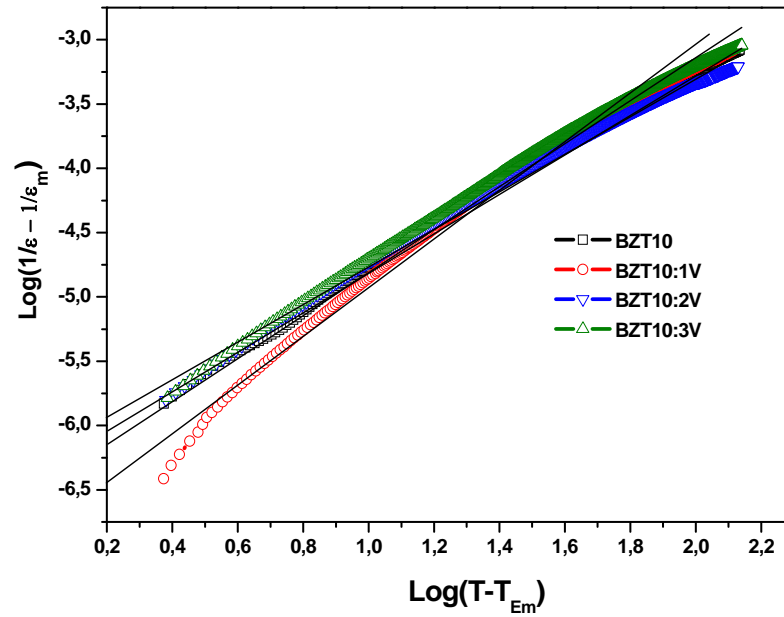


Figura 46 - $\log (1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ em função do $\log (T - T_{Em})$ ($^{\circ}\text{C}$) para a cerâmica BZT10 e modificada com 1 a 3mol% de íons vanádio, sinterizadas a 1350°C .: Símbolos: resultados experimentais; linha sólida : regressão linear da Equação.

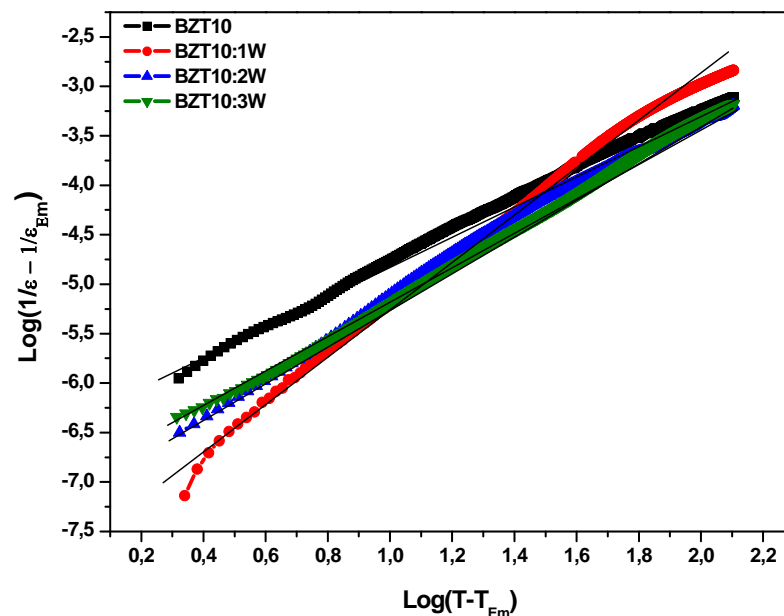


Figura 47 - $\log (1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ em função do $\log (T - T_{Em})$ ($^{\circ}\text{C}$) para a cerâmica de BZT10 modificada com íons tungstênio, sinterizada a 1200°C por 4 h: Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: regressão linear.

O comportamento relaxor para a cerâmica BZT10 modificada com íons vanádio e tungstênio foi analisada pela escala de frequência de 1 a 100kHz. Para estimar os valores da relaxação para as cerâmicas modificadas utilizou-se os dados experimentais das amostras modificadas Figura 42 e 43.

$$\Delta T_{relax} = T_{am(100KHz)} - T_{am(1KHz)} \quad (39)$$

Os parâmetros obtidos das Figuras 42 e 43 estão ilustrados na Tabela 09. Os resultados apresentados indicam modificações na rede da cerâmica BZT-10 quando íons vanádio ou tungstênio substituem Ti ou Zr. A variação da permissividade com a frequência indica a mudança da ordem/desordem (observado por Raman) quando o modificador substitui Ti ou Zr no sítio B da perovskita. A redução do processo de relaxação em função do aumento da concentração de íons modificadores está relacionada à ordem/desordem (vibração) ou formação de uma segunda fase (BaV₂O₆)/(BaWO₄) nos contornos de grão, conforme observado por MEV/MET Figuras 32 e 36.

Tabela 09. Temperatura de Curie–Weiss (T_0), constante de Curie–Weiss (C), temperatura acima da permissividade dielétrica Curie–Weiss (ΔT_m) temperatura máxima da permissividade dielétrica (T_{em}), permissividade dielétrica máxima (ϵ_m), coeficiente de difusividade (γ) para BZT10:yV e BZT10:yW, ($y= 1$ a 3 mol% de íons vanádio modificadores) a 10 kHz

Amostras	BZT10	BZT10:1V	BZT10:2V	BZT10:3V	BZT10:1W	BZT10:2W	BZT10:3W
T_0	97,8	105,4	92,9	95,2	125,8	74,9	73,5
C ($\times 10^{-6}$)	6,8	7,2	5,2	7,3	4,8	6,5	6,9
T_{dev}	125,5	134,2	113,4	117,4	155,2	131,5	111,3
$\Delta T_m = T_{dev} - T_{em}$	27,7	28,8	20,5	22,2	46	65,2	45,1
T_{em}	94,7	100,6	94,6	92,6	109,2	66,3	66,2
ϵ_m	11670	12010	15160	12580	2110	6420	3840
γ	1,5	1,7	1,4	1,5	2,4	2,0	1,8
$\Delta T_m = T_{em(100kHz)} - T_{em(1kHz)}$	571,6	1162,41	1124,4	647,84	96	235	156

As Figuras 48 e 49 ilustram as curvas de histereses para as cerâmicas de BZT10 pura e modificadas com íons vanádio ou tungstênio (1 a 3mol%) sinterizadas a 1550°C, 1350°C e 1200°C por 4h, respectivamente. Todas as curvas são semelhantes às curvas características de materiais ferroelétricos. A polarização remanescente (P_r) aumentou de 6,12 para 8,50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a cerâmica BZT10:2V, decrescendo para 7,78 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ com aumento da concentração de íons vanádio (3mol%). A adição de íons vanádio conduz a vacâncias do oxigênio que diminui a tensão dentro dos domínios⁽⁶⁴⁾, aumentando o campo coercitivo (E_c) de 1,29 a 1,85 KV/cm.

Para as cerâmicas modificadas com íons tungstênio os resultados de polarização remanescente (P_r) variam de 1,30 a 2,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o campo coercitivo (E_c) 0,9 a 2,0 KV/cm.

A dependência de (P_r) e (E_c) com a concentração de íons vanádio ou tungstenio, Figuras 48 e 49, apresenta-se irregular indicando que vários fatores afetam o movimento das paredes dos domínios. Entre eles destacam-se: concentração de fases secundárias, porosidade, tamanho de grão e a estrutura cristalina. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os obtidos na literatura que indicam que quanto menor o tamanho de grão, menor será a polarização obtida⁽⁷⁴⁾. Para concentração de íons vanádio ou tungstenio superiores a 2mol%, mantendo-se constante a voltagem aplicada, uma menor polarização remanescente foi obtida devido à diminuição do tamanho de grão promovido pela presença das fases secundárias BaV_2O_6 ou (BaWO_4) nos contornos de grão. As cerâmicas modificadas com 2 e 3 mol% de W apresentaram campo coercivo e polarização muito baixa indicando um comportamento paraelétrico. A ausência do fenômeno “imprint” indica que os capacitores estão livres dos defeitos que fixam os domínios e dificultam a saturação da histerese. Nenhum deslocamento do campo coercitivo em um dos sentidos foi notado.

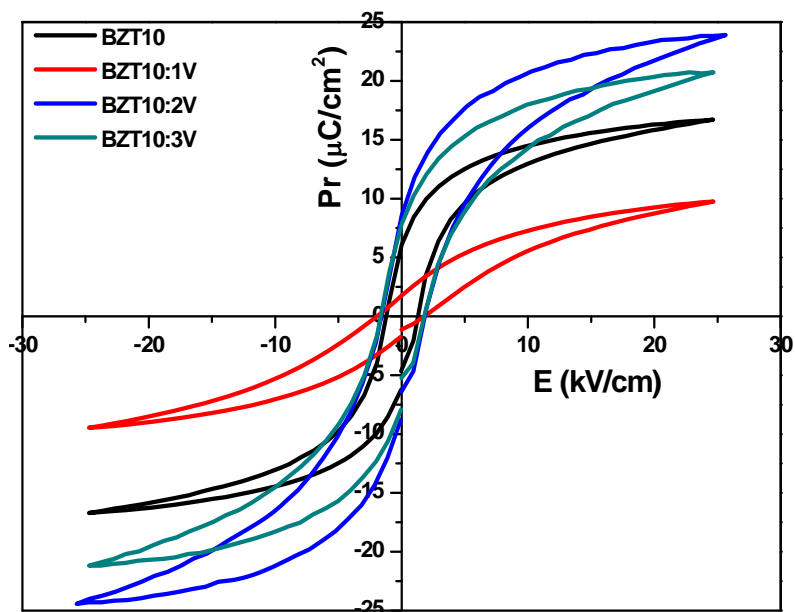


Figura 48 – Curvas de histerese obtida das cerâmicas BZT10 e modificada com íons vanádio de 1 a 3mol% sinterizadas a 1350°C por 4 h.

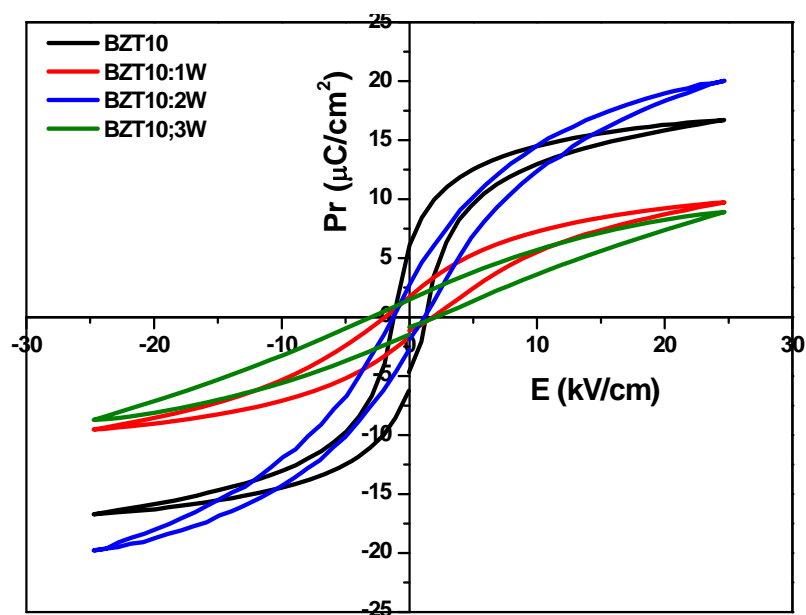


Figura 49 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 e modificada com íons tungstênio sinterizadas a 1200°C por 4 h.

Levando em consideração que as amostras modificadas com 2mol% de íons vanádio e tungstênio apresentam as melhores microestruturas e propriedades elétricas procedeu-se a um estudo mais detalhado para estas cerâmicas.

Influência da Temperatura

A temperatura de sinterização é um importante parâmetro nas reações de estado sólido, portanto, este estudo tem como objetivo avaliar as mudanças ocorridas durante o processo de sinterização para as diferentes temperaturas utilizadas, Figuras 50 a 55.

As cerâmicas avaliadas tiveram respostas diferentes quanto ao aumento da temperatura de sinterização. Para a cerâmica modificada com 2mol% de íons vanádio as propriedades dielétricas e ferroelétricas (ϵ) passaram de 7680 (1200°C) para 15160 (1350°C) Figura 50, a polarização remanescente de 3,10(1200°C) para 8,50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1350°C), Figura 52. Estas propriedades estão ligadas à densidade (Tabela 08).

Para a cerâmica modificada com tungstênio o aumento da temperatura de sinterização levou a formação de uma fase secundária (BaWO_4) precipitada nos contornos de grãos, conforme observada por MFA, MET e DRX (Figuras 35, 36 e 27). A presença desta fase impede o crescimento dos grãos levando a diminuição das propriedades dielétricas e ferroelétricas. O valor da permissividade dielétrica é de (ϵ) 6420 (1200°C) e 2920 (1350°C), Figura 51. A polarização remanescente (P_r) é 2,70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1200°C) e 1,30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1350°C), Figura 53.

Para as melhores composições modificadas com os íons vanádio e tungstênio, observam-se curvas de histereses bem saturadas, sendo que a polarização remanescente aumenta com a elevação do campo elétrico, Figuras 54 e 55.

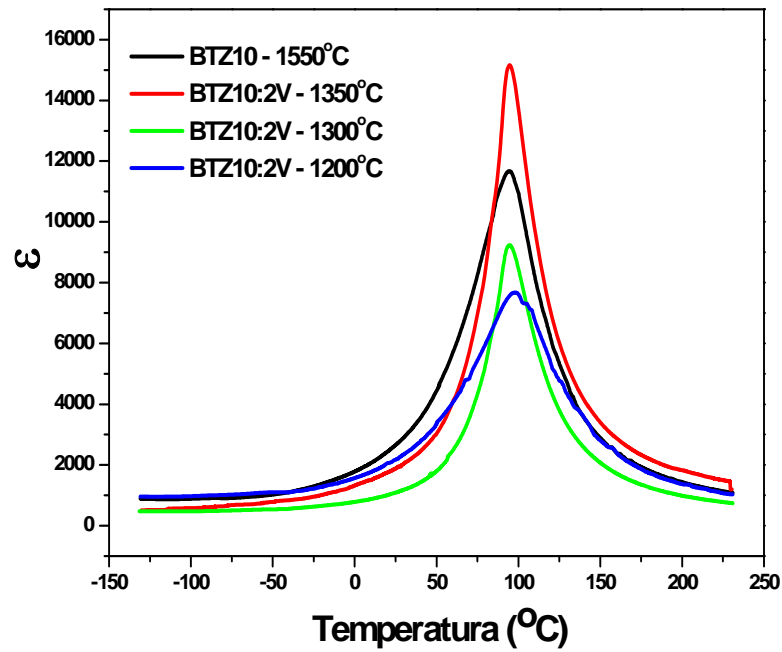


Figura 50 - Curvas de permissividade dielétrica a 10 KHz para cerâmicas de BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio, sinterizadas em diferentes temperaturas por 4 h.

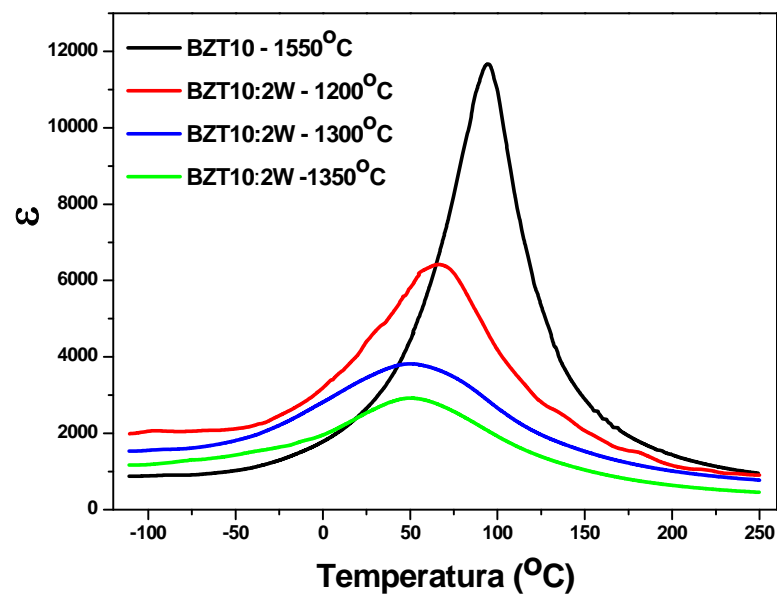


Figura 51 - Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz obtidas das cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons tungstênio, sinterizadas em diferentes temperaturas por 4 h.

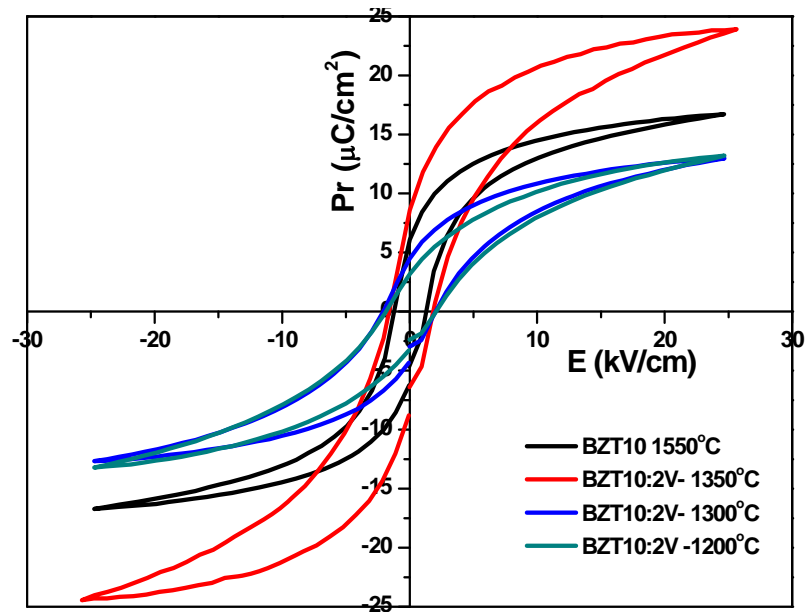


Figura 52 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 pura e modificadas com 2mol% de íons vanádio, sinterizada em diferentes temperaturas por 4 h.

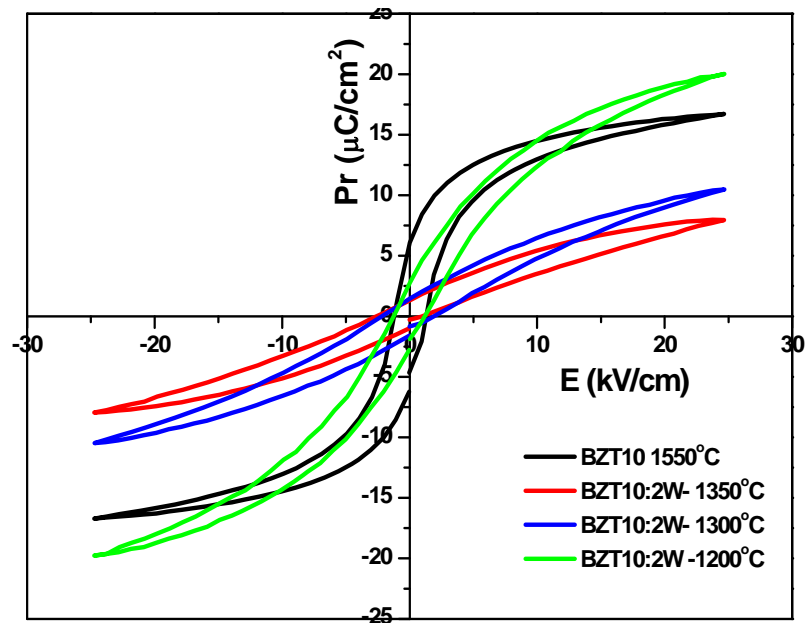


Figura 53 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons tungstênio, sinterizada em diferentes temperaturas por 4 h.

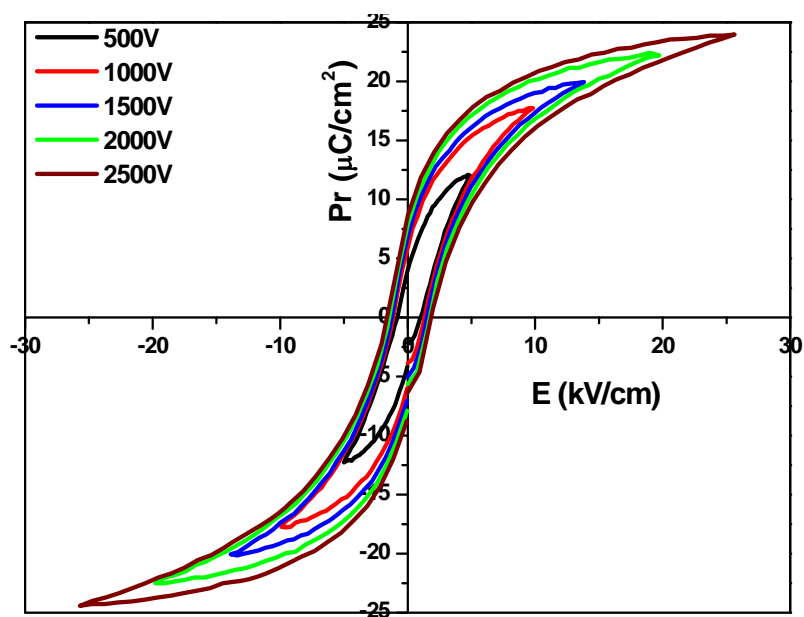


Figura 54 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons vanádio sinterizadas a 1350°C por 4 h em função de campo elétrico.

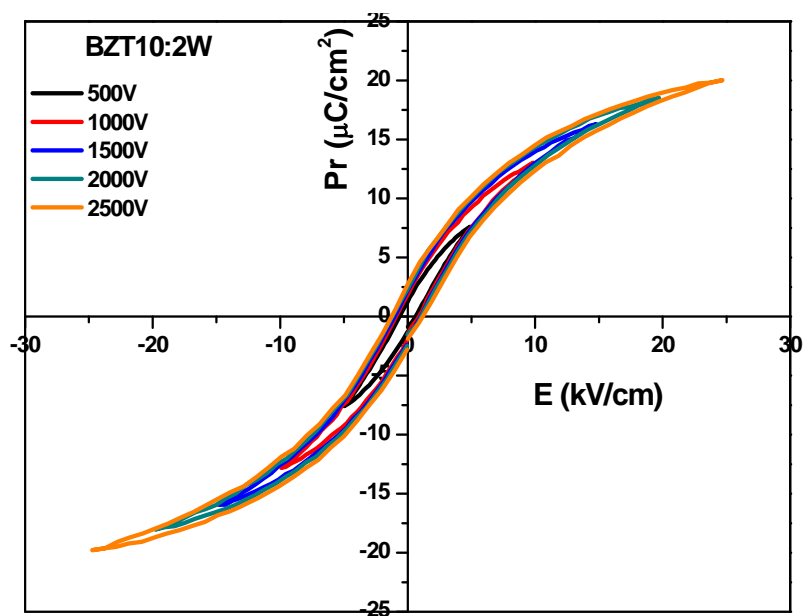
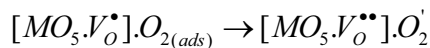
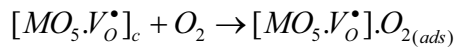


Figura 55 - Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons tungstênio sinterizadas a 1350°C por 4 h. Campo elétrico aplicado de 500 a 2500V.

Influência da Atmosfera

Considerando que a amostra modificada com vanádio apresentou as melhores propriedades dielétricas e ferroelétricas, essenciais para aplicação em memórias DRAM e FeRAM, fez-se um estudo elétrico em função da atmosfera de sinterização. A cerâmica BZT10:2V quando sinterizada em atmosferas de oxigênio e nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹ a 1350°C por 4 horas, foi caracterizada quanto a permissividade e perda dielétrica Figuras 56 e 57. Observa-se que a atmosfera utilizada durante a sinterização influenciou na temperatura de Curie. Esta influência pode ser explicada pelas reações de defeitos.



Onde o oxigênio usado durante a sinterização é adsorvido aumentando a quantidade de vacâncias de oxigênio, resultando em maior permissividade com baixa perda dielétrica na faixa de 70 a 100°C.

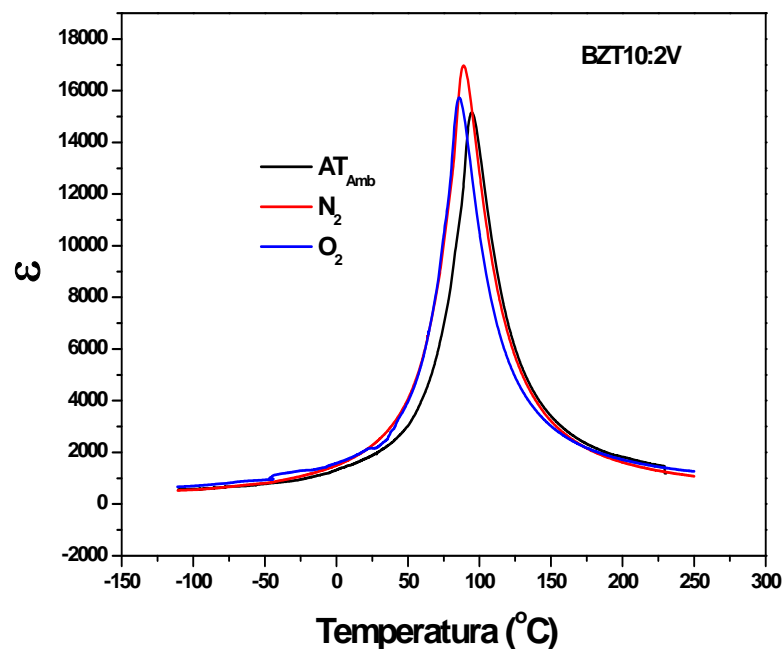


Figura 56 – Curvas de permissividade dielétrica a 10KHz para cerâmicas BZT10 e modificada com 2mol% de íons vanádio, sinterizada a 1350°C por 4 h em atmosfera ambiente (AT_{amb}), oxigênio (O₂) e nitrogênio(N₂).

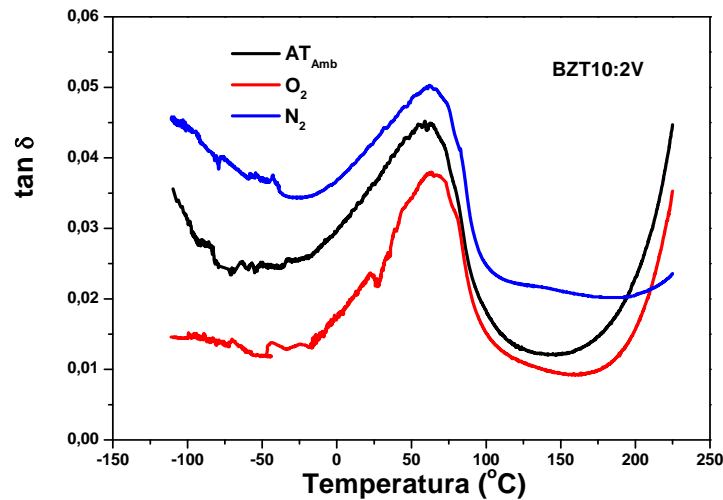


Figura 57 – Curvas de perda dielétrica medidas a 10KHz em função da temperatura para cerâmica BZT10 modificada com 2mol% de íons vanádio e sinterizada a 1350°C por 4 h: em atmosfera ambiente (AT_{amb}), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2).

A Figura 58 ilustra as curvas de histereses avaliadas em função das atmosferas de oxigênio ou nitrogênio para a cerâmica BZT10:2V sinterizada a 1350°C por 4 h. Pode ser observado que a polarização remanescente (P_r) diminui e o campo coercitivo (E_c) aumenta em função da atmosfera de sinterização. Este fato deve-se a promoção de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio que interagem com os domínios, dificultando sua reversão.

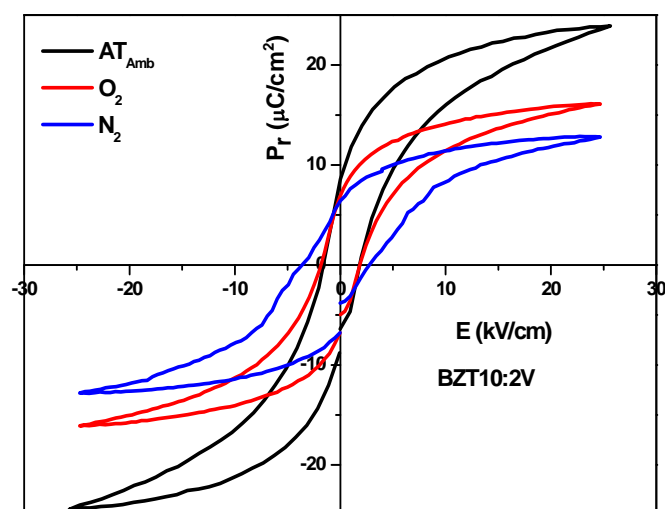


Figura 58 – Curvas de histerese obtidas da cerâmica BZT10:2V sinterizada a 1350°C por 4 h em diferentes atmosferas.

A fim de identificar as valências dos modificadores, vacâncias e quantificar os spins fez-se uso da técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR). A técnica de EPR somente detecta espécies que apresentam elétrons desemparelhados, neste caso espécies como vacâncias do oxigênio (V_O^\bullet). As vacâncias monoionizadas podem ser detectadas por esta técnica. A Figura 59 ilustra o espectro do EPR a temperatura ambiente usados para reproduzir a seqüência observada do teste padrão de sinais assimétricos relatados à vacâncias monoionizadas na estrutura do BZT. A substituição do Ti^{4+} por V^{5+} causa distorções na rede promovendo mudança nos parâmetros de rede da cela. Nesta estrutura, os clusters $[TiO_5.Vo^x]c$ são candidatos doadores, e os $[TiO_6]^xc$ são candidatos aceitadores de elétrons. $[TiO_5.Vo^x]c$ apresenta dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$, $[TiO_5.Vo^\bullet]c$ apresenta um elétron desemparelhado \uparrow , enquanto $[TiO_5.Vo^{\bullet\bullet}]c$ não apresenta elétron desemparelhado. Estas mudanças também podem ser associadas à substituição de um íon com elétrons desemparelhados que possa interagir com espécies que apresentem vacâncias complexas de outra natureza, equações de 25 a 37. O aparecimento de linhas hiperfinas no BZT10:2W, Figura 59, deve-se a presença de íons W.

A substituição dos íons vanádio na rede do BZT10, indica uma mudança crescente de defeitos, sendo que o sinal observado é típico de V_O^\bullet ⁽⁶⁹⁾ com a presença de íons vanádio (+4) ⁽⁷⁴⁾. As cargas foram medidas quantitativamente (Spins/g) com valores de $2,04 \times 10^{17}$ (spins/g) para BZT10; $4,194 \times 10^{17}$ (spins/g) para BZT10:2V e para BZT10:2W obteve-se $1,474 \times 10^{17}$ (spins/g).

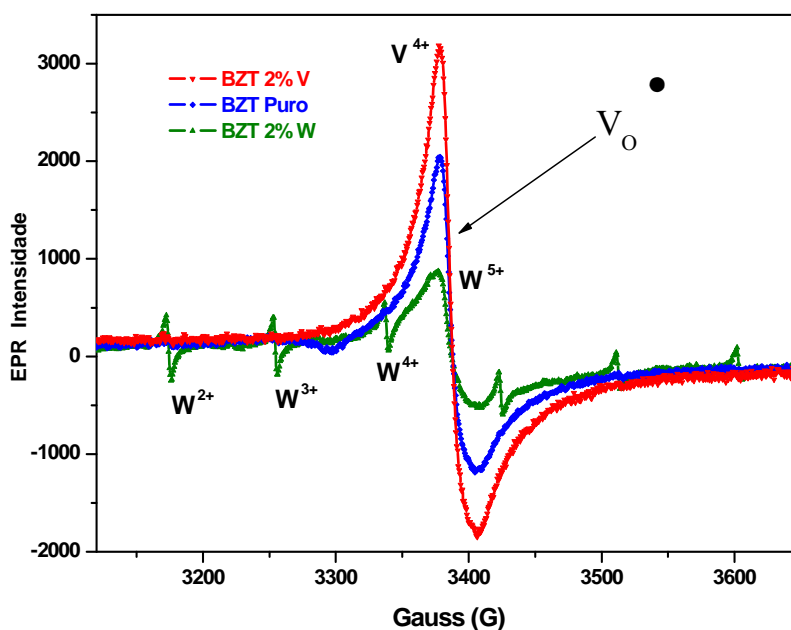


Figura 59 – Espectros de ressonância paramagnética (EPR) para as cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio e íons tungstênio sinterizadas a 1550°C, 1350°C e 1200°C por 4 h, respectivamente.

A deformação em função do campo elétrico ($S \times E$) é mostrada na Figura 60 (a-c). Observa-se um aumento da deformação com o campo elétrico aplicado devido à reorientação dos domínios. A assimetria da curva deve-se ao campo elétrico induzido que conduz a mudanças de energia livre no sistema. Duas regiões lineares são aparentes nesta curva, uma em campos baixos ($E < 5$ kV/cm) e outra em campos elevados ($E > 10$ kV/cm) tendo uma região de transição de fase que corresponde a reorientação dos domínios induzidos por campos elétricos externos. Acima de 10 KV/cm nenhuma transição de fase é observada. A deformação obtida é de $S = 0,11\%$ para o BZT10, $S = 0,16\%$ para o BZT10:2V e $S = 0,19\%$, para o BZT10:2W⁽⁶⁹⁾.

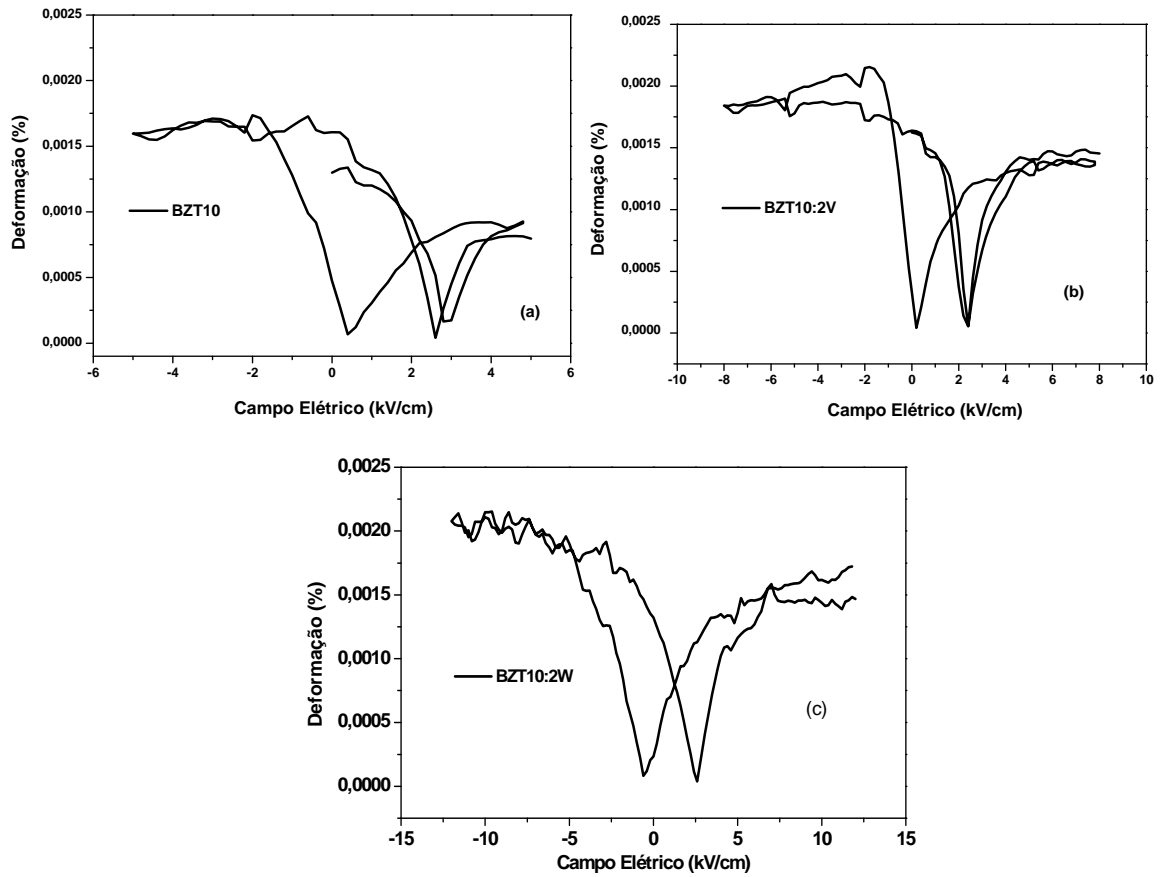


Figura 60 – Curvas de deformação em função do campo elétrico para as cerâmicas BZT10 pura e modificada com 2mol% de íons vanádio e íons tungstênio sinterizadas a 1550°C, 1350°C e 1200°C por 4 h, respectivamente.

8 – CONCLUSÕES

- O método de mistura de óxidos permitiu obter cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ pura e modificadas com íons vanádio livres de fases secundárias até o limite de 2 mol%.
- A temperatura de sinterização foi reduzida com a adição dos íons modificadores V^{+5} e W^{+6} ;
- Cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ modificadas com 2mol% de íons vanádio e sinterizadas a 1350°C por 4 horas apresentaram permissividade dielétrica e polarização remanescente elevada, baixo campo coercitivo e temperatura de Curie próximo a 90°C .
- Cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ modificadas com tungstênio, sinterizadas a 1200°C por 4 horas e apresentam baixa permissividade dielétrica, baixa polarização remanescente, baixo campo coercitivo com comportamento relaxor e transição de fase difusa (TFD) próximo à temperatura de $50\text{-}70^\circ\text{C}$.
- Cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ modificada com 2mol% de vanádio apresentam-se como promissora para aplicação em dispositivos dielétricos.

9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Obter filmes finos de BZT10:2V e BZT10:2W epitaxiais visando aplicação em dispositivos dielétricos e memórias ferroelétricas;
2. Avaliar as propriedades dos filmes utilizando-se de microscopia de força piezoelétrica e espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

REFERÊNCIAS

- 1 HIPPEL, A. V. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. **Reviews Modern Physics**, v. 22, n.3, p. 221- 245, 1950.
- 2 WU, T. B.; WU, C. M.; CHEN, M. L. Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, p. 2659-2661, 1996.
- 3 ZHI, Y.; CHEN, A.; RUYAN, G.; BHALLA, A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 2665-2657, 2002.
- 4 DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYARA, R. S. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system. **J. Appl. Phys.**, v. 89, p. 8085-8091, 2001.
- 5 ZHI, Y.; RUYAN, G.; BHALLA, A. S. Dielectric polarization and strain behavior of Ba(Ti_{0.92}Zr_{0.08})O₃ single crystals. **Mat. Lett.**, v. 57, p. 349– 354, 2002.
- 6 WON, S. C.; BUM, S. J.; DONG-GUN, L. J. Y.; BYUNGYOU, H. Characterization of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films deposited by RF-magnetron sputtering. **J. Cryst. Growth**, v. 237–239, p. 438–442, 2002.
- 7 XUE, J.; VAN, D. M.; LEE, S. E.; WANG, J. Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 7, p. 1687-1692, 1999.
- 8 SHIRANE, G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. Phase transitions in solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ (II) x-ray study. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 7, p. 12-18, 1952.
- 9 JOHN, W.; WAN, D.; XUE, J.; NG, W. B. Synthesizing nanocrystalinos Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powders from mixed oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 2, p. 477-479, 1999.
- 10 LANGHAMMER, H. T.; MULLER, T.; FELGNER, K. H.; ABICHT, H. P. Influence of strontium on magnese-doped barium titanate ceramics. **Mat. Lett.**, v. 42, p. 21-24, 2000.
- 11 LESSING, P. A. Mixed-cation powders via polymeric precursors. **Ceramic Bull.**, v. 68, p. 1002-1005, 1989.
- 12 VALASEK, J. Piezoelectric and allies phenomena in Rochelle-salt. **Phys. Rev.**, v. 17, p. 475-481, 1921.
- 13 HIPPEL, A. V.; BRECKNRINDGE, R. G.; CHESLY, F. G.; TISZA, L. High dielectric constant ceramics. **Ind. Eng. Chem.**, v. 38, n. 11, p. 1097-1109, 1946.
- 14 HAERTLING, G. H. L. Ferroelectric ceramics: history and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 797-818, 1999.

- 15 LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A. V.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M.; KUNZE, R. Perovskite as an incipient ferroelectric. **Solid State Commun.**, v. 110, p. 611-614, 1999.
- 16 RICHARD, E. E.; CLIVE, A. R.; THOMAS, R. S.; PAUL, W. R.; WES, H.; SEUNG-EEK, P. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ ceramics. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 40, p. 5999-6002, 2001.
- 17 MEGAW, H. D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-tri-oxides crystals. **Acta Cryst.**, v. 5, p. 739-748, 1952.
- 18 MEGAW, H. D. Ferroelectricity and crystal structure II. **Acta Cryst.**, v. 7, p. 187-191, 1954.
- 19 HAERTLINH, G. H. Piezoelectric and electrooptic ceramics. In: BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics: processing, properties, applications**. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 139-225.
- 20 AMERICAN LAVA CORPORATION (United States) H. Thurnauer; J. Deaderick. **Insulating material**. Us 2,429,588, 2 Oct. 1941, 21 Oct. 1947. 3 p.
- 21 JAFFE, B.; COOK, W. R. Jr.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. 317p. cap. 1, p. 2.
- 22 SALJE, E. K. H. **Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals**. New York: Cambridge, 1990. cap. 1.
- 23 NYE, J. F. **Physical properties of crystals**. Oxford: Clarendon, 1990.
- 24 JAFFE, B.; COOK, W. R. Jr.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic, 1971. cap. 1, p. 1-5.
- 25 CADY, W. G. **Piezoelectricity: an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals**. New York: McGraw Hill, 1946. p. 1-20.
- 26 JAMES, F. S. **Introduction to materials science for engineers**. 3rd ed. London: Prentice-Hall, 1992.
- 27 SANTOS, I. A.; SPÍNOLA, D. U.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; MANOEL, E. R.; HERNANDES, A. C.; CARRIO J. A. G.; MASCARENHAS, Y. P. Dielectric characterization of SBN single-crystal fibers and non-doped and la doped ceramics. **Ferroelectrics**, v. 238, p. 711-718, 2000.
- 28 ZHAO, J.; GLAZOUNOV, A. E.; ZHANG, Q. M.; TOBY, B. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. **Phys. Lett.**, v. 72, n. 9, p. 1048-1050, 1998.
- 29 CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 3-4, p. 241-267, 1987.
- 30 KOVAL, V.; BRIANCIN, J. Microstructure and electrical response of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ relaxor ceramics. **Ceram.-Silik**, v. 47, n. 1, p. 8-12, 2003.

- 31 CORDERO, F.; CRACIUN, F.; VERARDI, P. Dielectric and anelastic relaxation in PMN-PT relaxors. **Ferroelectrics**, v. 290, n. 1, p. 141-149, 2003.
- 32 WEBER, U.; GREUEL, G.; BOETTGER, U.; WEBER, S.; HENNINGS, D.; WASER, R. Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O₃-based ferroelectrics for capacitor applications. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, p. 759-766, 2001.
- 33 YONGLI, W.; LONGTU, L.; JJANQUAN, Q.; ZHILUN, G. The effect of Sm₂O₃ dopant on the microstructure and dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. **Ferroelectrics**, v. 262, p. 1207-1212, 2001.
- 34 YU, Z.; ANG, C.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics under dc electric field. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 1285-1287, 2002.
- 35 ANGA, C.; YU, Z. Dielectric relaxor and ferroelectric relaxor: bi-doped paraelectric SrTiO₃. **J. Appl. Phys.**, v. 91, p. 1487-1494, 2002.
- 36 ZHI, Y.; CHEN, A.; RUYAN, G.; BHALLA, A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 2665-2657, 2002.
- 37 ANG, C.; YU, Z.; JING, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S.; CROSS, L. E. Piezoelectric and electrostrictive strain behavior of Ce-doped BaTiO₃. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 3424-3426, 2002.
- 38 ZHI, Y.; CHEN, A.; RUYAN, G.; BALLA, A. S. Piezoelectric and strain properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 1489-1493, 2002.
- 39 CAO, W.; XIONG, J.; SUN, J. Dielectric behavior of Nb-doped Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃. **Matér. Chem. Phys.**, v. 106, p. 338-342, 2007.
- 40 GOLDSTEIN, J. I.; YAKOWITZ, H. **Practical scanning electron microscopy**. New York: Plenum, 1975. p. 582.
- 41 INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. (Technical Report). **Pure. Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- 42 IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e representação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- 43 WENDLANT, W. W. **Thermal methods of analysis, chemical analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1974. p. 548.
- 44 PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. p. 190.
- 45 MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002. p. 221.

- 46 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum, 1992.
- 47 KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. **Microscopia eletrônica de transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.
- 48 PETER, F.; RÜDIGER, A.; WASER, R.; SZOT, K. Comparison of in-plane and out-of-plane optical amplification in AFM measurements. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 76, n. 4 p. 046101/1-046101/3, 2005.
- 49 KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. **Solid state physics**. 3rd ed. New York: Academic, 1956. p. 307.
- 50 MOURA, F.; SIMÕES, A. Z.; STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconaté titanaté ceramics prepared from mixed oxide method. **J. Alloys Compd.**, 2008. In press. dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.077
- 51 SCALABRIN, A.; CHAVES, A. S.; SHIM, D. S.; PORTO, S. P. S. Temperature dependence of the A_1 and E optical phonons in BaTiO₃. **Phys. Status. Solidi B**, v. 79, p. 731 - 742, 1977.
- 52 CHAVES, A. S.; KATIYAR, R. S.; PORTO, S. P. S. Coupled modes with A_1 symmetry in tetragonal BaTiO₃. **Phys. Rev. B**, v. 10, p. 3522–3533, 1974.
- 53 SANJARJO, J. A.; KATIYAR, R. S.; PORTO, S. P. S. Temperature dependence of dipolar modes in ferroelectric BaTiO₃ by infrared studies. **Phys. Rev. B**, v. 22, p. 2396–2403, 1980.
- 54 DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S.; YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Phase transición behavior of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. **J. Raman Spectrosc.**, v. 32, p. 69–71, 2001.
- 55 DIXIT, A.; MAJUMDER, S. B.; DOBAL, P. S.; KATIYAR, R. S.; BHALLA, A. S. Phase transición studies of sol–gel deposited barium zirconaté titanaté thin films. **Thin Solid Films**, v. 447-448, p. 284–288, 2004.
- 56 KREISEL, J.; BOUVIER, P.; MAGLIONE, M.; DKHIL, B.; SIMON, A. High-pressure Raman investigation of the Pb-free relaxor Ba(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O₃. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 092104, 2004.
- 57 OKAZAKI, K. **Ceramic engineering for dielectrics**. Tokyo: Gakken, 1992. p. 37- 490. (Supplement, exercise on ferroelectric physics, v.4).
- 58 IKUHARA, Y. Physics for ceramic materials. **J. Ind. Assoc. Jpn.**, v. 1, p. 343, 1999.
- 59 NAKASIGE, H.; HAYAKAWA, S. **Ceramics for electronic materials**. Tokyo: OHM, 1986. v. 1, p. 75-147.

- 60 SABURI, O. **Semiconducting barium titanaté**. Tokyo: Gakunan, 1977. v. 1, 176 p.
- 61 HIRAYAMA, H. **Piezoelectric ceramics: application**. Tokyo: Electronic Materials Industries Association, 1986. v.1, p. 365.
- 62 KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 449-515, 847-912.
- 63 WANG, S. F.; YANG, T. C. K.; WANG, Y. R.; KUROMITSU, Y. Effect of glass composition on the densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. **Ceram. Inter.**, v. 27, p. 157-162, 2001.
- 64 CHO, Y. K.; KANG, S. J. L.; YOON, D. Y. Dependence of grain growth and grain - boundary structure on the Ba/Ti ratio in BaTiO₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.1, n.87, p.119-124, 2004.
- 65 YAMAMOTO, T.; IKUHARA, Y.; SAKUMA, T. Microstructure control and grain boundary structure in BaTiO₃. **Matéria. Japan**, v. 36, n. 2, p. 126-133, 1999.
- 66 CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti, Zr)O₃ thin films. **Act. Matér.**, v. 55, p. 6416-6426, 2000.
- 67 DOMENICO, M. D. Jr.; WEMPLE, S. H.; PORTO, S. P. S.; BUMAN, P. R. Raman spectrum of single-domain BaTiO₃. **Phys. Rev.**, v. 174, p. 522-530, 1968.
- 68 MOURA, F.; SIMÕES, A. Z.; CAVALCANTE, L. S.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Ferroelectric and dielectric properties of vanadium doped Ba(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O₃ ceramics. **J. Alloys Compd.**, 2008. In press. 2008. doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.057
- 69 MOURA, F.; SIMÕES, A. Z.; CAVALCANTE, L. S.; ZAMPIERI, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A. Strain and vacancy clusters behaviour of vanadium and tungsten-doped Ba(Zr_{0,10}Ti_{0,90})O₃ ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 032905-032908, 2008.
- 70 ZHI, Y.; CHEN, A.; RUYAN, G.; BHALLA, A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O₃ ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 2655-2657, 2002.
- 71 KENJI, U.; SHOICHIRO, N. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. **Ferroelectr. Lett. Sect.**, v. 44, p. 55-61, 1982.
- 72 SMOLENSKII, G. A.; AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. **Soviet. Phys. Tech. Phys.**, v. 3, p. 1380-1382, 1958.
- 73 JIMENEZ, B.; DE FRUTOS, J.; ALEMANY, C. Local polarization in lead-calcium titanaté ceramics. **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 48, n. 10, p. 877-880, 1987.
- 74 OLIVEIRA, H. P.; OLIVI, P.; BRUNELLO, C. A.; GRAEF, C. F. O. The effects of Sb incorporation into vanadium pentoxide xerogel. **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 3, p. 849-853, 2001.