Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Thiago Martins Amaral

**Síntese e caracterização ferroelétrica de compósitos cerâmicos
planares de $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$**

São Carlos

2015

Thiago Martins Amaral

**Síntese e caracterização ferroelétrica de compósitos cerâmicos
planares de $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Hernandes**

Versão corrigida

(Versão original na Unidade que aloja o programa)

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Amaral, Thiago Martins

Síntese e caracterização ferroelétrica de compósitos cerâmicos planares de BaTiO₃/BaTi_{1-x}ZrxO₃ / Thiago Martins Amaral; orientador Antonio Carlos Hernandez - versão corrigida -- São Carlos, 2015.
150 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. Titanato de bário. 2. Compósitos ferroelétricos. 3. Eletrocerâmicas. I. Hernandez, Antonio Carlos, orient. II. Título.

Agradecimentos

Aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e amor incondicionais.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes pela amizade, confiança, tempo dedicado e apoio irrestrito.

Ao Prof. Dr. Eduardo Antonelli, pelas ideias, discussões e empolgação.

Ao Dr. Peter William de Oliveira pela confiança, apoio e preocupação.

Aos amigos do INM. Eu aprendi muito com todos vocês.

Aos professores Dr. José Eduardo García e Dr. Diego A. Ochoa Guerrero pela paciência, amizade, discussões e apoio.

Aos amigos do IFSC, pelas conversas, pela SIFSC e por várias discussões.

Aos amigos do IF-UFG pela grande amizade forjada durante os anos de graduação.

Aos membros do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos pelas conversas e bons momentos.

À Capes, pelo apoio financeiro.

À Cinthia Antunes Corrêa.

Resumo

AMARAL, T. M. **Síntese e caracterização ferroelétrica de compósitos planares cerâmicos de $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$** . 2015. 150 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Compósitos cerâmicos planares de titanato zirconato de bário, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, foram produzidos e os efeitos da quantidade de Zr^{4+} em suas propriedades funcionais foram estudados. As amostras foram fabricadas pelo método convencional de processamento cerâmico e pela técnica de deposição de fitas cerâmicas a partir de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ com $x=0, 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$ sintetizados pelo método hidrotermal e pelo método dos precursores poliméricos. Foram realizadas caracterizações estrutural (difração de Raios X pelo método do pó e espectroscopia Raman), composicional (espectroscopia por dispersão de energia), microestrutural (microscopia eletrônica de varredura, ensaios de dilatométrica) e funcional (permissividade elétrica, coeficiente piezoelétrico d_{33} , coeficiente piroelétrico e histerese ferroelétrica). Além disso, a regra da mistura de fase foi utilizada para prever a permissividade elétrica dos compósitos e as tensões mecânicas internas e seus efeitos na permissividade elétrica e na temperatura de Curie de policristais de BaTiO_3 foram simulados. As análises dos dados e as discussões foram realizadas considerando o modelo fenomenológico de Devonshire, a modificação de Forsbergh deste modelo para incluir efeitos de tensões mecânicas bidimensionais e o modelo de policristal tetragonal de BaTiO_3 sugerido por Buessem. Os resultados mostram a existência de tensões residuais bidimensionais que surgem após o resfriamento dos compósitos devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica das fases constituintes. Os métodos de obtenção das amostras afetaram o tamanho final dos grãos e as espessuras das interfaces dos compósitos, sendo que, em geral, eles são menores e mais finos nas fitas cerâmicas homogêneas do que nas correspondentes cerâmicas homogêneas. Os compósitos apresentaram deslocamento da T_c para maiores temperaturas e aumento do grau de difusividade da transição. A presença das tensões mecânicas residuais e as características microestruturais, juntamente com os modelos utilizados, explicam qualitativamente a permissividade elétrica obtida. Concluí-se que a quantidade de Zr^{4+} modifica o comportamento das camadas

durante a sinterização e altera o coeficiente de dilatação. Estas mudanças geram tensões mecânicas residuais que afetam a microestrutura e as propriedades funcionais dos compósitos. Portanto, a produção de compósitos cerâmicos ferroelétricos deve considerar a correlação existente entre microestrutura e tensões residuais para que suas propriedades sejam otimizadas.

Palavras-chave: Titanato de bário. Compósitos ferroelétricos. Eletrocerâmicas.

Abstract

AMARAL, T. M. **Synthesis and ferroelectric characterization of planar BaTiO₃/BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramic composites.** 2015. 150 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Planar BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramic composites had their functional properties investigated. These composites were obtained by the conventional ceramic processing technique and by tape casting technique. Furthermore, BaTi_{1-x}Zr_xO₃ x=0, 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2 were synthesized by the polymeric precursors method and by the hydrothermal synthesis to study the synthesis influences and to study the effect of Zr⁴⁺ on the functional properties of the composites. Structural characterization (X-Ray powder diffraction and Raman spectroscopy), compositional analysis (energy dispersive X-Ray spectroscopy), microestructural evaluation (scanning electron microscopy, dilatometry measurements) and functional properties characterization (electrical permittivity, piezoelectric coefficient d₃₃, pyroelectric coefficient and ferroelectric hysteresis) were performed. Furthermore, the composites' electrical permittivity was predicted by the simple mixture and the internal mechanical stress distribution and it's effects on both, electrical permittivity and Curie's temperature (T_c) of BaTiO₃ polycrystals, were simulated. The analyses and discussions were supported by 1- Devonshire's phenomenological theory, 2- Forsbergh's modification to Devonshire's theory to include the two-dimensional stress effects on T_c and 3- Buessem's BaTiO₃ tetragonal polycrystal model. The results show that the sintered composites present two-dimensional residual stresses after cooling due to the constrained sintering of the layers and their thermal expansion coefficient mismatch. The methods of sample preparation led to differences in grain size and interface thickness, with the homogeneous ceramic tapes presenting smaller grain sizes and thinner thickness than the conventional homogeneous ceramics. On the other hand, the composites showed a T_c shift to higher temperatures, a more diffuse phase transition and residual mechanical stresses. Concluding, the Zr⁴⁺ substitution of Ti⁴⁺ modifies the layer's sintering behavior and their thermal expansion coefficient. These changes lead to microstructure modifications that affect the functional properties of planar

BaTi_{1-x}Zr_xO₃ composites. Thus, the design of ferroelectric composites should take into consideration the correlations between microstructure and residual stresses in order to optimize their functional properties.

Keywords: Barium titanate. Ferroelectric composites. Electroceramics.

Lista de Figuras

Figura 1-	Dispersão de ϵ' e ϵ'' referentes aos mecanismos de polarização espacial, dipolar, iônico e atômico. Os picos de ϵ'' correspondem às frequências de ressonâncias destes mecanismos	24
Figura 2-	Exemplo de estrutura piezoelétrica sem polarização espontânea.....	25
Figura 3-	Curva de histerese da polarização elétrica em relação ao campo elétrico aplicado em materiais ferroelétricos e desenho esquemático dos domínios ferroelétricos em diferentes posições da curva	27
Figura 4-	Energia livre de Gibbs de acordo com a teoria fenomenológica de Devonshire para diferentes temperaturas.....	30
Figura 5-	Estrutura perovskita apresentada pelo BaTiO ₃ na fase cúbica.....	31
Figura 6-	Permissividade elétrica do BaTiO ₃ através dos eixos a e c da fase tetragonal.....	32
Figura 7-	Permissividade elétrica de cerâmicas de BaTiO ₃ em função do tamanho de grão.....	33
Figura 8-	Configurações de tensões estudadas por SHIRANE; SATO	35
Figura 9-	Configurações possíveis dos grãos monocristalinos tetragonais das cerâmicas em relação aos eletrodos e as tensões bidimensionais aplicadas	37
Figura 10-	Temperaturas de transição de fase da solução sólida BaTi _{1-x} Zr _x O ₃ em função da quantidade de Zr ⁴⁺ para as fases cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica	39
Figura 11-	Diagrama da síntese dos nanopós de BaTi _(1-x) Zr _x O ₃ pelo método dos precursores poliméricos.....	45
Figura 12-	Diagrama da síntese dos nanopós de BaTi _(1-x) Zr _x O ₃ pelo método hidrotermal.....	47
Figura 13-	a) Estruturas tridimensionais cilíndricas utilizadas no cálculo por elementos finitos. b) Representação esquemática das amostras com 3 e 2 camadas	63
Figura 14-	Capacitor de placas paralelas, com área A e distância L entre as placas, a) não preenchido e b) preenchido por duas camadas com diferentes volumes e diferentes materiais dielétricos lineares, homogêneos e isotrópicos com permissividades elétrica ϵ_1 e ϵ_2	68
Figura 15-	Difratogramas das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal.....	70
Figura 16-	Micrografia e distribuição de tamanho de partícula das composições sintetizadas pelo método hidrotermal.....	71
Figura 17-	Potencial Zeta em função do pH das composições sintetizadas pelo método hidrotermal	73
Figura 18-	Micrografias, distribuição de tamanho de grão e grão médio das fitas homogêneas sinterizadas por a) 2 e b) 16 horas.....	75
Figura 19-	Curvas de dilatométrica das amostras prensadas com composições sintetizadas pelo método hidrotermal a) elevando a temperatura e b) reduzindo a temperatura.....	77
Figura 20-	Permissividade elétrica das amostras homogêneas sinterizadas por a) 2 e b) 16 horas	78
Figura 21-	Difratograma de Raios X e espectro Raman de fita cerâmica de BaTiO ₃ sinterizada por 2 horas.	81
Figura 22-	Perda dielétrica das amostras sinterizadas por 2 horas. a) BaTiO ₃ e b) BaTi _{1-x} Zr _x O ₃	82

Figura 23-	a) Representação das tricamadas simétricas estudadas. E b) resultado da sinterização vinculada de compósito com duas camadas com diferentes taxas de sinterização.....	83
Figura 24-	Tensões mecânicas derivadas do resfriamento da sinterização simuladas pelo método dos elementos finitos	85
Figura 25-	Corte transversal, distribuição e média dos tamanhos de grãos das amostras tricamadas sinterizadas por a)2 e b)16 horas.	86
Figura 26-	Espectro de EDX da interface entre as amostras $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$ e $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ sinterizadas por duas horas e micrografias contendo detalhes da interface.....	90
Figura 27-	Permissividade elétrica experimentais e previstas das amostras tricamadas.....	92
Figura 28-	a) Pentacamada considerada devido a difusão entre as camadas adjacentes das amostras tricamadas e b) comparação da permissividade experimental, simulada com a tricamada e simulada com a pentacamada para a composição $BaTiO_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3/BaTiO_3$	94
Figura 29-	Dependência da permissividade elétrica com o tamanho de grão de cerâmicas de a) $BaTiO_3$ e b) $BaTiO_3$, $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ e $BaTi_{0,75}Zr_{0,25}O_3$	95
Figura 30-	Simulação da permissividade elétrica de $BaTiO_3$ policristalino a partir do método de Buessem et al. para tensões mecânicas bidimensionais paralelas aos eletrodos de a) compressão e b) estiramento.....	96
Figura 31-	Micrografia eletrônica dos aglomerados e diâmetro médio das partículas dos nanopós das soluções sólidas $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ sintetizadas a) $x=0$, b) $x=0,05$, c) $x=0,1$, d) $x=0,15$, e) $x=0,2$ e f) $x=0,25$	100
Figura 32-	Difratogramas dos compostos $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ sintetizados e de uma amostra de $BaTiO_3$ (BT) sinterizada.....	101
Figura 33-	Micrografias eletrônicas evidenciando a microestrutura das amostras homogêneas a) $BaTiO_3$, b) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, c) $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, d) $BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$, e) $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ e f) $BaTi_{0,75}Zr_{0,25}O_3$	103
Figura 34-	a) Permissividade elétrica real e b) temperaturas das transições de fase das amostras homogêneas	105
Figura 35-	Curvas de histerese elétrica a 10 Hz das amostras homogêneas de $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$	106
Figura 36-	Micrografia das amostras do grupo 2 a) $BaTiO_3/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, b) $BaTiO_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, c) $BaTiO_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$, d) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, e) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$ e f) $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$, juntamente com o perfil de concentração de Zr^{4+} e a espessura da interface entre as camadas. Nas micrografias, cada camada é identificada pela notação BZTx, onde BT significa $x=0$	108
Figura 37-	Distribuição de tensões mecânicas em amostra $BaTiO_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ por elementos finitos devido a difente dilatação térmica.....	110
Figura 38-	Histerese elétrica obtida em 10 Hz para as amostras do grupo 2.....	111
Figura 39-	Coeficiente piroelétrico das amostras do grupo 2 a) $BaTiO_3/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, b) $BaTiO_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, c) $BaTiO_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$, d) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, e) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$ e f) $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$	113
Figura 40-	Permissividade elétrica real prevista pela regra da mistura simples de fases e permissividade elétrica real das amostras do grupo 2: a) $BaTiO_3/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, b) $BaTiO_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, c) $BaTiO_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$, d) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, e) $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$ e f)	115

	BaTi _{0,9} Zr _{0,1} O ₃ /BaTi _{0,85} Zr _{0,15} O ₃	
Figura 41-	a) Permissividade elétrica de uma amostra não tensionada de BaTiO ₃ e permissividade elétrica da mesma amostra após simular efeito de tensões mecânicas inhomogêneas na T _c . O perfil das tensões simuladas é mostrado no inset e baseado nas simulações da Figura 39. b) Comparação entre a permissividade elétrica experimental e as previsões pela regra da mistura de fase para a bicamada BaTiO ₃ /BaTi _{0,85} Zr _{0,15} O ₃ . Em azul, a previsão com os dados das amostras homogêneas e em vermelho, a previsão com os dados da amostra BaTiO ₃ alterados pela distribuição de tensão mecânica bidimensional do inset da Figura 43 a).....	117
Figura 42-	Micrografia das bicamadas BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ sinterizadas por a) 2 horas, b) 4 horas c) 8 horas e d) 16 horas, juntamente com o perfil de concentração de Zr ⁴⁺ obtido por EDS em modo “line scan” e a espessura da interface entre as respectivas camadas constituintes das heteroestruturas	119
Figura 43-	Coeficiente piezoelétrico d ₃₃ , campo coercitivo e polarização remanente a 10 Hz para as amostras homogêneas BZT0 (BaTiO ₃) e BZT20 e para as bicamadas BZT0/BZT20 sinterizadas por diferentes períodos.....	121
Figura 44-	Permissividade elétrica de amostras homogêneas de BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas.	122
Figura 45-	Coeficiente elétrico das amostras BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas	123
Figura 46-	Parte real da permissividade elétrica das amostras BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ , juntamente com a previsão da regra da mistura simples de fase.....	125

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Grau de pureza e fabricante dos reagentes utilizados neste trabalho.....	43
Tabela 2-	Composições das amostras produzidas em cada grupo de amostras (a '/' separa a composição de cada camada dos compósitos cerâmicos).....	49
Tabela 3-	Surfactantes utilizados em testes de estabilidade de partículas de BaTiO ₃ em água.....	58
Tabela 4-	Proporção entre os componentes utilizados na suspensão estável para deposição das folhas cerâmicas.....	60
Tabela 5-	Composições das fitas cerâmicas produzidas.....	61
Tabela 6-	Valores de área superficial específica e diâmetro efetivo obtidos pela técnica de BET.....	72
Tabela 7-	Resultados da análise das curvas de permissividade na fase paraelétrica com a equação de Curie-Weiss modificada para amostras sinterizadas por 2 e 16 horas.....	79
Tabela 8-	Espessura da interface obtida por EDX das amostras tricamadas sinterizadas por 2 e 16 horas.....	89
Tabela 9-	Temperatura do máximo de permissividade das amostras tricamadas.....	93
Tabela 10-	Parâmetros de rede 'a' e fatores de tolerância calculados para as soluções sólidas sintetizadas.....	101
Tabela 11-	Densidades relativas à de um monocristal de BaTiO ₃ , diâmetro médio dos grãos das cerâmicas homogêneas (amostras do grupo 1) e temperatura de início de sinterização. A '/' separa os valores dos diâmetros médio da distribuição bimodal apresentada por esta amostra.....	104
Tabela 12-	Polarização remanente P _r , campo coercitivo C _c e o coeficiente piezoelétrico d ₃₃ das amostras homogêneas de BaTi _{1-x} Zr _x O ₃	106
Tabela 13-	Espessura da interface entre as camadas das amostras e diâmetro médio de grão presente em cada camada. *A camada BZT5 apresenta distribuição bimodal de tamanho de grãos.....	109
Tabela 14-	Estiramento na camada BaTiO ₃ devido à contração térmica das amostras bicamadas.....	110
Tabela 15-	d ₃₃ , campo coercitivo e polarização remanente das amostras do grupo 2.....	112
Tabela 16-	Tamanho médio de grão das amostras BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ e das amostras homogêneas correspondentes para distintos tempos de sinterização.....	120
Tabela 17-	Densidades relativas das amostras homogêneas e bicamadas sinterizadas a 1300 °C por 2, 4, 8 e 16 horas.....	122
Tabela 18-	Temperatura do máximo de permissividade elétrica correspondente às camadas BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ e BaTiO ₃ experimental e previstas das amostras BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ , sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas.....	124

Sumário

Capítulo 1 Introdução	17
Capítulo 2 Revisão bibliográfica	21
2.1 Materiais dielétricos.....	21
2.2 Ferroelétricos	24
2.2.1 O titanato de bário (BaTiO_3)	31
Capítulo 3 Métodos e Metodologia	43
3.1 Sínteses dos compostos $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	43
3.1.1 Método dos precursores poliméricos	43
3.1.2 Método hidrotermal.....	46
3.2 Caracterização dos nanopós sintetizados	48
3.2.1 Difração de Raios X pelo método do pó	48
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	48
3.2.3 Adsorção de N_2 – BET	48
3.3 Preparação das amostras cerâmicas convencionais.....	49
3.3.1 Obtenção das cerâmicas a partir dos nanopós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos	49
3.3.2 Caracterização estrutural e microestrutural	50
3.3.3 Caracterização das propriedades funcionais.....	51
3.4 Preparação de fitas cerâmicas	55
3.4.1 Obtenção das fitas cerâmicas a partir dos nanopós sintetizados pelo método hidrotermal	55
3.4.2 Caracterização estrutural e microestrutural das fitas cerâmicas	61
3.4.3 Caracterização funcional das fitas cerâmicas	62
3.5 Simulação da distribuição das tensões mecânicas nos compósitos planares.....	62
3.6 Efeito de tensões mecânicas bidimensionais em cerâmicas de BaTiO_3 pela teoria fenomenológica de Devonshire	63
3.7 A regra da mistura simples de fase	66
Capítulo 4 Resultados e Discussão.....	69
4.1 Fitas cerâmicas	69

4.1.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal	69
4.1.2 Caracterização microestrutural das fitas cerâmicas homogêneas (uma camada)	74
4.1.3 Caracterização dielétrica das fitas cerâmicas homogêneas (uma camada)	77
4.1.4 Caracterização microestrutural das fitas compósitas planares tricamadas.....	83
4.1.5 Caracterização dielétrica das fitas compósitas planares tricamadas	91
4.1.6 Conclusões parciais.....	98
4.2 Cerâmicas convencionais	99
4.2.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos	99
4.2.2 Caracterização microestrutural das amostras cerâmicas homogêneas	102
4.2.3 Caracterização funcional das amostras cerâmicas homogêneas	104
4.2.4 Caracterização microestrutural das cerâmicas compósitas planares bicamadas $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ com $x(\text{ou } y)=0, 0,05, 0,1$ e $0,15$ (amostras do grupo 2)	107
4.2.5 Caracterização funcional das cerâmicas compósitas planares bicamadas $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ com $x(\text{ou } y)=0, 0,05, 0,1$ e $0,15$ (amostras do grupo 2)	111
4.2.6 Caracterização microestrutural dos compósitos planares bicamadas $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ sinterizados por 2, 4, 8 e 16 horas (amostras do grupo 3)	118
4.2.7 Caracterização funcional dos compósitos planares bicamadas $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ sinterizados por 2, 4, 8 e 16 horas (amostras do grupo 3)	120
4.2.8 Conclusões parciais.....	126
Capítulo 5 Conclusões.....	129
Capítulo 6 Trabalhos futuros e publicações.....	131
Referências.....	133

Capítulo 1 Introdução

Ferroelétricos são uma classe de materiais que não apresentam centro de simetria e sua orientação da polarização elétrica permanente pode ser alterada conforme aplicação de campos elétricos externos. A ferroeletricidade é um fenômeno tecnologicamente importante e os ferroelétricos são aplicados, por exemplo, em moduladores eletro-ópticos, memórias ferroelétricas, detectores piroelétricos, atuadores, capacitores e vários outros dispositivos.¹⁻³

Dentre os ferroelétricos destacam-se o $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT) e o $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (PLZT) por possuírem as propriedades físicas mais interessantes para aplicações tecnológicas.⁴ No entanto, estes compostos à base de chumbo possuem desvantagens como alta volatilidade e toxicidade, o que fez com que alguns países homologassem regras para restrição do seu uso. Primeiramente, em 1989, o Japão restringiu o descarte de resíduos à base de chumbo no meio ambiente para proteger seus recursos hídricos e, posteriormente, a União Européia, em 2002, implementou regras de controle e restrição de chumbo em equipamentos eletrônicos, prevendo a eliminação de seu uso em um futuro próximo.⁵⁻⁶

O ferroelétrico titanato de bário, BaTiO_3 , é um promissor substituto dos compostos à base de chumbo. No entanto, são necessárias modificações para que as suas propriedades físicas atinjam os valores exigidos nos componentes eletrônicos.⁷⁻¹⁰ Por exemplo, em aplicações piezoelétricas, as cerâmicas de PZT possuem coeficiente piezoelétrico d_{33} na ordem de 380 pC/N¹¹, enquanto que o BaTiO_3 puro possui d_{33} em torno de 100 pC/N.¹² Porém, ao modificá-lo substituindo parte do bário e do titânio por cálcio e zircônio, respectivamente, d_{33} superiores a 600 pC/N podem ser obtidos.⁷

O BaTiO_3 é usado como dielétrico em capacitores multi-camadas¹³, que são dispositivos formados pela superposição de camadas micrométricas de BaTiO_3 -modificado intercaladas por eletrodos de níquel. A alta demanda por estes componentes (superior a 3 bilhões de unidades anuais somente nos Estados Unidos) é crescente devido ao seu emprego em diversos equipamentos elétricos (e.g. telefones móveis, computadores pessoais e automóveis) e a sua miniaturização exige uma busca incessante por dielétricos mais eficientes.¹⁴ Para os dielétricos é

importante a escolha do dopante, o controle do tamanho de grão, a estabilização da fase ferroelétrica, a eliminação de poros e a redução da perda dielétrica.^{8,15} Além disso, para satisfazer padrões internacionais¹⁶, a capacitância destes componentes não deve variar com a temperatura para não alterar as características dos circuitos elétricos em diferentes condições de funcionamento.

Duas metodologias comerciais são usadas para modificar o BaTiO_3 e estabilizar sua permissividade elétrica em amplo intervalo de temperatura, a saber:

- a) Criar uma estrutura “core-shell” nos grãos da cerâmica, onde o core é composto por BaTiO_3 tetragonal enquanto que o shell é composto por outra fase de BaTiO_3 modificado. Desta forma, os diferentes parâmetros de rede tensionam a microestrutura na interface entre as duas fases. Essas tensões alteram as propriedades do dielétrico e estendem, por um amplo intervalo de temperatura, os seus altos valores de permissividade.¹⁷⁻²¹
- b) o uso de dopantes adequados para elevar a difusividade da transição de fase e estendê-la por um amplo intervalo de temperaturas. Substituições do Ti^{+4} , individualmente por Sn^{+4} 22-24, Hf^{+4} 25-27, Ce^{+4} 28-29 ou Zr^{+4} 30-31 são algumas das maneiras de se obter esta transição de fase difusa. Particularmente a adição de Zr^{+4} leva à formação de uma solução sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ para qualquer valor de x, que apresenta redução gradativa da temperatura de Curie e aumento na difusividade da transição de fase.³²

O uso da regra da mistura simples de fase é uma terceira alternativa para estabilizar as propriedades de dielétricos. A regra é utilizada para estimar as frações volumétricas de cada composição para criar um compósito com perfil de permissividade elétrica desejado³³. No entanto, estudos em filmes finos³⁴⁻³⁷ e em compósitos planares³⁸⁻³⁹ evidenciaram o efeito de difusão composicional na interface⁴⁰⁻⁴¹ e a presença de tensões mecânicas⁴², que geram alterações não previstas pelas regras de mistura.

Assim sendo, para a obtenção de compósitos cerâmicos ferroelétricos deve se atentar não somente aos efeitos individuais de cada fase componente, mas também de efeitos derivados do modo como estes compósitos são processados. Assim, no presente trabalho de doutorado propusemos a responder à pergunta: é possível produzir compósitos cerâmicos planares com frações volumétricas constituídas pela solução sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, correlacionando suas propriedades

funcionais e microestruturais, além de explorar a validade da “regra da mistura simples de fase” e melhorar as suas propriedades dielétricas?

Este trabalho de doutorado foi financiado pela CAPES e teve parte de seus experimentos desenvolvidos no **CEMAD (Caracterització Elèctrica de Materials i Dispositius)** – Departamento de Física Aplicada – Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona, Espanha) sob co-orientação do Prof. Dr. José Eduardo García e parte desenvolvida no **Departamento Optische Materialien** - Leibniz-Institut für Neue Materialien GmbH – Saarland Universität (Saarbrücken, Alemanha) sob co-orientação do Dr. Peter William de Oliveira.

Capítulo 2 Revisão bibliográfica

2.1 Materiais dielétricos

Dielétricos são materiais que apresentam pequena quantidade de portadores de carga e energia necessária para a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução superior a 2 eV.⁴³ Ao contrário do que ocorre em condutores, as cargas elétricas nos dielétricos não se movimentam livremente. Sob ação de campo elétrico externo, elas se distanciam. Este distanciamento ($\vec{d}$) entre as cargas (q) dá origem aos dipolos elétricos, aos quais está associado um momento de dipolo

$$\vec{p} = q\vec{d}. \quad (1)$$

A tendência das cargas se afastarem para gerar um momento de dipolo elétrico ($\vec{p}$) em presença de campo elétrico ($\vec{E}$) é dada pelo tensor polarizabilidade ($\vec{\alpha}$) do material, ou seja,

$$\vec{p} = \vec{\alpha}\vec{E}. \quad (2)$$

A densidade de dipolos em um dielétrico é a sua polarização

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}}{V}. \quad (3)$$

No entanto, em dielétricos lineares, uma relação direta entre o campo elétrico e a polarização do material é dada por

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}, \quad (4)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material.

Ao posicionar um material dielétrico entre as placas de um capacitor, o capacitor terá sua capacidade de armazenamento de carga amplificada em ϵ_r .⁴⁴ Isso

decorre da interação entre as cargas de polarização induzidas no dielétrico com as cargas elétricas livres cedidas pelo circuito (bateria) às placas do capacitor. Esta interação reduz a quantidade efetiva de cargas nas placas, que é compensada por mais cargas cedidas pelo circuito. Portanto, o capacitor acumula tanto as cargas que acumulava previamente ao dielétrico quanto o equivalente às cargas de polarização induzidas no dielétrico.

Existem 4 diferentes contribuições para a polarização de um material dielétrico sob ação de campo elétrico externo⁴³:

- 1- Polarização eletrônica: correspondente ao deslocamento da posição da nuvem eletrônica ao redor do núcleo atômico;
- 2- Polarização iônica: correspondente ao deslocamento de íons da rede cristalina do material em relação à sua posição de equilíbrio;
- 3- Polarização dipolar: correspondente ao alinhamento de dipolos elétricos permanentes presentes no material com a direção do campo elétrico aplicado e;
- 4- Polarização por cargas espaciais: correspondente à migração de portadores de carga no material.

Todas estas 4 contribuições afetam a constante dielétrica final apresentada pelo dielétrico, que pode ser representada por

$$\epsilon_r = \epsilon_{eletrônica} + \epsilon_{iônica} + \epsilon_{dipolar} + \epsilon_{cargasespaciais} \quad (5)$$

Sob ação de campo elétrico alternado, deve ser considerada uma constante dielétrica complexa

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (6)$$

na qual a parte imaginária inclui efeitos de perdas energéticas durante os processos de polarização e é utilizada para definir a perda dielétrica do material por

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

Os dielétricos não respondem imediatamente às variações do campo elétrico, sendo que há uma dependência da permissividade elétrica com a frequência do

campo elétrico oscilante aplicado como apresentada na Figura 1. A polarização eletrônica e a iônica podem ser modeladas, em primeira aproximação, por osciladores harmônicos. Além disso, observa-se que suas frequências de ressonância estão entre 10^{15} e 10^{13} Hz, respectivamente. A partir desta frequência, as nuvens eletrônicas ou os íons não conseguem mais acompanhar a oscilação do campo elétrico aplicado.⁴⁵

A polarização dipolar é modelada a partir de saltos da orientação do dipolo permanente entre sítios inicialmente simétricos, mas cuja simetria é quebrada por aplicação de campo elétrico externo. Os dipolos são considerados não interagentes e imersos em um meio viscoso. O tempo médio em que o dipolo permanece em cada orientação é conhecido como tempo de relaxação e é nele que podem ser considerados também os efeitos térmicos. Este modelo foi proposto inicialmente por Debye e é utilizado para descrever a dispersão da permissividade elétrica associada a dielétricos polares. No entanto, em muitos casos existe uma distribuição de tempos de relaxação e correções que devem ser adicionadas.⁴⁶

Por último, a polarização por carga espaciais é originada de saltos coletivos de portadores de carga por sítios da rede, geralmente associados a defeitos ou inomogeneidades nos dielétricos. É também modelado por mecanismos de relaxação e possuem frequência de ressonância em torno de 10^4 Hz.⁴⁵

Figura 1- Dispersão de ϵ' e ϵ'' referentes aos mecanismos de polarização espacial, dipolar, iônica e atômico. Os picos de ϵ'' correspondem às frequências de ressonâncias destes mecanismos.

Fonte: Adaptada de MOULSON; HERBERT.⁴⁵

2.2 Ferroelétricos

Todos os materiais tem suas dimensões alteradas pela ação de campo elétrico externo.^{43,45,47-48} Esta alteração, que é quadrática com o campo, é conhecida como eletrostrição. E a relação entre a deformação (X) e o campo elétrico aplicado (E), mediado pelo tensor eletrostritivo (Q) é

$$X_{ij} = Q_{ijkl} E_k E_l. \quad (8)$$

Os monocristais podem ser classificados em 32 grupos pontuais de simetria. Destes 32 grupos pontuais, 21 não possuem centro de inversão. E destes 21 grupos, 20 apresentam separação de cargas elétricas sob aplicação de tensões mecânicas. O efeito da separação de cargas elétricas sob aplicação de tensões mecânicas é chamado de 'piezoelectricidade'. Associado a ele há o efeito recíproco: deformações mecânicas induzidas por aplicação de campo elétrico. Estes efeitos são utilizados em atuadores e transdutores e são descritos pelas equações

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (9)$$

e

$$X_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (10)$$

onde P é a polarização, σ o tensor das tensões mecânicas, X o tensor das deformações mecânicas, E o campo elétrico e d o coeficiente piezoelétrico. Um exemplo de estrutura piezoelétrica é dada na Figura 2.

Figura 2- Exemplo de estrutura piezoelétrica sem polarização espontânea

Fonte: Adaptada de SALAH.⁴⁹

Dos 20 grupos pontuais piezoelétricos, 10 possuem polarização permanente em ausência de campos elétricos ou tensões mecânicas. A polarização permanente destes materiais pode ter sua amplitude alterada por mudanças homogêneas de temperatura e, por isso, recebem o nome de piroelétricos.^{47,48}

O coeficiente piroelétrico (p) é dado pela variação da polarização (P) em relação à variação da temperatura (T) sob deformação (X) nula, ou seja,

$$p_i = \frac{\partial}{\partial T} P_i^X. \quad (11)$$

Os piroelétricos possuem aplicação como sensores de ondas eletromagnéticas e são empregados, por exemplo, em imageamento infravermelho.⁵⁰

Em alguns dos materiais piroelétricos, é possível alterar a direção da polarização por aplicação de campo elétrico externo. A estes materiais, dá-se o nome de ferroelétricos.

Nesta classe de materiais, a dependência da polarização com um campo elétrico externo é não linear e descrita por uma curva de histerese, conforme mostrada na Figura 3. No ponto A, um ferroelétrico hipotético possui todos os dipolos orientados na mesma direção e é, portanto, conhecido como uma amostra 'monodomínio'. Na medida em que se aplica um campo elétrico em direção contrária aos dipolos (A-B), algumas regiões começam a ter sua polarização e orientação cristalina alteradas. Estas regiões nucleadas pelo campo elétrico externo com polarização homogênea em seu interior são novos domínios ferroelétricos. Na medida em que o campo externo aumenta em amplitude, os domínios ferroelétricos nucleados crescem (B-C) e coalescem (C-D) até o ponto em que há reversão total de todos os dipolos da amostra. Neste momento, o ferroelétrico hipotético é, novamente, um monodomínio orientado em direção oposta ao original. Com posterior aumento do campo, não há mais dipolos a serem reorientados, apenas aumento na distância entre as cargas que os compõe e, portanto, há saturação da polarização (D). Com a remoção do campo elétrico, os dipolo reestabelecem sua amplitude original (E). A aplicação de um novo campo em direção oposta repete as alterações nas configurações dos domínios ferroelétricos completando o ciclo. O campo necessário para anular a polarização do material ferroelétrico é chamado de Campo Coercitivo e a polarização do ferroelétrico em campo nulo é chamada de Polarização Remanente.

Figura 3- Curva de histerese da polarização elétrica em relação ao campo elétrico aplicado em materiais ferroelétricos e desenho esquemático dos domínios ferroelétricos em diferentes posições da curva

Fonte: Elaborada pelo autor.

Amostras monodomínios podem ser obtidas com monocristais submetidos à transição de fase apolar/polar em presença de campo elétrico externo. No entanto, geralmente, os ferroelétricos não possuem uma polarização uniforme pois são constituídos de vários domínios ferroelétricos. A formação destes domínios ocorre para minimizar a energia interna, por exemplo, durante as transições de fase, pois nelas são induzidas tensões mecânicas e campos elétricos devido à alteração na estrutura cristalina do ferroelétrico. Os domínios possuem orientação definida pela estrutura cristalina e são separados por paredes de domínios específicas para cada simetria. Por exemplo, a estrutura tetragonal possui paredes de domínio 180° e 90° , que separam domínios com polarizações opostas entre si ou polarizações ortogonais entre si, respectivamente.⁴⁸

Uma segunda histerese é observada nos ferroelétricos em experimentos que avaliam a deformação de uma amostra com o campo elétrico aplicado.^{48,51} Esta curva se assemelha a uma “borboleta” e tem sua origem no efeito piezoelétrico e no movimento das paredes de domínio. Ao aplicar campo elétrico em um ferroelétrico

não polarizado, inicialmente ele se deforma na direção do campo por efeito eletrostritivo. Na medida em que domínios se alinham com o campo, a amostra se deforma também por efeito piezoelétrico e se polariza. Ao reduzir o campo, a deformação se extingue, mas a polarização remanente continua. Invertendo o sentido do campo elétrico, o material polarizado contrai sob efeito piezoelétrico. No entanto, ao aplicar campos mais intensos, a polarização é revertida e a deformação volta a ficar positiva. Ao se retirar o campo, o material estará polarizado na direção oposta à primeira e o ciclo pode ser recommçado.

A movimentação de paredes de domínio também é importante em propriedades a pequenos campos elétricos.⁵² Nestas intensidades de campos, as paredes de domínio podem vibrar em torno de posições de equilíbrio ou se deformar ou saltar, afetando a constante dielétrica e as propriedades mecânicas. Mas podem ter a movimentação dificultada ou impedida, por exemplo, por defeitos como vacâncias de oxigênio ou impurezas.

As propriedades dos ferroelétricos podem então ser classificadas como i) intrínsecas, quando dependem de fatores somente relacionados à rede cristalina, como o momento dipolar ou, ii) extrínsecas quando estão relacionadas a fatores como movimento de paredes de domínios, impurezas e efeitos externos.⁴⁸

A temperatura na qual o ferroelétrico torna-se apolar é conhecida como ponto Curie (T_c). A partir desta temperatura, T , a polarização é nula e a permissividade elétrica (ϵ) do material obedece o comportamento de Curie-Weiss, ou seja,

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (12)$$

onde T_0 é conhecida como temperatura de Curie e C é a constante de Curie.

O modo como a polarização se anula define o caráter da transição de fase: i) primeira ordem caso ela se anule descontinuamente, ou ii) segunda ordem caso se anule continuamente. No entanto existe um terceiro caráter: o relaxor, presente em ferroelétricos contendo heterogeneidades nanométricas.⁵³ A transição de fase relaxora é caracterizada por ser difusa, apresentar dispersão da permissividade elétrica com a frequência do campo elétrico de análise, desvio do comportamento de Curie-Weiss e manutenção da polarização até temperaturas muito superiores a T_c .

Para descrever a termodinâmica das transições de fase dos ferroelétricos, Devonshire desenvolveu uma teoria fenomenológica⁵⁴⁻⁵⁵, baseada na teoria de Landau e Ginzburg, a partir da expansão da energia elástica de Gibbs (G_1) em termos da polarização (P), a tensões mecânicas nulas, com coeficientes α , β e γ :

$$G_1 = G_{10} + \alpha P^2 + \beta P^4 + \gamma P^6 \quad (13)$$

onde

$$\alpha = \frac{C}{T - T_0} \quad (14)$$

para descrever o comportamento de Curie-Weiss da permissividade elétrica na fase apolar e $\gamma > 0$. A partir desta energia livre, os mínimos são encontrados através da derivada de G_1 em relação a P , comprovando que é possível obter fase estável com $P \neq 0$. As curvas da energia livre de Gibbs para transições de primeira ordem e segunda ordem são mostradas na Figura 4. Para as transições de primeira ordem é observado que em temperaturas (T) muito acima de T_c , somente a fase paraelétrica é estável. Ao se aproximar de T_c , algumas fases polares podem ser estabilizadas sob ação de campo elétrico externo. Quando $T = T_c$, ambas as fases polares e a fase apolar são estáveis. Entre T_c e T_0 , as fases polares são estáveis, com a fase apolar metaestável. No entanto, abaixo de T_0 , a fase apolar é instável, sendo possível a presença apenas das fases polares. Para as transições de segunda ordem não há fases metaestáveis, portanto, quando $T \geq T_c$ somente a fase apolar é estável e quando $T < T_c$, somente as fases polares são estáveis.

Figura 4- Energia livre de Gibbs de acordo com a teoria fenomenológica de Devonshire para diferentes temperaturas.

1ª Ordem

2ª Ordem

Fonte: Adaptada de ARVEUX.⁵⁶

A teoria fenomenológica é uma poderosa ferramenta para investigação das propriedades dos ferroelétricos e é utilizada em diferentes ocasiões para prever mudança de comportamentos das propriedades sob ações de campos externos, variação de temperatura ou variação de tensões mecânicas. Suas limitações estão em não considerar tamanhos finitos, inhomogeneidades de campo e não dar informação quanto aos mecanismos microscópicos relativos às propriedades descritas. Sendo limitada a descrever propriedades de monocristais monodomínios. No entanto, médias aritméticas e ponderações acerca das variáveis termodinâmicas podem ser levadas em consideração para utilizá-la na descrição de propriedades ferroelétricas de cerâmicas com grãos multidomínios.⁵⁸⁻⁵⁹

Dentre os ferroelétricos, destacam-se o $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT) e o $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (PLZT) por possuírem as propriedades mais interessantes para aplicações tecnológicas.⁴ No entanto, como estes compostos à base de chumbo possuem desvantagens como alta volatilidade e toxicidade, alguns países homologaram regras para restrição do seu uso. Primeiramente, em 1989, o Japão restringiu o

descarte de resíduos a base de chumbo no meio ambiente para proteger seus recursos hídricos e, posteriormente, a União Européia, em 2002, implementou regras de controle e restrição de chumbo em equipamentos eletrônicos, prevendo a eliminação de seu uso em um futuro próximo.⁵⁻⁶ Assim sendo, o BaTiO_3 é considerado um substituto promissor dos ferroelétricos a base de chumbo.⁵⁹

2.2.1 O titanato de bário (BaTiO_3)

O titanato de bário (BaTiO_3) é um material ferroelétrico, descoberto em 1943 simultaneamente nos Estados Unidos, na União Soviética e no Japão, de grande importância científica e tecnológica. Atualmente, ele é empregado em transdutores elétrico-mecânicos^{7,12}, detectores piroelétricos⁶⁰, memórias ferroelétricas⁶²⁻⁶³, moduladores eletro-ópticos⁶³, detectores de umidade e gases⁶⁵⁻⁶⁶ e capacitores multicamadas.^{18,20}

Seu arranjo estrutural é chamado de perovskita e na sua fase apolar possui estrutura cúbica. Nesta fase, sua cela unitária, Figura 5, consiste em um cubo cujos vértices são os átomos de Ba^{2+} , circunscrevendo um octaedro de átomos de oxigênio que, por sua vez abriga em seu interior o átomo de Ti^{4+} . Esta fase apolar é estável acima de 120 °C. Abaixo desta temperatura, o BaTiO_3 apresenta 3 fases polares estáveis: entre 0 e 120 °C a fase tetragonal, entre -90 e 0 °C a fase ortorrômbica e abaixo de -90 °C a fase romboédrica.⁴⁷

Figura 5- Estrutura perovskita apresentada pelo BaTiO_3 na fase cúbica ($T > T_c$) e em uma fase polar ($T < T_c$), no caso, a tetragonal.

Fonte: Adaptada de WIKICOMMONS.⁶⁶

Cada uma destas possíveis estruturas ferroelétricas limita a polarizabilidade ao longo dos diferentes eixos. Desta forma, um monocristal apresenta anisotropia de suas propriedades. Por exemplo, conforme observado na Figura 6⁶⁷, sua permissividade elétrica ao longo do eixo “c” é menor do que ao longo do eixo “a”. Esta diferença ocorre devido à dificuldade de deslocamento do átomo de Ti^{4+} ao longo da direção de polarização, mas que possui maior amplitude de movimento ao longo das direções não polares. No entanto, em sua forma policristalina, uma média das propriedades nas várias direções é obtida.⁶⁸

Figura 6- Permissividade elétrica do BaTiO_3 através dos eixos ‘a’ e ‘c’ da fase tetragonal.

Fonte: Adaptada de MERZ.⁶⁷

2.2.1.1 Efeito do tamanho de grão nas cerâmicas de BaTiO_3

O tamanho de grão afeta as propriedades elétricas do BaTiO_3 . As primeiras análises sobre este efeito foram realizadas por Buessem et al.⁶⁸ estudando a permissividade elétrica apresentada por cerâmicas e monocristais. Um monocristal apresenta permissividade elétrica de 4000 e 170 ao longo dos eixos ‘a’ e ‘c’, respectivamente.⁶⁹ No entanto, Buessem et al. referem-se a um artigo* sobre cerâmicas com grãos em torno de 1 μm apresentando permissividade elétrica de 6000. Desta forma, Buessem et al. propuseram que a diferença entre grãos com

* ANAN'EVA, A.A.; UGRYUMOVA, M.A.; STRIZHKOV, B. V. Some anomalous properties of chemically pure barium titanate ceramic. *Bulletin of Academy of Science USSR Physical Series*, v.24, p.1395-1397, 1960.

distintos tamanhos era a quantidade de domínios ferroelétricos presentes. Ou seja, grãos pequenos (da ordem de 1 μm) seriam monodomínios, portanto não poderiam aliviar tensões mecânicas internas decorrentes das transições de fase. Enquanto que grãos grandes ($>1 \mu\text{m}$) seriam isentos destas tensões residuais. Desta forma, concluíram que quanto maior a tensão mecânica interna, maior a permissividade elétrica.

Posteriormente, Arlt et al.⁷⁰ mostraram que domínios ferroelétricos podem ter espessuras da ordem de 0,3 μm . E, portanto, a variação da permissividade elétrica com o tamanho dos grãos das cerâmicas, apresentado na Figura 7, estaria relacionado à densidade de paredes de domínios ferroelétricos. E, portanto, a um aumento da contribuição extrínseca na permissividade elétrica das amostras com grãos em torno de 1 μm .

Figura 7- Permissividade elétrica de cerâmicas de BaTiO_3 em função do tamanho de grão.

Fonte: Adaptada de ARLT.⁷⁰

Ao se reduzir os tamanhos de grão de cerâmicas (abaixo de 1 μm) é observada novamente uma diminuição da permissividade. Frey et al.⁷¹ identificaram redução da tetragonalidade destas partículas por difração de Raio-X e observaram estabilização da fase ortorrômbica por espectroscopia Raman. Posteriormente, Frey et al.⁷² relataram os efeitos do contorno de grão nas propriedades dielétricas das cerâmicas de BaTiO_3 . Então, consideraram as cerâmicas como sendo formadas por uma fração volumétrica de contorno de grão com permissividade elétrica pequena e outra fração volumétrica de BaTiO_3 tetragonal com alta permissividade elétrica. Na

medida em que o grão diminui, a fração volumétrica de contorno de grão aumenta, reduzindo a permissividade total da cerâmica.

Também é conhecido o efeito do tamanho de grão no coeficiente piezoelétrico do BaTiO_3 ⁷³, sendo relacionado à densidade de domínios ferroelétricos, como anteriormente citado por Arlt et al.⁷⁰ para a permissividade elétrica.

2.2.1.2 Tensões mecânicas e as propriedades elétricas do BaTiO_3

O efeito da aplicação de tensões mecânicas em BaTiO_3 foi investigado por vários autores. Inicialmente, Takagi et al.⁷⁴ estudaram o efeito de tensões uniaxiais de compressão ortogonais aos eletrodos em amostras cerâmicas de BaTiO_3 . Eles relataram que o aumento da tensão aplicada reduz todas as propriedades analisadas: a permissividade elétrica, a temperatura de Curie e a polarização remanente. Merz⁷⁵ estudou o efeito de tensões hidrostáticas de compressão em monocristais, mostrando que o aumento da tensão reduz linearmente a temperatura de Curie. Merz concluiu, neste estudo, que a redução dos parâmetros de rede estabiliza a fase cúbica em menores temperaturas. Shirane e Sato⁷⁶ estudaram diferentes configurações de tensões aplicadas em cerâmicas, como mostrado na Figura 8. Foi observado que a compressão hidrostática em cerâmicas (Figura 8 a) provoca os mesmos resultados observados em monocristais por Merz e, foram reproduzidos os mesmos resultados de Takagi em cerâmicas sob compressão uniaxial ortogonal aos eletrodos (Figura 8 c). No entanto, a compressão uniaxial aplicada em direções paralelas às faces dos eletrodos (Figura 8 b) aumenta a temperatura de Curie. A justificativa dos autores para este novo resultado é estabilização, com a compressão paralela, da fase tetragonal na direção ortogonal aos eletrodos em maiores temperaturas.

Figura 8- Configurações de tensões estudadas por Shirane e Sato.

Fonte: Adaptada de SHIRANE; SATO.⁷⁶

Estes resultados dos estudos iniciais do efeito de tensões nas propriedades do BaTiO₃ apontaram para um dilema: segundo Forsbergh⁵⁷, a energia livre utilizada por Devonshire⁵⁵ em sua teoria fenomenológica para a fase tetragonal prediz que, tanto a ação de tensões hidrostáticas quanto a ação de tensões bidimensionais paralelas aos eletrodos reduzem a temperatura de Curie linearmente com o aumento das tensões mecânicas. O próprio Forsbergh⁵⁷ resolve esta incoerência adicionando termos de ordem superiores à expansão da energia livre A , para um monocristal tetragonal sob pressão bidimensional nas direções “a” e “b” com eletrodos na direção “c”, representada na equação 15, onde x , y e z são as tensões mecânicas, P é a polarização e os demais termos são coeficientes da expansão. Com estes novos termos, Forsbergh mostra que a dependência da temperatura de Curie com as tensões aplicadas possui uma componente com dependência quadrática em ambos os casos e mostra que, no caso da configuração de tensões mecânicas bidimensionais para o BaTiO₃, o termo linear é nulo.

$$\begin{aligned}
 A(x, y, z, P) = & \frac{1}{2} c_{11}^P (x^2 + y^2 + z^2) + c_{12}^P (yz + zx + xy) + \frac{1}{2} \chi'' P^2 + \frac{1}{4} \xi_{11}'' P^4 \\
 & + g_{11} z P^2 + g_{12} (x + y) P^2 + \frac{1}{6} \zeta'' P^6 + \beta_{11} z P^4 + \beta_{12} (x + y) P^4 \\
 & + \gamma_{11} z^2 P^2 + \gamma_{12} (x^2 + y^2) P^2 + \gamma_{13} xy P^2 + \gamma_{14} (yz + zx) P^2 \\
 & + \delta_{11} (x^3 + y^3 + z^3) + \delta_{12} xyz \\
 & + \delta_{13} [y(z^2 + x^2) + z(x^2 + y^2) + x(y^2 + z^2)]
 \end{aligned} \tag{15}$$

Jaffe et al.⁷⁷ confirmaram a análise de Forsbergh através do estudo do efeito da tensão mecânica bidimensional em uma amostra esférica cerâmica de BaTiO_3 com eletrodos aplicados em sua face externa e em sua face interna. A amostra era uma fina casca esférica cerâmica de BaTiO_3 , vedada e mergulhada em uma câmara sob ação de pressão isostática. Sua permissividade elétrica foi investigada em função da temperatura e da pressão; e, segundo os autores, as componentes do tensor das tensões mecânicas eram uma soma da tensão isostática aplicada ortogonal à superfície com uma componente bidimensional.

Samara⁷⁸ investigou a dependência da permissividade elétrica com a pressão hidrostática em cerâmicas e na direção “c” de monocristais de BaTiO_3 . Foi mostrado que o valor da permissividade elétrica na direção “c” dos monocristais aumenta com a pressão, enquanto que comportamento oposto é observado nas amostras cerâmicas. Samara conclui que o aumento na pressão aumentou a permissividade elétrica nos monocristais por ter transformado domínios do tipo “c” em domínios do tipo “a” (aumentando a permissividade na direção do eixo “c” e reduzindo na direção “a”). Já as cerâmicas, como elas são compostas por grãos cristalinos aleatoriamente orientados, sua permissividade elétrica total é função tanto da permissividade na direção “c” (que aumenta com a pressão) quanto da permissividade na direção “a” (que diminui com aumento da pressão), e, na média, seu valor diminui com o aumento da pressão.

O cálculo do efeito das tensões hidrostáticas na permissividade elétrica de cerâmicas foi realizado por Lee et al.⁵⁸ Segundo suas simulações, tensões compressivas reduzem a permissividade elétrica ao passo que tensões de estiramento aumentam a permissividade elétrica de cerâmicas tetragonais de BaTiO_3 . O método de cálculo é baseado no potencial elástico de Gibbs do BaTiO_3 (teoria fenomenológica de Devonshire⁵⁵⁻⁵⁶), portanto, deve ser lembrado que as cerâmicas são aproximadas por materiais compostos por grãos monocristalinos monodomínios.

Buessem et al.⁷⁹ simularam o efeito de tensões de compressão bidimensional paralelas aos eletrodos em cerâmicas de BaTiO_3 com diferentes granulometrias. Para isso, as diferentes granulometrias são emuladas a partir de tensões pré-aplicadas aos grãos que compõe as amostras. E a permissividade total é obtida a partir da média da permissividade elétrica de duas possíveis configurações das posições dos grãos (monocristalinos monodomínios tetragonais) em relação aos

eletrodos e às tensões bidimensionais aplicadas: 1- eletrodos são aplicados nas faces ortogonais à direção cristalina “c” e as compressões são aplicadas nas faces ortogonais às direções “a”; 2- eletrodos são aplicados nas faces ortogonais à direção cristalina “a” e as tensões são aplicadas na face ortogonal à direção “c” e na outra face ortogonal à direção “a”, conforme mostrado na Figura 9. Seus resultados mostram que, em cerâmicas de grãos em torno de 1 μm , as tensões compressivas bidimensionais contribuem para um aumento da permissividade elétrica, ao passo que em cerâmicas com grãos maiores, as tensões bidimensionais contribuem para reduzir a permissividade elétrica.

Figura 9- Configurações possíveis dos grãos monocristalinos tetragonais das cerâmicas em relação aos eletrodos e às tensões bidimensionais aplicadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.1.3 O sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

A substituição do Ti^{4+} pelo Zr^{4+} na rede do BaTiO_3 forma uma solução sólida de composição $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ⁸⁰ para qualquer valor de x e permite sintonizar suas propriedades para aplicações específicas como antenas, filtros sintonizáveis, defasadores (*phase shifters*) e memórias dinâmicas de acesso randômico (*DRAM*).^{81–87}

O Zr^{4+} é isovalente ao Ti^{4+} , mas apresenta raio iônico maior. De acordo com Lin et al.⁸⁸, esta diferença de raios iônicos expande o octaedro de oxigênio que contém o Zr^{4+} , deslocando estes átomos de O^{2-} em direção às celas unitárias

adjacentes. Este deslocamento dos átomos de oxigênio restringem as vibrações do Ti^{4+} na direção [100], mas expande sua mobilidade nas direções [110] e [111]. Do ponto de vista da mobilidade dos átomos de Zr^{4+} , Kuang et al.⁸⁹ e Sawangwan et al.⁹⁰ sugerem que as ligações entre o Zr^{4+} e os oxigênios permitem mais liberdade aos íons de Zr^{4+} no interior do octaedro, promovendo quebra da vibração cooperativa dos átomos de Ti^{4+} e introduzindo desordem à rede. Portanto, uma concentração cada vez maior de zircônio é observada, macroscopicamente, na redução da temperatura da transição paraelétrica/ferroelétrica e no aumento das temperaturas das transições de fase romboédrica/ortorrômbica e ortorrômbica/tetragonal.

Um segundo efeito relatado da substituição de Zr^{4+} é a redução da condutividade elétrica da solução sólida.⁹³⁻⁹⁴ Vacâncias de oxigênio que podem ser geradas durante o processamento com a redução do Ti^{4+} em Ti^{3+} , permitindo condutividade iônica no material. No entanto, este mecanismo de condução é suprimido quando há Zr^{4+} pois ele é quimicamente mais estável e não se reduz.

O efeito da substituição de Zr^{4+} nas temperaturas de transição de fase do BaTiO_3 e no caráter da ferroeletricidade apresentada é observado na Figura 10. Em substituições abaixo de 18%, o Zr^{4+} reduz a temperatura da transição estrutural cúbica/tetragonal e eleva as temperaturas das transições tetragonal/ortorrômbica e ortorrômbica/romboédrica até uní-las em uma única transição difusa.⁹³ Com maiores substituições de Zr^{4+} ($x > 0,18$), a temperatura da transição continua diminuindo enquanto que o grau de difusividade da transição aumenta até ela se tornar relaxora em $x = 0,25$. Quando $x > 0,25$, inomogeneidades químicas estatísticas dão origem à clusters não polares. A interação entre esses clusters não polares com as regiões mais ricas em Ti^{4+} levam a uma distribuição de temperaturas de transições de fase, alargando o máximo da permissividade na temperatura e gerando a dependência das temperaturas das transições com a frequência da tensão de análise aplicada.⁹⁴ Em substituições superiores a 80%, são as inomogeneidades de Ti^{4+} que estatisticamente podem formar clusters polares e geram o efeito relaxor, no entanto a solução sólida deixa de apresentar fase polar.⁹⁵ Estas composições relaxoras são consideradas metamateriais pois apresentam propriedades não presentes tanto no BaTiO_3 quanto no BaZrO_3 .⁹⁶

Figura 10- Temperaturas de transição de fase da solução sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ em função da quantidade de Zr^{4+} para as fases cúbica, tetragonal, ortorrômbica (orto) e romboédrica.

Fonte: Adaptada de MAITI et al.⁹⁶

2.2.1.4 Compósitos de BaTiO_3

Um compósito é um material formado por duas ou mais fases distintas com objetivo de ser obtida uma combinação de propriedades não encontrada em materiais monofásicos.⁴³ Newnham et al.⁹⁷ descreveram os conceitos de conectividade entre as diferentes fases em um compósito e sua importância para suprir os requisitos de novos sistemas. De acordo com Newnham et al.⁹⁷, compósitos planares com duas fases em série podem ter sua permissividade elétrica, coeficiente piezoelétrico d_{33} e coeficiente piroelétrico previstos pelas regras de mistura de fases. A permissividade elétrica (ϵ) do compósito é dada pela permissividade elétrica das duas fases constituintes (ϵ_1 e ϵ_2) e pela fração volumétrica de cada fase (α_1 e α_2) por

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\alpha_1}{\varepsilon_1} + \frac{\alpha_2}{\varepsilon_2} \quad (16)$$

O coeficiente piezoelétrico d_{33} do compósito pode ser obtido em termos dos coeficientes piezoelétricos ($^1d_{33}$ e $^2d_{33}$), das frações volumétricas (α_1 e α_2) e das permissividades elétricas (ε_1 e ε_2) por:

$$d_{33} = \frac{\alpha_1 ^1d_{33}\varepsilon_2 + \alpha_2 ^2d_{33}\varepsilon_1}{\alpha_1\varepsilon_2 + \alpha_2\varepsilon_1} \quad (17)$$

E o coeficiente piroelétrico (p) é dado pelos coeficientes piroelétricos (p_1 e p_2), frações volumétricas (α_1 e α_2), permissividades elétricas (ε_1 e ε_2), coeficientes piezoelétricos ($^1d_{31}$ e $^2d_{31}$), coeficientes de dilatação térmica (β_1 e β_2) e compliâncias elásticas ($^1s_{11}$, $^1s_{12}$, $^2s_{11}$ e $^2s_{12}$) por:

$$p = \frac{\alpha_1 p_1 \varepsilon_2 + \alpha_2 p_2 \varepsilon_1}{\alpha_1 \varepsilon_2 + \alpha_2 \varepsilon_1} + \frac{2\alpha_1 \alpha_2 (\varepsilon_2 ^1d_{31} - \varepsilon_1 ^2d_{31})(\beta_2 - \beta_1)}{(\alpha_1 \varepsilon_2 + \alpha_2 \varepsilon_1)[\alpha_1 (^2s_{11} + ^2s_{12}) + \alpha_2 (^1s_{11} + ^1s_{12})]} \quad (18)$$

Ota et al.³³ utilizaram a regra de mistura de fase para propor uma nova maneira de aumentar a faixa de temperaturas de operação de um capacitor multicamada de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Pois assim como na substituição por Zr^{4+} , crescentes concentrações de Sr^{2+} no BaTiO_3 reduzem gradativamente a temperatura de Curie. Portanto, camadas com diferentes valores de x foram dispostas em um arranjo paralelo para criar um compósito com permissividade independente da temperatura.

Maurya et al.⁹⁸ estudaram a histerese de compósitos laminares de BaTiO_3 e $0.975\text{BaTiO}_3-0.025\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e concluíram que há acoplamento entre as polarizações remanentes das camadas e que os compósitos com 3 camadas permitem melhor sintonia da histerese com relação à amplitude e frequência do campo elétrico.

Poquete et al.⁹⁹ aproveitaram a piezoeletricidade do BaTiO_3 disperso em uma matriz metálica para criar um compósito com alta capacidade de amortecimento mecânico. Neste compósito, as tensões mecânicas são também convertidas em energia elétrica pelo efeito piezoelétrico e então as correntes elétricas são dissipadas termicamente pela matriz metálica.

Vários autores^{100–103} estudam compósitos com partículas de BaTiO₃ para substituição de tecido ósseos, pois as propriedades piezoelétricas inerentes aos ossos têm relação com sua regeneração natural¹⁰⁴, e, portanto, a existência desta propriedade em enxertos auxilia na sua biocompatibilidade.

E o BaTiO₃ também é utilizado em compósitos magnetoelétricos devido à seu alto coeficiente piezoelétrico e composição livre de chumbo.^{105–107} Os compósitos magnetoelétricos são materiais constituídos por uma fase ferroelétrica e uma fase magnética com alta interconectividade que geram polarização elétrica a partir de campo magnético oscilante ou, polarização magnética a partir de campo elétrico oscilante. Possuem aplicação como sensores magnéticos¹⁰⁸, sistemas microeletromecânicos¹⁰⁹ e geradores de energia¹¹⁰ e são preferíveis aos magnetoelétricos monofásicos por apresentarem acoplamento magneto-elétrico superior.¹⁰⁵

A formação de compósitos óxidos envolve processamento em altas temperaturas, que podem acarretar na formação de composições intermediárias entre os compostos empregados devido à difusão dos elementos durante processamento.¹¹¹ No caso do BaTi_{1-x}Zr_xO₃, Gopalan et al.¹¹² estudaram compósitos planares BaTi_{0,7}Zr_{0,3}O₃/BaTi_{0,3}Zr_{0,7}O₃ para entender efeitos de transporte iônico e geração de vacâncias na microestrutura próxima à interface. Na região da camada rica em Ti⁴⁺ foi observada porosidade Kirkendall, relativa à supersaturação de vacâncias devido à difusão de todos os subsítios da rede. Enquanto que a região da camada rica em Zr⁴⁺ apresenta densificação próxima à interface, sugerindo menor difusão dos íons Zr⁴⁺ quando comparado com o Ti⁴⁺. Esta baixa difusão do Zr⁴⁺ é também associada à necessidade de moagem em alta energia em processamento cerâmico.¹¹⁵⁻¹¹⁶

Além de efeitos associados à difusão dos íons, as diferentes fases constituintes dos compósitos podem apresentar distintas taxas de sinterização e diferentes coeficientes de dilatação. Então, como existe um vínculo entre as fases devido à conectividade entre elas, tensões mecânicas são geradas durante a sinterização que podem acarretar delaminação, trincas e fraturas nos compósitos.¹¹⁵ Especificamente em capacitores multicamadas à base de BaTiO₃ e eletrodos de Ni, a diferença nas taxas de sinterização entre os dielétricos e os eletrodos é considerada a principal causa de deformações nestes componentes elétricos.¹¹⁶

Capítulo 3 Métodos e Metodologia

3.1 Sínteses dos compostos $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

Nanopós das soluções sólidas de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (abreviado por BZTx) com $x=0, 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$ foram sintetizados a partir de dois métodos de síntese:

- 1- método dos precursores poliméricos e;
- 2- método hidrotermal.

Os reagentes utilizados no projeto estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Grau de pureza e fabricante dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Grau de Pureza	Fabricante/Distribuidor
Acetato de Bário	99%	Alpha-Aesar
Isopropóxido de Ti(IV)	97%	Sigma-Aldrich
Propóxido de Zr(IV)	70%	Sigma Aldrich
Ácido cítrico	99,5%	Synth
Etilenoglicol	99%	Synth
Hidróxido de Bário octahidratado	>98%	Sigma Aldrich
Dispex® AA 4040	n/a	BASF
Polietilenoglicol 200	n/a	Sigma Aldrich
Polivinilalcool (Mowiol® 18-88)	>99,5%	Sigma Aldrich
KOH	>86%	Sigma Aldrich

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos foi inicialmente desenvolvido por Pechini¹¹⁷ e se aproveita da capacidade dos ácidos carboxílicos de formarem quelatos com vários cátions¹¹⁸. A formação dos quelatos ocorre quando os cátions

metálicos e o ácido carboxílico são misturados em meio aquoso. Na presença de um poliálcool, os quelatos reagem formando éster orgânico e água como produtos. Ao aquecer a solução, os ésteres presentes sofrem uma reação de poliesterificação formando uma rede na qual os íons metálicos estão uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Uma resina se forma com posterior aquecimento para remoção do excesso de solvente, mantendo os íons metálicos distribuídos uniformemente. A pirólise dos compostos orgânicos presentes na resina permite a combinação dos íons metálicos e a formação do produto na estequiometria desejada.

A quantidade do agente quelante (ácido carboxílico) em relação ao íon metálico deve ser suficiente para promover a complexação dos cátions. Em uma solução na qual a relação entre íon metálico e ácido é 1 (um), há forte interação entre os íons e formação de aglomerados metálicos que podem levar a uma resina e a produtos inomogêneos. No entanto, com quantidades adequadas e processamento correto, partículas nanométricas com fases cristalinas homogêneas são obtidas em menores temperaturas de calcinação⁹⁰ do que as exigidas no método de reação por estado sólido.¹¹⁹

É relatado^{120–125} que a formação do titanato de bário tetragonal pelo método dos precursores poliméricos ocorre a partir da decomposição e reação no estado sólido de várias fases. Estas fases, como o $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$, o BaCO_3 e TiO_2 , são formadas durante a etapa da pirólise dos compostos orgânicos e a síntese só se completa em temperaturas acima de 600 °C.

Para este trabalho, o diagrama da síntese do BZTx pelo método dos precursores poliméricos é ilustrado na Figura 11.

Figura 11- Diagrama da síntese dos nanopós de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A princípio, com a dissolução de ácido cítrico e isopropóxido de Ti ou propóxido de Zr em água, são produzidos os citratos de Ti^{4+} e de Zr^{4+} , separadamente, numa proporção molar 4:1 de ácido cítrico para átomo metálico. Em seguida, os citratos são adicionados, nas proporções desejadas, em uma solução aquosa contendo acetato de bário e ácido cítrico previamente dissolvidos numa proporção molar 1:4. O pH da solução é controlado em 4 com adição de NH_4OH e ela é aquecida a até 80 °C. O etilenoglicol é adicionado numa proporção em massa de 2:3 em relação à quantidade total de ácido cítrico para iniciar a polimerização da resina e imobilização dos átomos metálicos na matriz polimérica.

Esta resina é tratada termicamente a 400 °C por 4 horas para desidratação e queima de compostos orgânicos. O material resultante é moído manualmente e tratado térmicamente a 700 °C por 4 horas para eliminação de compostos orgânicos remanescentes e cristalização da fase desejada (as taxas de aquecimento e resfriamento são de 10 °C/min em todos os tratamentos térmicos). O produto final é um pó desidratado de coloração branca.

3.1.2 Método hidrotermal

O termo hidrotermal foi primeiramente utilizado em contexto geológico para designar a ação da água em conjunto com altas temperaturas e pressões na formação de rochas na crosta terrestre. Atualmente, a síntese pelo método hidrotermal refere-se às reações que ocorrem em solventes aquosos em condições de alta temperatura e pressão que proporcionam dissolução de reagentes e precipitação dos produtos que em condições normais são insolúveis.¹²⁶ Neste método de síntese há a vantagem de obtenção de nanopartículas sem a etapa de calcinação.

Os parâmetros que podem ser alterados para realizar a síntese hidrotermal são: o solvente, a temperatura, a pressão, o pH, os precursores e os surfactantes. No caso do crescimento de cristais de quartzo¹²⁷ é necessário um preciso controle da pressão dentro da câmara para alterar a solubilidade da sílica na solução aquosa 1 M NaOH e crescer cristais livres de defeitos. A síntese de zeólitas porosas exige a interação entre micelas de surfactantes e material inorgânico para geração das estruturas mesoporosas.¹³³⁻¹³⁴ Como exemplo do efeito de precursores no produto final, a substituição da fonte de enxofre de um composto orgânico para um inorgânico (thiouréia substituída por Na₂S) leva à formação de diferentes fases do composto Cu₂ZnSnS₄.¹³⁰

No caso específico do BaTiO₃, é aceito na literatura¹³¹ que, durante a síntese pelo método hidrotermal, ele é formado pelo mecanismo de dissolução e precipitação, onde os precursores do Ti⁴⁺ e do Ba²⁺ se dissociam e reagem precipitando BaTiO₃. Em condições hidrotermais de pressão e temperatura o BaTiO₃ é a única fase estável do sistema BaO-TiO₂ em pH básico (pH>12).¹³⁷⁻¹³⁸ Então, utiliza-se Ba(OH)₂ como precursor ou KOH/NaOH como mineralizadores.¹³⁴

Cuidados adicionais são tomados para evitar precipitação de BaCO₃, como eliminar CO₂ do solvente e da atmosfera de síntese, e/ou formação de BaTiO₃ rico em hidroxilas residuais.^{131,133,135} As hidroxilas residuais reduzem tetragonalidade das partículas, comprometendo suas propriedades ferroelétricas. Geralmente as hidroxilas estão presentes compensando vacâncias de bário, e, portanto, um excesso inicial de bário no solvente diminui o número de vacâncias.^{134,136-139}

O fluxograma ilustrando o processo de síntese do BZTx pelo método hidrotermal é ilustrado na Figura 12. A princípio, borbulha-se água deionizada a 100

°C com N_2 para remover CO_2 dissolvido. Com esta água é preparada solução aquosa de KOH 3M a 90 °C prevendo concentração final total de íons tetravalentes ($[Ti^{4+}] + [Zr^{4+}]$) de 0.5 mol/L. A esta solução de KOH 3M, adiciona-se o $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ sob agitação magnética vigorosa em proporção molar 1.5:1 de íons de Ba^{2+} em relação à quantidade de íons tetravalentes ($Ti^{4+} + Zr^{4+}$). O excesso de Bário não alterará o produto da reação, mas previnirá a formação de produtos com hidroxilas.¹³³⁻¹³⁴

Figura 12- Diagrama da síntese dos nanopós de $BaTi_{(1-x)}Zr_xO_3$ pelo método hidrotermal

Fonte: Elaborada pelo autor.

Prepara-se separadamente uma solução contendo $(1-x)Ti^{4+}$ e xZr^{4+} agitando magneticamente Isopropóxido de Ti e Propóxido de Zr em atmosfera de N_2 . Adiciona-se esta solução de íons tetravalentes à solução contendo Ba^{2+} , mantendo a temperatura a 90 °C e a agitação por 10 horas. Esta mistura dará origem a uma solução de coloração branca e opaca.

A solução contendo íons de Ba^{2+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} é levada à autoclave e aquecida com taxa de 1°C/min até 210 °C, mantida nesta temperatura por 16 horas e resfriada sem controle da temperatura. O produto da reação é uma solução transparente com precipitado branco. O produto é básico ($pH > 14$) e deve ser limpo renovando-se o

solvente com água deionizada após cada ciclo de centrifugação até atingir pH 7. Alíquotas do material precipitado podem ser separadas e secas para caracterizações subsequentes, no entanto, a preparação das amostras exige que as partículas sejam mantidas em água para evitar aglomeração durante a secagem.

3.2 Caracterização dos nanopós sintetizados

3.2.1 Difração de Raios X pelo método do pó

Para realizar a difração de Raios X dos nanopós preparados pelo método dos precursores poliméricos foi utilizado um difratômetro Rigaku ULTIMA IV com intervalo 2θ entre 20 e 80° e velocidade de varredura de 2 °/min. Por outro lado, os nanopós sintetizados pelo método hidrotermal foram analisados em um equipamento Bruker-AXS D8 Advance com intervalo 2θ entre 2,8 e 150° e velocidade de varredura de 1,2 °/min. Todas as análises foram realizadas com passo de 0,02°, à temperatura ambiente e utilizando radiação K_{α} do cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

Os resultados obtidos foram comparados com padrões disponíveis na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para identificação das fases obtidas.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Amostras dos compostos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Inspect F50. Enquanto que as amostras dos compostos sintetizados pelo método hidrotermal foram analisadas em um microscópio FEI modelo QUANTA 400 FEG.

3.2.3 Adsorção de N₂ – BET

Alíquotas de nanopós sintetizados pelo método hidrotermal tiveram sua área superficial determinada pela técnica de BET (Brunnauer-Ermment-Teller). Este parâmetro é importante para a determinação da quantidade necessária de modificadores de superfície (surfactantes) para produzir suspensão aquosa estável das nanopartículas.

3.3 Preparação das amostras cerâmicas convencionais

3.3.1 Obtenção das cerâmicas a partir dos nanopós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos

Foram produzidos 3 grupos de amostras cerâmicas cilíndricas: grupo 1- amostras homogêneas das soluções sólidas de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ para controle; e grupos 2 e 3- amostras compósitas planares, com duas camadas de composições distintas $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3/\text{BaTi}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$.

Amostras do grupo 1 são obtidas com prensagem uniaxial a 30 kgf/cm^2 por 30 segundos seguida de prensagem isostática a 350 MPa por 7 minutos. Amostras dos grupos 2 e 3 são obtidas com prensagem uniaxial de camada sobre camada de cada composição (0,1 g por camada) a 30 kgf/cm^2 por 30 segundos e então o compósito é prensado isostaticamente a 350 MPa por 7 minutos. O molde utilizado tem diâmetro de 6 mm e foi utilizada massa total de 0,2 g para cada amostra. As composições das amostras produzidas estão na Tabela 2.

Tabela 2- Composições das amostras produzidas em cada grupo de amostras (a '/' separa a composição de cada camada dos compósitos cerâmicos)

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
BaTiO_3	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$
$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	
$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	
$\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	
$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	
$\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com estas amostras foram realizados dois experimentos. O primeiro consiste em analisar como se alteram as propriedades elétricas, microestruturais e estruturais dos compósitos em função de diferentes quantidades de Zr^{+4} em cada camada, mantendo idênticas todas as etapas de processamento cerâmico (prensagens, temperaturas e tempos de sinterização). Para isso, as amostras do grupo 1 e do grupo 2 foram sinterizadas a 1300 °C por 2 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

E o segundo experimento consiste em analisar como se alteram e evoluem as propriedades elétricas, microestruturais e estruturais dos compósitos cerâmicos submetidos a diferentes tempos de sinterização (mantendo idênticas as condições de prensagem, as temperaturas de sinterização e as composições utilizadas). As amostras do grupo 3, juntamente com exemplares de amostras de $BaTiO_3$ e de $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ do grupo 1, foram sinterizadas a 1300 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min mas com diferentes durações do patamar de sinterização (2, 4, 8 e 16 horas).

3.3.2 Caracterização estrutural e microestrutural

As amostras sinterizadas tiveram a densidade calculada pelo método de Arquimedes utilizando água destilada a temperatura ambiente. Exemplares foram polidos e tiveram seus grãos revelados a 1200 °C por 30 min para estudo da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEI Inspect F50) e distribuição de composição por espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS). Difração de Raios X pelo método do pó utilizando o equipamento Rigaku Ultima IV foi realizada em amostras sinterizadas moídas sob as mesmas condições já descritas anteriormente.

Medidas de retração térmica (equipamento NETZSCH, modelo 404 EP) foram realizadas em amostras homogêneas à verde sob programa de aquecimento idêntico ao de sinterização por 2 horas.

3.3.3 Caracterização das propriedades funcionais

Para a realização das caracterizações, as amostras tiveram suas faces paralelas circulares cobertas por eletrodos de platina curados a 500 °C por 2 horas de maneira a ser obtido um capacitor de placas paralelas.

A permissividade elétrica (ϵ) é obtida a partir da medida da impedância elétrica (Z) da amostra. Para medir a impedância, um potencial elétrico harmônico de amplitude U_m e frequência ω

$$U(t) = U_m e^{j\omega t}, \quad (19)$$

onde t é o tempo, é aplicado na amostra. E o sinal de corrente elétrica resultante de amplitude I_m e defasagem θ

$$I(t) = I_m e^{j(\omega t - \theta)} \quad (20)$$

é analisado. A partir da equação de Ohm

$$U(t) = ZI(t), \quad (21)$$

tem-se que

$$U_m e^{j\omega t} = Z I_m e^{j(\omega t - \theta)} \quad (22)$$

e, então,

$$Z = \frac{U_m e^{j\theta}}{I_m}. \quad (23)$$

Desta forma, a impedância real (Z') e a impedância imaginária (Z'') são obtidas por

$$Z' = \frac{U_m \cos(\theta)}{I_m} \quad (24)$$

e

$$Z'' = \frac{U_m \sin(\theta)}{I_m}. \quad (25)$$

Com os valores da impedância da amostra, a permissividade elétrica é obtida considerando aproximação de capacitores de placas paralelas com permissividade elétrica complexa, para admitir perdas por condutividade no capacitor.

A impedância de um capacitor é dada pela sua capacitância (C) e pela frequência de análise (ω) por

$$Z = \frac{1}{j\omega C}, \quad (26)$$

onde $j = \sqrt{-1}$. Com placas paralelas, reescreve-se em termos da área (A) e distância (l) entre as placas (onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo):

$$\epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega(Z' - jZ'') \frac{\epsilon_0 A}{l}} \quad (27)$$

Separando a parte real da parte imaginária, a permissividade elétrica é calculada por

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega |Z|^2 \frac{\epsilon_0 A}{l}} \quad (28)$$

e

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega |Z|^2 \frac{\epsilon_0 A}{l}}. \quad (29)$$

A permissividade elétrica foi obtida em um equipamento Solartron modelo 1260 acoplado à interface dielétrica modelo 1296. Nos terminais das amostras foi aplicado campo elétrico alternado com amplitude de 1 V/mm e frequências 10^n Hz com $n=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6. A coleta de dados é realizada continuamente enquanto a amostra aquece de 25 °C a 170 °C com taxa de 1 °C/min.

As medidas do coeficiente piroelétrico e do coeficiente piezoelétrico exigem que a amostra esteja polarizada. A polarização das amostras para estas medidas foi realizada à temperatura ambiente com campo elétrico aplicado de 2000V/mm durante 30 min com a amostra imersa em óleo de silicone, provocando curto-circuito entre suas faces após remoção do campo elétrico.

O coeficiente piroelétrico é definido como a derivada da polarização elétrica (P) da amostra em relação à temperatura (T),

$$p = - \left(\frac{dP}{dT} \right). \quad (30)$$

E pode ser reescrito admitindo evolução temporal das grandezas como

$$p = - \left(\frac{dP}{dt} \frac{dt}{dT} \right) = - \left(\frac{dP}{dt} \right) / \left(\frac{dT}{dt} \right). \quad (31)$$

Considerando aproximação de placas paralelas e polarização ortogonal às faces onde os eletrodos estão aplicados, tem-se a relação $P = \sigma$ entre a polarização e a densidade superficial de cargas (σ) nas placas do capacitor. E, portanto,

$$p = - \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) / \left(\frac{dT}{dt} \right) = - \left(\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} \right) / \left(\frac{dT}{dt} \right), \quad (32)$$

ou seja,

$$p(t) = - \frac{I(t)}{A \left(\frac{dT}{dt} \right)} \quad (33)$$

onde I é a corrente elétrica, A é a área das placas do capacitor (amostra) e $\frac{dT}{dt}$ a taxa de aquecimento. Portanto, o coeficiente piroelétrico é calculado a partir da relação entre a corrente elétrica instantânea I(t) medida e a taxa de aquecimento da amostra.

O coeficiente piroelétrico das amostras foi medido por um sub-femto-amperímetro (Keythley modelo 6430) com as amostras submetidas a aquecimento com taxa de 5 °C/min em forno resistivo.

O coeficiente piezoelétrico para a situação em que o eixo de polarização coincide com o eixo do stress (X) e são ortogonais aos eletrodos é definido, em termos do deslocamento elétrico (D), como

$$d_{33} = \frac{dD_3}{dX_3}. \quad (34)$$

Na ausência de campos elétricos, pode ser reescrito em termos da densidade superficial de carga (σ) ou em termos da carga (q) e da força aplicada (F) como

$$d_{33} = \frac{d\sigma_3}{dX_3} = \frac{dq_3}{dF_3}. \quad (35)$$

Então, para medir o coeficiente piezoelétrico d_{33} , a amostra polarizada é posicionada entre uma força senoidal e as cargas elétricas induzidas são integradas, calculando-se o coeficiente. Os valores de d_{33} foram coletados à temperatura ambiente em um equipamento *Wide Range d33 tester* - APC International.

A histerese elétrica é a curva da dependência não linear da polarização dos ferroelétricos com campo elétrico externo aplicado. Para obter a curva de histerese, aplica-se campo elétrico oscilante na amostra e a polarização é calculada indiretamente a partir de cargas induzidas em um capacitor de referência ligado em série com a amostra. O circuito utilizado para coletar a curva de histerese é conhecido como ponte de Sawyer-Tower.⁴⁸

A histerese elétrica foi coletada utilizando campos de até 3 kV/mm com frequência de 10 Hz a temperatura ambiente, com amostras imersas em óleo de silicone.

3.4 Preparação de fitas cerâmicas

3.4.1 Obtenção das fitas cerâmicas a partir dos nanopós sintetizados pelo método hidrotermal

Foram produzidos 2 grupos de amostras fitas cerâmicas: grupo 1- amostras homogêneas das soluções sólidas de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ para controle; e grupo 2- amostras compósitas planares com três camadas de composições $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$, onde é importante ressaltar que somente a camada intermediária contém Zr^{4+} .

Estas amostras são obtidas pela técnica de ‘colagem de folhas cerâmicas’ (*Tape casting*) que foi escolhida por ser a técnica empregada na fabricação de capacitores com múltiplas camadas.¹³ O objetivo da técnica é produzir extensas dimensões de folhas/fitas cerâmicas com pequena espessura, que podem ser enroladas e processadas futuramente.¹⁴⁰ As folhas são compostas pelas partículas desejadas e por um sistema orgânico ligante que mantém as partículas imobilizadas e confere flexibilidade à fita após o solvente ser removido. Assim, a uma suspensão de partículas é depositada em um carreador por uma estreita abertura (*Doctor blade*) e então desidratada para obter a fita.

A suspensão da qual as folhas são obtidas é uma suspensão estável composta pelos solventes, as partículas e o sistema ligante. A estabilidade desta suspensão, e conseqüentemente a qualidade final da fita, depende das interações destes componentes, muitas vezes exigindo modificadores de superfície para ajudar a dispersar as partículas. Portanto, é crucial a escolha dos compostos e as quantidades que constituirão a suspensão estável.

No caso deste trabalho, o solvente utilizado foi água, que tem a vantagem de ser atóxica, mas que possui evaporação lenta quando comparada a outros solventes não-polares¹⁴⁰. Além disso, foi escolhido o pH neutro para reduzir solubilidade do Ba^{2+} da superfície das partículas no solvente^{141–143}, que ocorre fortemente em pH ácido devido à substituição do Ba^{2+} por íons H^+ que cria uma interface rica em Ti^{4+} nas partículas. A presença desta interface, durante a sinterização, pode levar à formação de fase líquida e, portanto, crescimento exagerado de grãos.¹⁴⁴

O sistema ligante escolhido foi uma mistura de polivinilálcool (PVA) com polietilenoglicol (PEG) com proporção em massa de 4:1 (especificações dos reagentes na Tabela 1) e que, na suspensão aquosa, a massa de PVA representa 4% da massa de água utilizada. Para produzir esta solução aquosa com o sistema ligante, é adicionada a água seguida pelo PEG e então o PVA em um recipiente com agitador magnético. Aquece-se a mistura sob agitação até 90 °C e a mantém aquecida até o PVA se dissolver.

Ao escolher a água como solvente da suspensão estável que resultará nas fitas, estudou-se as condições de estabilidade da suspensão aquosa de partículas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

A estabilidade de uma suspensão de partículas depende da interação entre as partículas e da interação entre as partículas e o solvente. Dependendo da intensidade das forças atrativas ou repulsivas, as partículas tenderão a permanecer isoladas ou a formar aglomerados. As forças repulsivas são classificadas quanto a sua origem e distribuídas em três grupos ¹⁴⁵:

- a) eletrostáticas: quando as forças repulsivas são originárias das cargas elétricas existentes na superfície das partículas;
- b) estéricas: quando as forças repulsivas são originárias da interação entre moléculas adsorvidas na superfície das partículas que previnem aglomeração por impedimento mecânico ou osmótico e;
- c) eletro-estéricas: quando as forças repulsivas têm suas origens nos dois mecanismos anteriores, como por exemplo ao utilizar moléculas ionizáveis.

A medida do potencial Zeta é uma maneira de se estimar a interação eletrostática entre as partículas. O potencial Zeta é a diferença de potencial existente entre a camada de solvente estacionário ligado à partícula e o solvente onde se encontra a partícula. Portanto, é uma medida indireta das cargas na superfície das partículas, das forças de repulsão entre elas e um indicativo da estabilidade da suspensão. ^{146,147}

Uma das técnicas para se medir o potencial zeta, e empregada no equipamento utilizado (Zetasizer NanoZ, Malvern), é a “eletroforese com espalhamento de luz”. ¹⁴⁸ Nesta técnica, uma diferença de potencial é aplicada e as partículas movem de acordo com seu potencial Zeta; então, luz atravessa a cubeta com as partículas se movimentando e um padrão de interferência é produzido. Com este padrão, calcula-se a velocidade das partículas e então seu potencial Zeta.

As amostras são preparadas adicionando as partículas em água deionizada (0,5% de massa) e a suspensão é levada ao banho ultra-sônico por 15 minutos. Foi analisado o efeito da substituição do Ti^{4+} por Zr^{4+} no potencial Zeta das partículas de $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ e, conseqüentemente seu efeito na estabilidade da suspensão. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente entre pH 2 e 12 controlado por soluções de NaOH e HCl.

Adiantando que o resultado do potencial Zeta mostrou que as cargas na superfície seriam insuficientes para promover a estabilização da suspensão das partículas¹⁴⁷, foi necessário realizar testes com diferentes surfactantes para encontrar aquele que promoveria estabilização estérica. Foi utilizado o teste de sedimentação¹⁴⁹, que consiste em misturar os surfactantes, as partículas e o solvente em um tubo de ensaio, dispersar em banho ultra sônico e acompanhar a sedimentação das partículas ao longo do tempo. O volume do sedimento e a taxa de sedimentação tem relação com a estabilidade da suspensão. Na busca por suspensões estáveis, é preferível aquelas com menor ou nulo volume de sedimentos.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵

Para este teste de sedimentação foram preparadas soluções em tubo de ensaio compostas por 7 mL de água deionizada com 0,5 g de partículas de $BaTiO_3$ e $1,5 \text{ mg/m}^2$ de surfactante e dispersas em banho ultra-sônico por 15 minutos. As suspensões preparadas descansam por 48 horas e têm avaliada a altura da coluna de partículas decantadas. Foram realizados testes de estabilidade somente com o $BaTiO_3$ pois, de acordo com as medidas de potencial Zeta, Zr^{4+} não afeta as cargas em torno das partículas. Os surfactantes testados são apresentados na Tabela 3. De acordo com os resultados, o melhor dispersante para as partículas de $BaTiO_3$, em água, foi o Dispex AA 4040 (BASF, Alemanha), um poliacrilato amônico com fórmula estrutural

Tabela 3- Surfactantes utilizados em testes de estabilidade de partículas de BaTiO₃ em água

Surfactante	Fabricante
BYK W9010	Altana
Disperbik 111	Altana
BYK 9076	Altana
BYK 333	Altana
Disperplast 1142	Altana
Dispersum W90	Altana
Ácido fítico (50% H₂O)	Sigma-Aldrich
Dispex AA 4040	BASF
KD6-Hypermer	Croda

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a escolha do melhor agente surfactante, foram realizados novos testes de sedimentação para buscar a sua quantidade mínima necessária para estabilizar as partículas em água. Foram utilizadas as mesmas quantidades de partículas e solvente do teste de surfactante para preparar 5 diferentes ensaios contendo 0,5, 0,75, 0,875, 1 , 1,25 e 1,5 mg/m² de Dispex AA 4040 (BASF). As partículas foram dispersas em banho ultrassônico por 15 minutos e sedimentadas por 48 horas. A quantidade mínima necessária para estabilizar as partículas, segundo o experimento, é de 0,875 mg/m². No entanto, nas dispersões finais produzidas utilizou-se 1,3 mg/m² pois o fabricante sugere adicionar 50% além do necessário.

A relação entre quantidade de partículas, quantidade de solvente e quantidade de sistema ligante é determinada por uma relação estimando os volumes finais de cada componente após a folha depositada seca. Ou seja, através dos dados de densidade teórica do BaTiO₃ e das densidades dadas pelo fabricante para o PVA e o PEG, foram calculadas quantidades destes compostos de forma que, o volume final da fita depositada seca seria constituído 55% pelas partículas e 45% pelo sistema ligante, desconsiderando o volume do surfactante.

Por fim, o 'carreador' é a superfície na qual a folha será depositada e a sustentará até secar e poder ser removida. O carreador utilizado foi escolhido a partir da avaliação de fitas de BaTiO₃, secas a temperatura ambiente, depositadas em: placa de alumínio polida, placa de vidro boro-silicato, filme de PVC e filme de PET (politereftalato de etileno). A partir deste teste, percebeu-se que seria necessário um carreador flexível e hidrofílico para facilitar remoção e manuseamento

da folha cerâmica depositada e desidratada. Devido a estes requisitos, o filme de PET (Melinex® Filme PET tipo S (250 μm), fabricante Teijin DuPont Films Ltd, Japão) foi escolhido e utilizado durante o trabalho.

Mesmo com todos os componentes definidos, cuidados devem ser tomados com o preparo da suspensão e com a deposição para não surgirem defeitos nas folhas produzidas.¹⁴⁰ As principais fontes de problemas nas folhas após depositadas no carreador são:

- a) “núcleos de defeitos” (como por exemplo aglomerados de partículas ou bolhas de ar) e;
- b) evaporação irregular do solvente.

Os aglomerados ou impurezas geram tensões mecânicas durante a evaporação do solvente e levam à formação de rachaduras nas folhas secas. Enquanto que bolhas levam tanto à formação de rachaduras, quanto de poros e regiões inomogêneas nas folhas. Portanto, cuidado deve ser tomado durante a produção da suspensão estável para evitá-los, como por exemplo filtrar aglomerados ou eliminar bolhas com adição de outros compostos.

No caso de uma evaporação irregular, a camada superficial desidrata rapidamente, bloqueando a evaporação posterior do solvente e gerando regiões contendo inomogeneidades, como bolhas ou estrias. Portanto, a remoção do solvente também deve ser assistida, como por exemplo, submetendo as folhas recém depositadas a condições atmosféricas com umidade, temperatura e fluxo de ar controlados.

Após decidido o sistema ligante a ser utilizado, o solvente, os surfactantes, suas quantidades, o carreador e conhecendo os problemas que podem ocorrer durante a produção das folhas cerâmicas, o seguinte protocolo foi desenvolvido para preparar as suspensões estáveis:

- a) logo após a síntese e lavagem das partículas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ até pH 7 com água deionizada, determina-se a quantidade de partículas em água por gravimetria e a área superficial das partículas sintetizadas;
- b) ainda com as partículas dispersas em água, adiciona-se o surfactante a partir do cálculo da área superficial total disponível, criando uma dispersão aquosa estável das partículas;

- c) utiliza-se a técnica de secagem por sublimação (*freeze drying*) para se obter partículas isoladas cobertas com surfactante. Esta etapa é muito importante, pois restringe a formação de aglomerados e os defeitos que eles ocasionam nas fitas cerâmicas secas;
- d) a solução aquosa contendo o sistema ligante é preparada separadamente, conforme já descrito;
- e) por meio de agitação magnética, adiciona-se as partículas à solução com o sistema ligante, mantendo a agitação até as partículas estarem completamente dispersas;
- f) a suspensão estará pronta após a remoção das bolhas presentes. Para isso, a suspensão é mantida por 30 minutos em banho ultrassônico (tomando-se cuidado para que o sistema não aqueça acima de 60 °C e os surfactantes evaporem) e então é deixada em uma câmara com vácuo (30 milibar) por 10 minutos.

As suspensões foram preparadas a partir da mistura das nanopartículas surfactadas com a solução do sistema ligante dissolvido no solvente, conforme quantidades apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Proporção entre os componentes utilizados na suspensão estável para deposição das folhas cerâmicas.

-
- **55 % do volume seco** → nanopartículas estabilizadas com 1,3 mg/m² de Dispex AA 4040
 - **45 % do volume seco** → sistema ligante, composto por 4:1, em massa, de PVA e PEG
 - Quantidade suficiente de água para que a massa do PVA seja equivalente a 4% deste valor
-

Fonte: Elaborada pelo autor.

As fitas homogêneas são depositadas sobre um filme de PET através de uma fenda com abertura de 0,5 mm que desliza com velocidade de 5 cm/s. Posteriormente são levadas à estufa ventilada para secar a 40 °C durante 12 horas. Ao final, as amostras à verde são cortadas utilizando um bisturi e removidas do PET. Para obter as amostras multicamadas, as amostras homogêneas à verde são umedecidas com água, empilhadas na ordem desejada e prensadas uniaxialmente

com pressão de 1 MPa enquanto secam à temperatura de 40 °C. Foram produzidas amostras com 3 camadas, sendo as duas camadas externas compostas por BaTiO_3 e a camada intermediária composta por $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ com $x=0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$. As amostras produzidas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5- Composições das fitas cerâmicas produzidas

Amostras homogêneas	Amostras tricamadas
BaTiO_3	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$
$\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$
$\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$
$\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$	

Fonte: Elaborada pelo autor

O programa de sinterização utilizado é ligeiramente diferente do usado nas amostras cerâmicas milimétricas devido à grande quantidade de orgânicos que devem ser removidos previamente à etapa de sinterização. Portanto, estas amostras são aquecidas até 500 °C com taxa de 1°C/min, aguardam nesta temperatura por 1 hora e então são aquecidas a 10 °C/min até 1300 °C, onde podem permanecer por 2 horas ou 16 horas e então são resfriadas à taxa de 10 °C/min.

3.4.2 Caracterização estrutural e microestrutural das fitas cerâmicas

Exemplares de fitas cerâmicas foram polidas na direção ortogonal às interfaces entre as camadas e tiveram seus grãos revelados a 1200 °C por 30 min para estudo da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEI Quanta 400 FEG) e distribuição de composição por espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS). Para evitar carregamento das amostras e a presença do ouro nas análises de EDS foi depositado carbono na superfície.

3.4.3 Caracterização funcional das fitas cerâmicas

As fitas cerâmicas tiveram suas propriedades dielétricas caracterizadas, uma vez que elas foram produzidas visando semelhança com os capacitores multicamadas. Eletrodos de prata foram aplicados às faces e curados a 500 °C por 2 horas.

A permissividade elétrica foi coletada em função da temperatura (1°C/min de 20 a 150 °C) aplicando campo elétrico de 1 V/mm nos eletrodos das amostras por um impedancímetro Agilent HP 4284A.

3.5 Simulação da distribuição das tensões mecânicas nos compósitos planares

Para simular a distribuição de tensões mecânicas derivadas do processo de sinterização nas amostras compósitas planares (três e duas camadas) foi utilizado o método dos elementos finitos (software Lisa-Finite element technologies, versão 8.0.0). Este método¹⁵¹ tem como objetivo determinar o estado final de um objeto ao ser submetido a estímulos (variações de temperatura, tensões mecânicas, cargas elétricas, campos magnéticos, etc) por meio da simplificação do problema em termos da discretização. O método consiste em dividir o objeto de estudo em vários elementos menores nos quais as relações de causa e efeito são simples de serem resolvidas ou aproximadas e, posteriormente, somar as contribuições de cada elemento para se obter o comportamento final do objeto.

Estruturas tridimensionais cilíndricas (Figura 13 a) contendo 885 e 1002 elementos finitos, respectivamente para amostras com três e duas camadas (Figura 13 b), foram criadas e divididas em regiões conforme as amostras produzidas. As amostras tricamadas foram construídas com dimensões de 240 µm de espessura e área de 6 mm², enquanto que as bicamadas possuem 1 mm de espessura e área de 12 mm². Considerou-se que as diferentes camadas possuem as mesmas dimensões quando estão à temperatura inicial de 1200 °C. E à cada camada foi associado o resultado dos ensaios de dilatométrica correspondentes, o módulo de Young e o

coeficiente de Poisson do BaTiO_3 para calcular as tensões mecânicas induzidas durante o processo de resfriamento até a temperatura ambiente 20°C .

Figura 13- a) Estruturas tridimensionais cilíndricas utilizadas no cálculo por elementos finitos. b) Representação esquemática das amostras com 3 e 2 camadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6 Efeito de tensões mecânicas bidimensionais em cerâmicas de BaTiO_3 pela teoria fenomenológica de Devonshire

Para determinar o efeito das tensões mecânicas bidimensionais nas amostras compósitas planares (três e duas camadas) foi utilizado o método desenvolvido por Buessem et al.⁷⁹. Eles propuseram um modelo para avaliar o efeito de tensões bidimensionais em cerâmicas tetragonais de BaTiO_3 baseados na teoria fenomenológica de Devonshire⁵⁵. Neste modelo, as cerâmicas são aproximadas por um conjunto de grãos monocristalinos monodomínios, para o qual deve ser calculada a contribuição para a permissividade elétrica de três diferentes configurações dos domínios em relação tanto às tensões aplicadas quanto aos eletrodos nas amostras, conforme ilustrado na Figura 9.

Inicialmente, o modelo consiste em escrever a energia elástica de Gibbs para o material. O potencial elástico de Gibbs (G_1) é uma expansão em termos das polarizações (P_1, P_2, P_3) e das tensões mecânicas aplicadas (segundo a notação de Voigt $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$) dada por:

$$\begin{aligned}
 G_1 = & \alpha_1(T)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) + \\
 & + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_1^4 + P_3^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] + \\
 & - \frac{1}{2}s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - s_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3) - \frac{1}{2}s_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) + \quad (36) \\
 & - Q_{11}(\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) - Q_{12}[\sigma_1(P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2(P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3(P_1^2 + P_2^2)] + \\
 & - Q_{44}[P_2 P_3 \sigma_4 + P_1 P_3 \sigma_5 + P_1 P_2 \sigma_6]
 \end{aligned}$$

e os valores, para o BaTiO₃, dos coeficientes de rigidez dielétrica ($\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{123}$), das compliâncias elásticas (s_{11}, s_{12}, s_{44}) e das constantes eletrostritivas (Q_{11}, Q_{12}, Q_{44}) são¹⁵²:

$$\alpha_1 = 4,124 \cdot 10^5 (T - 115) \text{ Jm/C}^2,$$

$$\alpha_{11} = -2,097 \cdot 10^8 \text{ Jm}^5/\text{C}^4,$$

$$\alpha_{12} = 7,974 \cdot 10^8 \text{ Jm}^5/\text{C}^4,$$

$$\alpha_{111} = 1,294 \cdot 10^9 \text{ Jm}^9/\text{C}^6,$$

$$\alpha_{112} = -1,95 \cdot 10^9 \text{ Jm}^9/\text{C}^6,$$

$$\alpha_{123} = -2,500 \cdot 10^9 \text{ Jm}^9/\text{C}^6,$$

$$s_{11} = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N},$$

$$s_{12} = -2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N},$$

$$s_{44} = 9,24 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N},$$

$$Q_{11} = 0,11 \text{ m}^4/\text{C}^2,$$

$$Q_{12} = -0,043 \text{ m}^4/\text{C}^2 \text{ e},$$

$$Q_{44} = 0,059 \text{ m}^4/\text{C}^2,$$

onde T é a temperatura em °C.

Então se adapta o potencial elástico à simetria do material estudado. De acordo com a teoria de Devonshire⁵⁴, as quatro estruturas cristalinas do BaTiO₃ podem ser descritas a partir das condições:

i) Cúbica $\rightarrow P_1 = P_2 = P_3 = 0$;

ii) Tetragonal $\rightarrow P_1 = P_2 = 0$ e $P_3 \neq 0$;

iii) Ortorrômbica $\rightarrow P_1 = P_3 \neq 0$ e $P_2 = 0$ e;

iv) Romboédrica $\rightarrow P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$.

A polarização espontânea a campo nulo é encontrada a partir da solução do conjunto de equações:

$$\frac{\partial G_1}{\partial P_i} = 0 \quad (37)$$

Para o caso tetragonal, considerando eixo principal 3, têm-se a equação

$$\frac{\partial G_1}{\partial P_3} = 2\alpha_1(T)P_3 + 4\alpha_{11}P_3^3 + 6\alpha_{111}P_3^5 - 2Q_{11}P_3\sigma_3 - 2Q_{12}P_3[\sigma_1 + \sigma_2] = 0 \quad (38)$$

cujas soluções são

$$P_3 = 0 \text{ e } P_3 = \sqrt{\frac{-2\alpha_1(T) \pm \sqrt{4\alpha_{11}^2 - 12\alpha_{111}[\alpha_1(T) - Q_{11}\sigma_3 - Q_{12}(\sigma_1 + \sigma_2)]}}{6\alpha_{111}}}. \quad (39)$$

E, por fim, com os valores de P_3 , calcula-se a permissividade elétrica nas direções principais por:

$$\frac{1}{\chi_{ii}} = \frac{\partial^2 G_1}{\partial P_i^2} \approx \frac{1}{\epsilon_i \epsilon_0} \quad (40)$$

ou seja:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \epsilon_0 &= \frac{1}{2[\alpha_1(T) - Q_{11}\sigma_1 - Q_{12}[\sigma_2 + \sigma_3]] + 2P_3^2\alpha_{11} + 2P_3^4\alpha_{112}} \\ \epsilon_2 \epsilon_0 &= \frac{1}{2[\alpha_1(T) - Q_{11}\sigma_2 - Q_{12}[\sigma_1 + \sigma_3]] + 2P_3^2\alpha_{11} + 2P_3^4\alpha_{112}} \\ \text{e} \\ \epsilon_3 \epsilon_0 &= \frac{1}{2[\alpha_1(T) - Q_{11}\sigma_3 - Q_{12}[\sigma_1 + \sigma_2]] + 12P_3^2\alpha_{11} + 30P_3^4\alpha_{111}} \end{aligned} \quad (41)$$

Na fase tetragonal, para monocristais monodomínios, existem 3 possíveis configurações para os eletrodos como mostrado na Figura 9: 1- nas faces (100) e (-

100), 2- nas faces (010) e (0-10), e 3- nas faces (001) e (00-1). Enquanto que as tensões mecânicas bidimensionais são sempre aplicadas paralelas às faces contendo os eletrodos. Portanto, no caso 1, haverá tensões mecânicas $\sigma_1 = 0, \sigma_2 = \sigma_3$; no caso 2 terá-se $\sigma_2 = 0, \sigma_1 = \sigma_3$ e; no caso 3 tem-se que $\sigma_3 = 0, \sigma_1 = \sigma_2$. Sendo que $\sigma > 0$ significa estiramento e $\sigma < 0$ significa compressão. O cálculo das permissividades elétricas sob tensões mecânicas bidimensionais em cada uma destas orientações de eletrodos permite a determinação da permissividade elétrica de uma amostra policristalina por meio de uma média geométrica.⁵⁸

É importante ressaltar que as amostras analisadas constituem um sistema policristalino. Desta forma ocorrem inúmeras interferências em suas propriedades decorrentes de interações intergrãos não existentes em monocristais.^{55,153-156} Exemplos são a existência do contorno de grão¹⁵⁷⁻¹⁵⁹, a porosidade¹⁶⁰, a complexidade da distribuição de tensões mecânicas e os seus efeitos na fase ferroelétrica e na movimentação e distribuição de paredes de domínio^{70,76,161-167}, e a dependência das propriedades com o tamanho de grãos.^{72,173-174} Estas características dos materiais policristalinos dificultam a modelagem matemática de suas propriedades e limita a interpretação dos resultados dos modelos a análises qualitativas.^{157,175-176}

3.7 A regra da mistura simples de fase

Para se determinar a permissividade elétrica global de uma estrutura em camadas a partir da permissividade elétrica e da razão volumétrica de cada fase constituinte utiliza-se a regra da mistura simples de fase. Para isso, algumas considerações são feitas:

- a) Aproximação por capacitores de placas paralelas nos quais a área A das placas é muito maior que a distância L entre as placas, e;
- b) Os materiais dielétricos são lineares, homogêneos e isotrópicos.

Neste estudo, os materiais dielétricos são cerâmicas ferroelétricas derivadas do BaTiO_3 e, portanto, não são lineares, nem isotrópicos e nem homogêneos em sua generalidade. Não são lineares pois ferroelétricos apresentam curva de histerese da polarização em relação a campo elétrico externo aplicado. E não são isotrópicos e nem homogêneos pois as direções de orientação dos domínios ferroelétricos são

restringidos pelo arranjo estrutural do material.⁵⁵ No entanto, nossas amostras são cerâmicas, limitando os tamanhos dos domínios ferroelétricos aos grãos e estes grãos são muito menores que as dimensões geométricas das amostras. Desta maneira, em uma amostra não polarizada, esperamos um comportamento próximo ao de um material homogêneo e isotrópico. Como as medidas de permissividade elétrica são coletadas com aplicações de baixos campos elétricos, estaremos na região em que a resposta da polarização dos ferroelétricos ainda é linear com o campo elétrico aplicado. Portanto, a regra da mistura simples de fase pode ser aplicada na determinação da permissividade elétrica dos compósitos estudados.

Para se obter o resultado previsto pela regra da mistura simples de fase em dielétricos configurados em série (caso do presente estudo), primeiro considera-se um capacitor de placas paralelas vazio, como na Figura 14 a), cuja capacitância é dada em termos da área das placas (A) e distância (L) entre elas por

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{L}, \quad (42)$$

e que se preenchido por um material dielétrico de permissividade elétrica ε , sua capacitância passa a ser

$$C = \varepsilon \frac{A}{L}. \quad (43)$$

Considera-se então um outro capacitor com as mesmas dimensões do primeiro, preenchido por dois materiais dielétricos, ambos lineares, isotrópicos e homogêneos de permissividade ε_1 e ε_2 , conforme ilustrado na Figura 14 b). Nesta configuração, o campo elétrico (aplicado no direção $\hat{z}$) nas regiões de cada dielétrico é dado por

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \frac{\sigma_{livre}}{\varepsilon_1} \hat{z} \\ \vec{E}_2 &= \frac{\sigma_{livre}}{\varepsilon_2} \hat{z} \end{aligned} \quad (44)$$

e o potencial elétrico entre as placas do capacitor igual a

$$V(L) - V(0) = -L\sigma_{\text{livre}} \left(\frac{a/L}{\epsilon_1} + \frac{1-a/L}{\epsilon_2} \right) \quad (45)$$

Figura 14- Capacitor de placas paralelas, com área A e distância L entre as placas, a) não preenchido e b) preenchido por duas camadas com diferentes volumes e diferentes materiais dielétricos lineares, homogêneos e isotrópicos com permissividades elétrica ϵ_1 e ϵ_2 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

De forma que a capacitância elétrica equivalente do sistema é dado por

$$C = \frac{A}{L \left(\frac{a/L}{\epsilon_1} + \frac{1-a/L}{\epsilon_2} \right)} \quad (46)$$

Comparando as expressões de capacitância, diz-se que a permissividade elétrica (ϵ) do dielétrico equivalente a uma associação em série de dielétricos é dado em função das permissividades (ϵ_1 e ϵ_2) e da fração volumétrica ($\alpha = a/L$) de cada dielétrico da associação, obtendo-se a expressão da mistura simples de fase:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\alpha}{\epsilon_1} + \frac{1-\alpha}{\epsilon_2} \quad (47)$$

Capítulo 4 Resultados e Discussão

4.1 Fitas cerâmicas

4.1.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal

A Figura 15 apresenta os resultados de difração de Raios X pelo método do pó dos compostos de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ com $x=0, 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$. De acordo com os resultados, as amostras apresentaram os difratogramas correspondentes à fase perovskita, confirmando a síntese do produto desejado. No inset são destacados os picos correspondentes aos planos (200) e (002) do BaTiO_3 esperados na estrutura perovskita tetragonal, confirmando as propriedades ferroelétricas das nanopartículas de BaTiO_3 sintetizadas. No entanto, as demais composições não são tetragonais, pois apresentam apenas o pico correspondente ao plano (200), que decorre tanto do efeito do tamanho de grão^{8,177-178} nos ferroelétricos quanto do fato de que o Zr^{4+} diminui a temperatura de Curie da solução sólida.^{96,174} No inset, ainda com relação à fase perovskita, é possível perceber também que as posições correspondentes aos picos destacados se deslocam para menores valores de 2θ a medida em que se aumenta a quantidade de Zr^{4+} . Este deslocamento ocorre devido ao aumento do parâmetro de rede uma vez que o raio iônico do Zr^{4+} é maior que o do Ti^{4+} .

A presença de BaCO_3 também é detectada em todas as composições preparadas. Picos referentes ao carbonato de bário estão marcados e, no inset, é percebido que sua posição, ao contrário do que ocorre nos picos da fase perovskita, é insensível à quantidade de Zr^{4+} presente. A intensidade relativa dos picos de difração do BaCO_3 é constante em todos os casos e este contaminante pode ser oriundo tanto do KOH quanto do $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizados (ambos Sigma Aldrich), pois ambos possuem carbonatos como contaminantes. O KOH possui quantidades menores que 2% em massa de K_2CO_3 enquanto que o $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui BaCO_3 também em quantidades menores que 2% em massa. Portanto, mesmo após remoção dos gases dissolvidos no solvente e cuidados com a atmosfera de síntese, estes carbonatos podem reagir formando o BaCO_3 observado.

Figura 15- Difratogramas das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 16 apresenta as micrografias eletrônicas das nanopartículas sintetizadas juntamente com a distribuição dos diâmetros e o diâmetro médio calculado a partir da distribuição. A partir da figura observa-se que as partículas de BaTiO_3 apresentam morfologia cúbica, enquanto que as demais composições apresentam formato esférico e observa-se que há um deslocamento da distribuição de diâmetros para menores valores na medida em que a quantidade de Zr^{4+} aumenta. É importante observar que as partículas sintetizadas pelo método hidrotermal, ao contrário das produzidas pelo método dos precursores poliméricos, não possuem aglomerados com início de coalescência e não é necessária uma etapa de calcinação. Estas são vantagens deste método e permitem que uma melhor dispersão das partículas seja criada.

Figura 16- Micrografia e distribuição de tamanho de partícula das composições sintetizadas pelo método hidrotermal

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados relativos à área superficial das partículas sintetizadas e o correspondente valor do diâmetro efetivo, calculado com a aproximação de partículas esféricas. A área superficial é uma informação importante, pois dela dependerá a quantidade de surfactante a ser adicionado às dispersões para estabilizar as partículas em água.¹⁴⁰ É observado um aumento gradativo da área superficial (redução do diâmetro da partícula) com o aumento da quantidade de Zr^{4+} nas amostras. As partículas de $BaTiO_3$ possuem área superficial de $10,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro efetivo de 96 nm, enquanto que as partículas de $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ possuem área superficial de $23,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro efetivo de 42 nm. Os valores de diâmetro efetivo obtidos pela medida de área superficial (técnica de BET) são consistentes com os resultados dos diâmetros médios obtidos pela microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 6- Valores de área superficial específica e diâmetro efetivo obtidos pela técnica de BET

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Diâmetro efetivo (nm)
$BaTiO_3$	$10,2 \pm 0,3$	96 ± 3
$BaTi_{0.95}Zr_{0.05}O_3$	$14,2 \pm 0,3$	70 ± 3
$BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$	$15,6 \pm 0,2$	64 ± 2
$BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$	$17,9 \pm 0,3$	55 ± 3
$BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$	$23,6 \pm 0,4$	42 ± 4

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 17 apresenta os resultados do potencial Zeta das partículas sintetizadas pelo método hidrotermal em função do pH da solução. É observado que o ponto isoelétrico se encontra na região ácida de pH. O ponto isoelétrico é o valor de pH no qual não existe mais diferença de potencial entre o solvente e a camada que solvata as partículas, portanto, considerado o pH onde há maior propensão para aglomeração das nanopartículas.^{147,150,175} Para este trabalho, evitamos a faixa de pH ácida para reduzir perdas de Ba^{2+} para o solvente^{147,175-177} devido ao ataque dos íons H^+ na superfície das partículas. Também é observado que o potencial Zeta em pH básico não depende da quantidade de Zr^{4+} nas partículas; o potencial Zeta em regiões próximas a pH neutro possui valores em torno de -20 mV e -30 mV, o que é

considerado um valor insuficiente para estabilização eletrostática^{180,183-184} e; o potencial Zeta em regiões de pH elevado (pH>10) é inferior a – 40 mV.

Figura 17- Potencial Zeta em função do pH das composições sintetizadas pelo método hidrotermal

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a deposição de folhas cerâmicas exige a produção de uma suspensão estável de partículas e ligantes, o valor obtido do potencial Zeta em pH neutro sugere a necessidade do uso de um surfactante para estabilizar estericamente a dispersão de partículas. E a independência do potencial Zeta em relação a quantidade de Zr^{4+} sugere que um mesmo surfactante pode ser usado para estabilizar as suspensões das diferentes composições. Dentre vários surfactantes, usou-se o Displex® AA 4040 (BASF), também utilizado por outros autores que estudaram dispersões aquosas do BaTiO₃.^{180–183}

Portanto, o método hidrotermal proposto obteve sucesso na síntese de nanopartículas de BaTi_{1-x}Zr_xO₃ favoráveis à técnica de deposição de fitas cerâmicas.

4.1.2 Caracterização microestrutural das fitas cerâmicas homogêneas (uma camada)

A Figura 18 apresenta as micrografias eletrônicas de um corte transversal das folhas cerâmicas, juntamente com sua distribuição de tamanho de grão e o tamanho do grão médio, sinterizadas por 2 horas (a) e 16 horas (b). As folhas cerâmicas sinterizadas por 2 horas possuem tamanho de grão médio de 1,3, 0,7, 0,55, 0,5 e 0,3 μm enquanto que as sinterizadas por 16 horas possuem tamanho de grão médio de 1,7, 1,3, 0,71, 0,58 e 0,5 μm , respectivamente para amostras de composição BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TiO}_3$, $\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}_3$, $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{TiO}_3$ e $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Além da diminuição do tamanho médio, também é observado estreitamento da distribuição dos tamanhos dos grãos na medida em que há maiores quantidades de Zr^{4+} nas amostras. As densidades das amostras correspondem a valores superiores a 95% da densidade do monocristal de BaTiO_3 . As amostras sinterizadas por 16 horas apresentam aumento da densidade para 97% de densidade relativa e as irregularidades observadas nas micrografias são efeito do processo de desbaste/polimento em que se usou partículas de 15, 7, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm .

Figura 18- Micrografias, distribuição de tamanho de grão e grão médio das fitas homogêneas sinterizadas por a) 2 e b) 16 horas

continua

continuação

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 19 apresenta as curvas de dilatometria de amostras à verde de nanopós de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ produzidos pelo método hidrotermal. Durante a etapa de aquecimento (Figura 19 a), o BaTiO_3 se contrai a partir de 1000 °C, enquanto que as amostras dos compostos contendo 5, 10, 15 e 20 % de Zr^{4+} se alteram em torno de 910, 1050, 1070 e 1100 °C, respectivamente. Estes resultados são devido a dois

diferentes efeitos: 1- alteração das temperaturas de transporte de material devido à presença do Zr^{4+} e; 2- alteração da temperatura de sinterização devido ao diâmetro das partículas.¹⁸⁴

Nos resultados de dilatometria de resfriamento, Figura 19 b), as curvas foram transladadas verticalmente de modo a coincidirem com seu ponto inicial (em 1200 °C). Isso é feito para comparar a contração final das amostras após atingir a temperatura ambiente. É observado que o $BaTiO_3$ é o composto que mais altera suas dimensões durante o resfriamento, seguido consecutivamente pelo $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$, $BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$ e $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$ com contrações de 1,60%, 1,51%, 1,49%, 1,48% e 1,44% respectivamente.

Figura 19- Curvas de dilatometria das amostras prensadas com composições sintetizadas pelo método hidrotermal a) elevando a temperatura e b) reduzindo a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Caracterização dielétrica das fitas cerâmicas homogêneas (uma camada)

A Figura 20 apresenta a permissividade elétrica para as fitas cerâmicas $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ sinterizadas a 1300 °C por 2 horas (Figura 20 a) e por 16 horas (Figura 20 b). Em ambos os tempos de sinterização, um aumento na substituição do Ti^{4+} por Zr^{4+} desloca os máximos de permissividade elétrica para menores temperaturas. No intervalo de temperatura estudado:

- o $BaTiO_3$ apresenta somente um máximo correspondente à sua transição tetragonal/cúbico em 124 °C para ambos tempos de sinterização;
- o $BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O_3$ apresenta duas transições de fase, a primeira corresponde à transição ortorrômbica/tetragonal e a segunda corresponde à transição

tetragonal/cúbica, em 65 °C e 63°C, e 104 °C e 103 °C para tempos de sinterização de 2 horas e 16 horas respectivamente;

- c) o $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ apresenta suas três transições de fase (romboédrica/ortorrômbica, ortorrômbica/tetragonal, tetragonal/cúbica) em um pico de máximo em 78 °C e 83 °C, respectivamente, para tempos de sinterização de 2 horas e 16 horas. Ao contrário do que ocorre nas amostras produzidas a partir de partículas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Figura 22 b), não é possível distinguí-los nas curvas de perda dieleétrica;
- d) o $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ apresenta um pico largo representando sua única transição romboédrica/cúbica e com máximo em 58 °C para ambos tempos de sinterização e;
- e) o $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$, em ambos os casos apresenta transição de fase em temperatura fora do intervalo estudado, abaixo de 20 °C.

Figura 20- Dependência da permissividade elétrica com a temperatura das amostras homogêneas sinterizadas por a) 2 e b) 16 horas coletada a 1 kHz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A transição de fase tetragonal/cúbica do BaTiO_3 (em torno de 120 °C) e do $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ (em torno de 105 °C) são transições de fase não difusas. Desta forma, um formato “lambda” deveria ser observado na curva de permissividade elétrica em torno da temperatura de transição de fase.^{47-48,55-56} No entanto, não é isso que se observa nas folhas cerâmicas produzidas. Nas amostras estudadas é observada uma largura aparente no pico de permissividade, sugerindo que a

transição de fase se estende por uma faixa de temperaturas. Para se obter o grau de difusividade destas e das transições das outras amostras, foi realizado um ajuste com a equação de Curie-Weiss modificada.

A equação modificada de Curie-Weiss é uma equação empírica proposta para descrever a permissividade elétrica em função da temperatura ($\epsilon(T)$) na fase paraelétrica de ferroelétricos, considerando a difusividade da transição de fase.¹⁸⁵ A equação é uma relação existente entre o grau de difusividade da transição de fase (γ), a constante de Curie modificada do material (C'), a permissividade elétrica máxima (ϵ_M) e a temperatura da ϵ_M (T_M), descrita por:

$$\frac{1}{\epsilon(T)} - \frac{1}{\epsilon_M} = \frac{(T - T_M)^\gamma}{C'} \quad (48)$$

Caso $\gamma=1$, a equação se reduz à equação de Curie-Weiss e descreve o comportamento de um ferroelétrico não difuso. Caso $\gamma=2$, a equação se reduz à Curie-Weiss quadrática, que descreve o comportamento de um ferroelétrico relaxor⁹⁶, enquanto que valores intermediários de γ descrevem ferroelétricos com comportamentos intermediários. Os resultados desta análise estão contidos na Tabela 7, onde são apresentados os valores do coeficiente γ e da T_M para as amostras sinterizadas por 2 e 16 horas.

Tabela 7- Resultados da análise das curvas de permissividade na fase paraelétrica com a equação de Curie-Weiss modificada para amostras sinterizadas por 2 e 16 horas.

Amostra	γ		T_M (°C)	
	2 horas	16 horas	2 horas	16 horas
BaTiO₃	1,62 ± 0,02	1,50 ± 0,03	125,3 ± 0,5	125,0 ± 0,3
BaTi_{0.95}Zr_{0.05}O₃	1,62 ± 0,01	1,55 ± 0,05	104,2 ± 0,4	102,8 ± 0,6
BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃	1,987 ± 0,005	1,846 ± 0,005	78,2 ± 0,3	82,1 ± 0,1
BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃	1,928 ± 0,003	1,938 ± 0,007	58,3 ± 0,7	58,1 ± 0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

É observado que as amostras BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ possuem grau de difusividade próximo ao de um relaxor ($\gamma=2$) e não há modificação deste valor, nem modificação da T_M quando se altera o tempo de sinterização de 2 para 16 horas. As amostras de

$\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ também possuem grau de difusividade próximo ao de um relaxor ao serem sinterizadas por 2 horas, no entanto, uma redução ocorre ao serem sinterizadas por 16 horas, que também leva a um aumento da temperatura de máximo de permissividade (T_M) em $3,9 \pm 0,4$ °C.

O grau de difusividade das amostras BaTiO_3 e $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ são iguais, tanto quando sinterizadas por 2 horas quanto por 16 horas, casos em que os valores são 1,62 e 1,55, respectivamente. Enquanto que sua T_M são distintas, mas não se alteram com variação do tempo de sinterização. Este valor de γ é anormal para o BaTiO_3 (um valor típico para o BaTiO_3 é de $1,008^{185}$), e isso levanta duas hipóteses quanto às amostras produzidas:

- a) o “efeito do tamanho de grão” do $\text{BaTiO}_3^{173-174}$;
- b) ou presença de fases secundárias.¹⁸⁶

O efeito do tamanho de grão é descartado, pois as fitas de BaTiO_3 aqui produzidas possuem tamanho médio de grão comparado a tamanhos já reportados por outros autores (100 a 500 nm¹⁸⁷, 1,1 a 2,2 $\mu\text{m}^{159,168}$ e 2 e 12 μm^{188}) em amostras que não apresentaram transição de fase difusa.

A segunda hipótese se baseia nos difratogramas (Figura 15) dos nanopós sintetizados que acusam presença de BaCO_3 em todos as sínteses hidrotermais realizadas. Portanto, é possível que um excesso de Ba^{2+} , proveniente da decomposição térmica do BaCO_3 durante a sinterização das fitas cerâmicas, introduziu fases secundárias que modificaram as propriedades elétricas observadas nas amostras¹⁸⁹. Autores^{186,190–192} associam uma maior quantidade de Ba^{2+} na estequiometria ideal 1Ba:1Ti do BaTiO_3 com alargamento do pico de transição de fase ferroelétrica/paraelétrica, com aumento da perda elétrica e com a prevenção do crescimento de grãos durante a sinterização.

Difração de Raios X e espectroscopia Raman foram utilizados para verificar a presença de fases secundárias. A Figura 21 apresenta ambos os resultados referentes à uma fita cerâmica de BaTiO_3 sinterizada por 2 horas. No difratograma são observados apenas as difrações associadas à fase perovskita do BaTiO_3 e no espectro Raman também são observados apenas as vibrações associadas ao BaTiO_3 tetragonal^{173,193}: $A_1(\text{TO}_2)$ centrado em 260 cm^{-1} , o $B_1(\text{TO})$ centrado em torno de 300 cm^{-1} , o $A_1(\text{TO}_3)$ centrado em torno de 515 cm^{-1} e o modo $E(\text{LO}_4)$ centrado em torno de 725 cm^{-1} . Os picos correspondentes às vibrações do BaCO_3^{194} (1060 cm^{-1}) ou à vibração do $\text{Ba}_2\text{TiO}_4^{195}$ em 746 cm^{-1} não estão presentes. Ianculescu et al.¹⁹⁶

também reportaram transições de fase difusas em filmes livres micrométricos de BaTiO_3 fabricados a partir de partículas sintetizadas pela rota dos oxalatos sem fases secundárias, portanto, assumiremos esta condição neste trabalho.

Figura 21- a) Difrátograma de Raios-X e b) espectro Raman de fita cerâmica de BaTiO_3 sinterizada por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A perda dielétrica de uma fita cerâmica de BaTiO_3 é mostrada na Figura 22 a, juntamente com a perda dielétrica de uma cerâmica de BaTiO_3 obtida pelo método dos precursores poliméricos, ambas sinterizadas por 2 horas. É observado que a

maior perda dielétrica está associada à amostra obtida pelo método hidrotermal. Outro grupo que estudou BaTiO_3 rico em Ba^{2+} também constatou perda dielétrica acima da apresentada por amostras com estequiometria $1\text{Ba}:1\text{Ti}$.¹⁸⁶ Esta tendência também é seguida pelas demais composições contendo Zr^{4+} em temperaturas distantes de suas transições de fase, como observado na Figura 22 b.

Figura 22- Perda dielétrica das amostras sinterizadas por 2 horas. a) BaTiO_3 e b) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.4 Caracterização microestrutural das fitas compósitas planares tricamadas

Paralelamente à caracterização das fitas homogêneas, foram produzidas folhas tricamadas simétricas do tipo $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ conforme apresentado na Figura 23 a). Este design de amostra evita deformações (Figura 23 b)) que ocorrem em bicamadas durante a sinterização^{197–202} decorrentes da diferença de contração existente entre as composições utilizadas²⁰³, como observado na Figura 19. Durante o processo de sinterização de uma amostra bicamada, uma das camadas inicia sua contração em temperaturas menores que a outra, gerando as tensões às quais as camadas ficam submetidas. Em temperaturas típicas de sinterização, as amostras possuem comportamento superplástico²⁰⁴ e, portanto, se deformam para acomodar as tensões geradas, perdendo o paralelismo das faces. Nas tricamadas simétricas, apesar da manifestação das tensões de sinterização, a contração é simétrica, não alterando o paralelismo das faces ao final do processo.

Figura 23- a) Representação das tricamadas simétricas estudadas. E b) resultado da sinterização vinculada de compósito com duas camadas com diferentes taxas de sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados de dilatométrica associada ao resfriamento das amostras, calcula-se as tensões mecânicas (σ), às quais as camadas de BaTiO_3 estão submetidas, pela equação

$$\sigma = -\frac{E\Delta\alpha}{(1-\nu)}(T - T_0), \quad (49)$$

onde E é o módulo de Young, α é o coeficiente de dilatação térmica, T é a temperatura em que a amostra deixa o regime superplástico, T_0 é a temperatura final do resfriamento e ν é o quociente de Poisson. Para o caso deste trabalho foram utilizados $E = 67 \text{ GPa}$ ²⁰⁵, $\nu = 0,3$ ²⁰⁶ e para o termo $\Delta\alpha(T-T_0)$ são utilizadas as diferenças de contração relativa das amostras. De acordo com este cálculo, as camadas de BaTiO_3 estão sempre sob tensões de estiramento e, conseqüentemente, as camadas contendo Zr^{4+} sempre estão comprimidas. Na tricamada contendo $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, o BaTiO_3 está sob estiramento de 100 MPa, enquanto que nas demais amostras, as tensões são de 88 MPa, 110 MPa e 148 MPa para quantidades de Zr^{4+} de 10%, 15% e 20 %, respectivamente.

O resultado da simulação da distribuição das tensões principais nas tricamadas é mostrada na Figura 24. Este resultado corresponde à amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$, mas as demais amostras, por terem comportamentos semelhantes na dilatométrica, apresentam as mesmas tendências. Qualitativamente observa-se que a camada contendo Zr^{4+} é comprimida pelas camadas adjacentes de BaTiO_3 , que por sua vez estão estiradas. Também é observado que o gradiente de tensões é confinado a uma região em torno das interfaces entre as camadas, e portanto, as camadas de BaTiO_3 estão com a maior parte de sua fração volumétrica submetidas a tensões mecânicas de mesma amplitude.

Figura 24- Tensões mecânicas derivadas do resfriamento da sinterização simuladas pelo método dos elementos finitos

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 25 a) e b) são apresentados os cortes transversais das folhas cerâmicas tricamadas sinterizadas por 2 e 16 horas, respectivamente, juntamente com a distribuição do tamanho e a média de grãos de cada camada.

A amostra BaTiO₃/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O₃/BaTiO₃ sinterizada por 2 horas possui distribuição de grãos mais larga do que as amostras homogêneas correspondentes e deslocadas para maiores valores. Consequentemente, o tamanho médio de grão é também superior: 2,3 e 0,9 μm respectivamente para as camadas sem e com Zr⁴⁺, contra 1,3 e 0,7 μm de suas correspondentes homogêneas, apesar dos valores estarem contidos no desvio padrão um do outro. Por outro lado, a amostra BaTiO₃/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O₃/BaTiO₃ sinterizada por 16 horas possui uma distribuição de tamanho de grão da camada de BaTiO₃ também mais larga e deslocada para maiores valores que sua correspondente homogênea, enquanto que a sua distribuição de tamanho de grãos da camada BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O₃ não possui diferença em relação à da correspondente homogênea. Comparando estas tricamadas entre si, houve aumento do tamanho médio de grão e deslocamento da distribuição de tamanho de grãos para maiores valores em ambas composições.

Figura 25- Corte transversal, distribuição e média dos tamanhos de grãos das amostras tricamadas sinterizadas por a) 2 e b) 16 horas.

continua

continuação

b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$

$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$

$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$

$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ sinterizada por 2 horas possui uma distribuição de grãos da camada de BaTiO_3 deslocada para maiores valores e média de $1,7 \mu\text{m}$ quando comparada com a amostra homogênea de BaTiO_3 , que possui média de $1,3 \mu\text{m}$ (porém ambos os valores dentro do desvio padrão). No entanto, a camada de $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ possui distribuição de tamanhos de grãos deslocada para valores menores com tamanho médio de $0,4 \mu\text{m}$ quando comparada com a distribuição da amostra $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ homogênea com tamanho médio de $0,7 \mu\text{m}$. Ao sinterizar por 16 horas, a tricamada apresenta mesmo valor médio de tamanho de grão para a camada de BaTiO_3 que a tricamada sinterizada por 2 horas, no entanto há deslocamento da distribuição de tamanhos de grão da camada $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ para maiores valores com média de $1 \mu\text{m}$. Comparada com as amostras homogêneas sinterizadas por 16 horas, a tricamada apresenta mesmo tamanho de grão para a camada BaTiO_3 ($1,7 \mu\text{m}$ em ambos os casos), mas maior tamanho de grão para a composição contendo Zr^{4+} , $1,0 \mu\text{m}$ contra $0,71 \mu\text{m}$ na amostra homogênea, apesar dos valores estarem dentro dos desvios padrões.

A amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ sinterizada por 2 horas apresenta ambas as distribuições de tamanhos de grão bem semelhantes às distribuições das correspondentes BaTiO_3 e $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ homogêneas. E, consequentemente, também apresentam tamanho médio de grão semelhante de $1,5 \mu\text{m}$ para o BaTiO_3 e $0,4 \mu\text{m}$ para o $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ comparados com $1,3 \mu\text{m}$ e $0,4 \mu\text{m}$, respectivamente. Ao serem sinterizadas por 16 horas, a tricamada também possui semelhança entre suas distribuições de tamanho de grão com as distribuições de suas respectivas amostras homogêneas. Com tamanhos médio de grão de $2 \mu\text{m}$ e $0,7 \mu\text{m}$ contra $1,7 \mu\text{m}$ e $0,6 \mu\text{m}$, respectivamente para BaTiO_3 e $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$. Ao comparar as duas amostras tricamadas, houve aumento do tamanho de grão quando sinterizadas de 2 para 16 horas, com deslocamento das distribuições de tamanhos de grão para maiores valores.

E, por fim, a amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ sinterizada por 2 horas também tem suas distribuições de tamanho de grãos deslocadas para maiores valores, possuindo média de tamanho de grão de $2,2 \mu\text{m}$ para o BaTiO_3 e $0,4 \mu\text{m}$ para a camada de $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ contra $1,3$ e $0,3 \mu\text{m}$ das respectivas amostras homogêneas. Quando sinterizada por 16 horas, as tricamadas $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ não apresentam modificações quanto à distribuição dos tamanhos de grão, nem quanto aos tamanhos médios ($1,7$ e $0,5 \mu\text{m}$,

respectivamente para BaTiO_3 e $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$), em relação às correspondentes amostras homogêneas. E quando comparadas as tricamadas entre si, a amostra sinterizada por 16 horas apresenta distribuição de tamanhos de grão de BaTiO_3 deslocada para menores valores, enquanto que a distribuição de tamanhos de grão da camada $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ está deslocada para maiores valores, apesar das médias estarem dentro do desvio padrão um do outro. É observado que estas amostras apresentaram trincas derivadas do processo de sinterização.

A Figura 26 apresenta espessura e detalhes da interface das amostras tricamadas $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ e $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$, sinterizadas por 2 horas, juntamente com as quantidades de Zr^{4+} detectadas por EDX. A espessura das demais amostras para os diferentes tempos de sinterização são apresentadas na Tabela 8. Como observado, as interfaces entre as camadas das amostras são sinalizadas por mudança no tamanho de grãos entre camadas e sequência de poros alinhados derivados do processamento. Especificamente as amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ apresentam falta de grãos de BaTiO_3 no entorno da interface e muitos não estão completamente conectados entre si. Além destes grãos removidos durante o polimento, são observadas partículas com diâmetro em torno de 500 nm. Análises de EDX confirmam presença de silício nestas partículas, sugerindo que elas podem ser provenientes da suspensão de sílica coloidal utilizada durante o processo de polimento das amostras.

Tabela 8- Espessura da interface obtida por EDX das amostras tricamadas sinterizadas por 2 e 16 horas a 1300 °C.

Amotra	Espessura da interface ($\pm 0,3 \mu\text{m}$)	
	2 horas	16 horas
$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$	1,3	2
$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$	0,7	3,2
$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$	2,8	3,4
$\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$	1,6	2,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26- Intensidade de fluorescência de raios-X do Zr da interface entre as amostras $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ e $\text{BaTi}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ sinterizadas por duas horas a 1300°C e micrografias contendo detalhes da interface

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos valores apresentados na Tabela 8, é observado que as interfaces são mais espessas nas amostras sinterizadas por 16 horas, do que nas amostras sinterizadas por 2 horas. No caso da amostra com camada intermediária de $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, houve um crescimento de 60% da interface da amostra sinterizada por 16 horas em relação à amostra sinterizada por 2 horas. Enquanto que este aumento é de 360%, 20 % e 25%, respectivamente para as amostras com camada intermediária de composições $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$. A amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ sinterizada por 16 horas possui interface de $3,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$, a mais espessa dentre todas as amostras, correspondendo a 3% da fração volumétrica total da amostra.

4.1.5 Caracterização dielétrica das fitas compósitas planares tricamadas

A Figura 27 apresenta os resultados da caracterização da permissividade elétrica das fitas compósitas tricamadas, juntamente com a previsão calculada pela regra da mistura de fase, baseada nos dados das amostras homogêneas e nas frações volumétricas de cada fase presente. É observado que o comportamento geral da curva e a ordem de grandeza dos valores previstos possuem correspondência com os experimentais, exceto na amostra contendo 20% de Zr^{4+} , pela presença de trincas.

Os valores previstos e experimentais das temperaturas do máximo de permissividade associado à transição de fase do $BaTiO_3$ nas amostras tricamadas são apresentados na Tabela 9. É observado que os valores experimentais são sempre superiores aos previstos e que a regra da mistura de fase prevê a mesma temperatura de 123 °C em todos os casos. A regra da mistura de fase prevê o mesmo valor em todos os casos pois ela é sempre alimentada com o mesmo conjunto de dados referentes ao $BaTiO_3$ e porque a regra da mistura de fase ignora fatores que alteram a posição do máximo de permissividade, como por exemplo a presença de tensões mecânicas¹⁵⁴ ou diferenças no tamanho de grão.¹⁵² Os valores experimentais variam desde 125 °C para a amostra contendo $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ sinterizada por 16 horas até 137 °C na amostra contendo $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ sinterizada por 2 horas.

Figura 27- Permissividades elétricas experimentais e previstas das amostras tricamadas sinterizadas a 1300 °C coletadas a 1 kHz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9- Temperatura do máximo de permissividade das tricamadas sinterizadas a 1300 °C

Amotras	Temperatura do máximo de permissividade (°C)		
	2 horas	16 horas	Previsão
BaTiO₃/BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O₃/BaTiO₃	133	135	123
BaTiO₃/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O₃/BaTiO₃	128	125	123
BaTiO₃/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O₃/BaTiO₃	127	132	123
BaTiO₃/BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃/BaTiO₃	137	---	123

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento das temperaturas de Curie é associada à presença de tensões bidimensionais. Para o caso de tensões isostáticas, a teoria fenomenológica de Devonshire prevê dependência linear da temperatura de Curie (T_c) com a pressão (σ) aplicada^{54,207} dada por $T_c = T_{c0} - 0,0058\sigma$, onde T_{c0} é a temperatura de Curie em ausência de tensões. Este fato foi confirmado em estudos de tensões de compressões, tanto em monocristais^{153,207} quanto em amostras cerâmicas.^{76,208} Por outro lado, para o caso de tensões bidimensionais (σ) paralelas aos eletrodos, foi mostrado experimentalmente uma dependência quadrática da temperatura de Curie (T_c) tanto em monocristais quanto em cerâmicas.^{76,209} Este resultado é confirmado teoricamente ao expandir a energia livre com termos de ordem superiores aos da expansão utilizada por Devonshire¹⁵³ e prevê dependência quadrática dada por $T_c = T_{c0} + 3,1 \times 10^{-5} \sigma^2$ da T_c sob pressão bidimensional, ou seja, compressões ou estiramentos produzem efeitos iguais. Ainda, segundo os dados experimentais de Forsbergh¹⁵³, para deslocar a T_c em torno de 10 °C seriam necessárias pressões bidimensionais da ordem de 60 MPa. Um valor com a mesma ordem de grandeza do calculado para as amostras tricamadas devido à diferença de dilatação térmica entre as composições. Portanto, é possível estabelecer correlação entre as diferenças das temperaturas de Curie das tricamadas em relação às previsões da regra da mistura de fase com as tensões bidimensionais residuais da sinterização e, conseqüentemente, com as diferentes dilatações térmicas dos compostos BaTi_{1-x}Zr_xO₃.

A comparação entre as amplitudes experimentais e as previsões das permissividades elétricas das amostras evidencia que, em temperaturas próximas à transição de fase do BaTiO₃, todas as tricamadas apresentam permissividade superior à prevista, exceto a amostra BaTiO₃/BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O₃/BaTiO₃ sinterizada por

2 horas. Enquanto que, próximo à temperatura ambiente, somente as amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ e $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ sinterizadas por 16 horas possuem permissividade elétrica abaixo da previsão.

Para criar a correlação desejada entre microestrutura e propriedades funcionais dos compósitos planares, é necessário investigar fatores que podem alterar as permissividades elétricas dos compósitos planares.

Considerando que a regra da mistura de fase seja válida integralmente para descrever a permissividade elétrica das tricamadas estudadas, uma das causas para a diferença com os valores experimentais pode ser o efeito da interface adicionar uma camada extra ao compósito, com composição intermediária às composições das camadas adjacentes. Portanto, ao invés de considerar uma tricamada, considera-se uma pentacamada, conforme Figura 28 a). No entanto, após refazer as previsões (Figura 28 b)), as novas amplitudes possuem uma diferença máxima de 2% em relação às da previsão anterior, portanto, este não é o efeito mais relevante para as discrepâncias observadas.

Figura 28- a) Pentacamada considerada devido a difusão entre as camadas adjacentes das amostras tricamadas e b) comparação da permissividade experimental, simulada com a tricamada e simulada com a pentacamada para a composição $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma segunda causa para a diferença entre a permissividade elétrica das camadas dos compósitos planares e a das amostras homogêneas pode residir nos tamanhos de grãos presentes nas amostras. Na Figura 29 a) é mostrada dependência da permissividade elétrica de cerâmicas de BaTiO_3 com o tamanho de grão⁷⁰ e na Figura 29 b) são mostradas as dependências da permissividade elétrica com o tamanho de grão para cerâmicas de BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e

$\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$.¹⁶⁹ Ambos autores concordam que a maior permissividade elétrica do BaTiO_3 está associada a amostras com tamanho médio de grão em torno de $1\ \mu\text{m}$, decrescendo tanto para amostras com grãos maiores quanto com grãos menores. Nas amostras com Zr^{4+} , é percebido que o máximo de permissividade elétrica é obtido em cerâmicas com grãos em torno de 2 e $10\ \mu\text{m}$, respectivamente para $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$.

Figura 29- Dependência da permissividade elétrica com o tamanho de grão de cerâmicas de a) BaTiO_3 ⁷⁰ e b) BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$.¹⁶⁹

Fonte: Adaptada de ARLT⁷⁰; HOSHINA.¹⁶⁹

Considerando então que apenas o tamanho de grãos seja determinante na permissividade elétrica das amostras, as camadas de BaTiO_3 dos compósitos sempre possuiriam permissividade elétrica abaixo ou igual à das amostras homogêneas, pois o tamanho médio de grão das camadas é maior, ou igual, ao das amostras homogêneas. E, considerando que os máximos de permissividade de cerâmicas de composição $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ para $x=0,05$, $0,1$ e $0,15$ estão entre os máximos do BaTiO_3 e do $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$, as camadas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sempre possuem, dentro da largura da distribuição de tamanho de grãos, permissividade elétrica igual às suas correspondentes cerâmicas homogêneas. Desta maneira, de acordo com a regra da mistura, seria impossível obter permissividades elétricas experimentais superiores às previstas.

A terceira causa das alterações das permissividades elétricas pode ser associada às tensões mecânicas residuais nos compósitos. Os efeitos destas tensões podem ter seus efeitos avaliados a partir da metodologia de Buessem et al.⁷⁹ Os efeitos de tensões mecânicas bidimensionais na permissividade elétrica do BaTiO_3 são ilustrados na Figura 30. Foram simulados os efeitos de compressões

(Figura 30 a)) e estiramentos (Figura 30 b)) para três diferentes temperaturas: 20 °C, 100 °C e 140 °C, correspondente a considerar as amostras em situação na qual elas são ferroelétricas distantes da T_c , ferroelétricas próximas à T_c e paraelétricas, respectivamente.

Figura 30- Simulação da permissividade elétrica de BaTiO₃ policristalino a partir do método de Buessem et al. para tensões mecânicas bidimensionais paralelas aos eletrodos de a) compressão e b) estiramento.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 30 a) é observado que um aumento das compressões bidimensionais eleva os valores da permissividade elétrica das amostras. Principalmente em temperaturas onde o BaTiO₃ é paraelétrico, variando muito mais rapidamente do que as amostras em fase ferroelétrica tetragonal. Enquanto que, dentre as temperaturas ferroelétricas, quanto mais a temperatura da amostra se aproxima da T_c , mais insensível ao efeito das pequenas tensões mecânicas, mas mais sensível ao efeito de grandes compressões. Em compressão bidimensional de 60 MPa, a permissividade elétrica da amostra a 140 °C é 100% superior do que em seu estado não tensionado, enquanto que para as amostras a 100 °C e 20 °C, o aumento da permissividade é de 2,3% e 9,1%, respectivamente. Neste trabalho, foi considerado que esta análise pode ser estendida aos demais BaTi_{1-x}Zr_xO₃ sintetizados, portanto, há aumento da permissividade elétrica das camadas BaTi_{1-x}Zr_xO₃ quando submetidas a compressões.

Na Figura 30 b) é observado o efeito de tensões bidimensionais de estiramento nas amostras cerâmicas de BaTiO₃. Em amostras paraelétricas é observado que o aumento do estiramento bidimensional diminui monotonicamente a permissividade elétrica. Enquanto que em amostras ferroelétricas, quando a amostra

está próxima à T_c , há crescimento monotônico da permissividade com aumento do estiramento. Além disso, em temperaturas ferroelétricas distantes da T_c , há redução da permissividade para baixos estiramentos (<300 MPa), mas aumentos da permissividade em grandes estiramentos (>300 MPa). Em estiramento bidimensional paralelo aos eletrodos de 60 MPa, as amostras a 140 °C, 100 °C e 20 °C tem sua permissividade alterada, em relação aos valores não tensionados, em -33%, 1,3% e -5%, respectivamente.

A partir destes cálculos é esperado que as camadas de BaTiO_3 em baixas temperaturas, apresentem permissividade elétrica menor que a das amostras homogêneas. No entanto, na medida em que se eleva a temperatura, a permissividade elétrica alteraria seu comportamento com relação às tensões mecânicas, aumentando sua amplitude até atingir a T_c , quando voltaria a reduzir. Por outro lado, devido ao efeito de compressões bidimensionais, é esperado que as camadas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ apresentem permissividade elétrica sempre superior às correspondentes homogêneas. Desta forma, são as modificações nas propriedades dielétricas destas camadas contendo Zr^{4+} as principais responsáveis pela diferença observada entre as previsões e os valores experimentais.

Portanto, a correlação existente entre a microestrutura dos compósitos planares e as diferenças das permissividades elétricas experimentais e previstas é estabelecida ao se levar em consideração os efeitos das tensões residuais presentes nas amostras.

4.1.6 Conclusões parciais

Esta seção descreveu e discutiu resultados referentes à produção e à caracterização das fitas cerâmicas. Houve sucesso na produção de nanopartículas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ a partir do método hidrotermal proposto e sucesso no desenvolvimento de um método para a deposição tanto das fitas homogêneas cerâmicas dos compostos desejados quanto de fitas compósitas tricamadas. A partir das propriedades elétricas das fitas homogêneas produzidas, foi possível, por uso da regra da mistura simples de fase, prever as propriedades finais dos compósitos planares tricamadas. As diferenças existentes entre as propriedades previstas e as experimentais foram discutidas e estabeleceu-se sua correlação com a microestrutura dos compósitos planares. Foi observado que as tensões bidimensionais residuais, derivadas do processamento das amostras, combinadas ao efeito do tamanho de grão possibilitaram a criação de compósitos cerâmicos com propriedades que excederam as expectativas. Portanto, as correlações deduzidas auxiliam na compreensão das propriedades dielétricas de compósitos contendo fases ferroelétricas e na obtenção de compósitos com propriedades otimizadas.

4.2 Cerâmicas convencionais

As amostras cerâmicas convencionais foram produzidas a partir de nanopós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Foi escolhido outro método de síntese e outro método de preparação de amostras mais consolidados para que a transição de fase do BaTiO_3 fosse evidenciada. Desta forma, uma melhor correlação entre as tensões residuais e as propriedades dielétricas dos compósitos planares pôde ser estabelecida.

4.2.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos

A Figura 31 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura com o tamanho médio de partícula dos nanopós das soluções sólidas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZTx, $x=0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ e $0,25$) sintetizadas. As micrografias ilustram tamanhos nanométricos de partículas aglomeradas em estruturas porosas maiores. Estes aglomerados são resultantes da coalescência entre partículas adjacentes durante o tratamento térmico realizado para cristalizar o composto obtido e finalizar a síntese. Observa-se também que o diâmetro médio das partículas diminui com o aumento da substituição do Ti^{4+} pelo Zr^{4+} , como também observado nas composições produzidas pelo método hidrotermal.

A Figura 32 contém os difratogramas dos nanopós sintetizados. É observado que a fase perovskita cúbica foi obtida, indicada pelos triângulos invertidos, mas com remanescência indesejada de BaCO_3 (picos indicados pelos círculos preenchidos). A fase perovskita cúbica dos nanopós contrasta com a fase tetragonal apresentada pelas amostras de BaTiO_3 sinterizadas, que apresentam desdobramento do pico referente às faces (200) e (002). Além disso, é observado que na medida em que há mais Zr^{4+} nas soluções sólidas (inset **a**) e **b**) respectivamente), há maior deslocamento de picos de difração da fase perovskita para menores ângulos. A Tabela 2 possui os parâmetros de rede, calculados a partir dos difratogramas e o fator de tolerância da estrutura perovskita

$$t = \frac{r_{Ba^{2+}} + (1-x)r_{Ti^{4+}} + xr_{Zr^{4+}}}{\sqrt{2}[(1-x)r_{Ti^{4+}} + xr_{Ti^{4+}} + r_{O^{2-}}]}, \quad (50)$$

onde r são os raios iônicos dos respectivos íons), mostrando aumento do parâmetro de rede e diminuição do fator de tolerância conforme aumento de Zr^{4+} nas soluções sólidas.

Figura 31- Micrografia eletrônica de varredura dos aglomerados e diâmetro médio das partículas dos nanopós das soluções sólidas $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ sintetizadas a) $x=0$, b) $x=0,05$, c) $x=0,1$, d) $x=0,15$, e) $x=0,2$ e f) $x=0,25$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32- Difratomogramas dos compostos $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sintetizados e de uma amostra de BaTiO_3 (BT) sinterizada

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10- Parâmetros de rede 'a' e fatores de tolerância calculados para as soluções sólidas sintetizadas.

Composto	BaTiO_3	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$
$a \text{ (} 10^{-10} \pm 10^{-12} \text{ m)}$	4,01	4,02	4,02	4,03	4,04	4,05
Fator de tolerância	1,082	1,077	1,073	1,068	1,064	1,060

Fonte: Elaborada pelo autor.

A redução do tamanho de partícula, o aumento do parâmetro de rede e a diminuição do fator de tolerância estão relacionados a um aumento na quantidade de Zr^{4+} devido ao seu maior raio iônico em relação ao raio iônico do Ti^{4+} . Uma das cinéticas de formação do BaTiO_3 é pela catálise da decomposição do BaO na superfície de partículas de TiO_2 ²¹⁰; desta forma, em um primeiro estágio, uma partícula de TiO_2 é recoberta por uma camada de BaTiO_3 e, então, o excesso de Ba^{+2} da superfície migra para o interior e o excesso de Ti^{+4} migra para o exterior, homogeneizando a partícula.²¹¹ Na presença de íons de Zr^{+4} , há uma redução da

velocidade da reação de formação do $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ devido à menor mobilidade desse íon¹¹², que pode resultar em BaCO_3 não reagido (derivado do Ba^{2+} não incorporado à rede) e, em menor tamanho de partículas se os mesmos protocolos de preparação forem utilizados em todas as sínteses. Além disso, o Zr^{4+} ¹⁷⁴ expande as dimensões médias da cela unitária da solução sólida formada e, por isso, desloca as difrações para menores ângulos e reduz o fator de tolerância.

Ao fim da sinterização, as amostras não apresentam BaCO_3 pois ocorre sua completa decomposição e incorporação à rede do BaTiO_3 para a formação completa da fase desejada. Devido a este mecanismo, e baseado no fato de que a síntese é realizada com todos os reagentes na estequiometria desejada, acreditamos que o método dos precursores poliméricos não resulta em cerâmicas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ com excesso de íons Ba^{2+} em relação aos íons Ti^{4+} e Zr^{4+} .

4.2.2 Caracterização microestrutural das amostras cerâmicas homogêneas

A Figura 33 ilustra as microestruturas das amostras homogêneas sinterizadas (cerâmicas do grupo 1) e a Tabela 11 apresenta informações relativas às suas densidades relativas médias, aos diâmetros médios de grão e à temperatura de início de sinterização. As amostras apresentaram densidade acima de 95% e observa-se diminuição do tamanho médio de grão e aumento na temperatura de início de sinterização na medida em que a quantidade de Zr^{4+} aumenta. O BaTiO_3 e o $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$, por exemplo, possuem grãos com diâmetros da ordem de 33 μm e 0,8 μm , respectivamente; enquanto que a amostra $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ apresenta distribuição bi-modal de diâmetros de grãos. Esta inibição do crescimento de grãos provocada pelo Zr^{4+} já foi relatada por outros trabalhos.²¹²

Figura 33- Micrografias eletrônicas evidenciando a microestrutura das amostras homogêneas a) BaTiO_3 , b) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, c) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, d) $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, e) $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e f) $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ sinterizadas por 2 horas a 1300°C .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11- Densidades relativas à de um monocristal de BaTiO_3 , diâmetro médio dos grãos das cerâmicas homogêneas (amostras do grupo 1) e temperatura de início de sinterização. A '/' separa os valores dos diâmetros médio da distribuição bimodal apresentada por esta amostra. Sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Amostra	BaTiO_3	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$
Densidade relativa (%)	95 ± 1	95 ± 1	98 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	96 ± 1
Diâmetro médio dos grãos (µm)	33 ± 13	8 ± 6 / 13 ± 6	12 ± 8	1,2 ± 0,6	0,9 ± 0,4	0,8 ± 0,4
Temperatura de início de sinterização (°C)	830	880	910	950	950	950

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Caracterização funcional das amostras cerâmicas homogêneas

A Figura 34 a) apresenta os resultados da permissividade elétrica real das amostras homogêneas. Nesta figura, os máximos absolutos de permissividade presentes são manifestações das transições estruturais que ocorrem nas soluções sólidas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ durante sua transição ferro-paraelétrica. No entanto, também há outros máximos locais associados a outras transições ferroelétrica/ferroelétrica que não são mostrados devido ao restrito intervalo de temperaturas apresentado.⁶⁷ As temperaturas nas quais ocorrem os máximos de permissividade são apresentados na Figura 34 b). Com o aumento da quantidade de Zr^{4+} , há deslocamento dos principais máximos de permissividade elétrica para menores temperaturas. No BaTiO_3 , o máximo observado em 122 °C se relaciona à sua transição da estrutura tetragonal ferroelétrica para a cúbica paraelétrica; no $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, percebe-se a presença de 2 máximos, um em 50 °C correspondente à sua transição ortorrômbica ferroelétrica para tetragonal ferroelétrica e outro em 103 °C associado à transição tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica; na amostra $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ tem-se um pico com dois 'ombros', o primeiro 'ombro' em 60 °C corresponde à transição romboédrica/ortorrômbica (ambas fases ferroelétricas), o segundo em 71 °C à transição ortorrômbica/tetragonal (também ambas ferroelétricas) e o máximo em 82 °C se relaciona à transição tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica; já em maiores quantidades de Zr^{4+} , há um único máximo associado à transição

romboédrica ferroelétrica para cúbica paraelétrica, sendo que no $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ este máximo está localizado em 64 °C, no $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ está em 37 °C e no $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ abaixo da temperatura na qual os dados foram coletados.^{96,213}

Figura 34- a) Permissividade elétrica real e b) temperaturas das transições de fase das amostras homogêneas sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses deslocamentos das temperaturas de transição de fase no $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ são devido a uma alteração das ligações entre o sítio B e os oxigênios pela presença do Zr^{4+} na estrutura perovskita. Esta alteração permite mais liberdade a este íon no interior do octaedro de oxigênios que só será reduzida à liberdade do Ti^{4+} em temperaturas mais baixas.⁹¹⁻⁹² Além disso, há distorções no octaedro contendo Zr^{4+} e uma quebra da vibração cooperativa dos átomos de Ti^{4+} , vibração esta que é condição necessária à ferroeletricidade no BaTiO_3 . Desta forma, uma concentração cada vez maior de Zr^{4+} se reflete macroscopicamente na redução da temperatura da transição paraelétrica/ferroelétrica.

A Figura 35 ilustra os gráficos de histerese elétrica à temperatura ambiente das amostras homogêneas e a Tabela 12 contém valores da polarização remanente, do campo coercitivo e do coeficiente piezoelétrico d_{33} . O aumento de Zr^{4+} na estrutura reduz a polarização remanente, reduz o campo coercitivo e reduz o coeficiente d_{33} , consequência da quebra da vibração coletiva dos átomos de Ti^{4+} pela presença do Zr^{4+} .^{53,90} Exceto para a composição com 5% de Zr^{4+} , na qual há um maior valor de coeficiente d_{33} pela proximidade da sua transição ortorrômbica/tetragonal com a temperatura ambiente.²¹³

Figura 35- Curvas de histerese elétrica a 10 Hz das amostras homogêneas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12- Polarização remanente P_r , campo coercitivo E_c e o coeficiente piezoelétrico d_{33} das amostras homogêneas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Amostra	BaTiO_3	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$
$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	9,8	7,9	6,8	4,5	0,7	0,35
$E_c (\text{kV}/\text{cm})$	7,5	3,6	2,6	1,5	1,1	0,5
$d_{33}(\text{pC}/\text{N}) \pm 5$	130	162	120	70	26	18

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores obtidos para a polarização remanente, campo coercitivo e coeficiente piezoelétrico d_{33} das amostras homogêneas estão próximos de valores reportados na literatura^{90,163,172,214–218} e , portanto, foram obtidos materiais confiáveis para a continuidade do projeto. A composição $\text{BaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ é relaxora e, portanto, mesmo em temperaturas mais elevadas do que sua temperatura de Curie, há presença de aglomerados (clusters) polares que dão origem à polarização remanente e ao campo coercitivo⁹⁶ observados.

4.2.4 Caracterização microestrutural das cerâmicas compósitas planares bicamadas $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ com x (ou y)=0, 0,05, 0,1 e 0,15 (amostras do grupo 2)

A Figura 36 ilustra as microestruturas das amostras do grupo 2, juntamente com o perfil de concentração (em % atômica) dos átomos de Zr^{4+} . O perfil de concentração de Zr^{4+} apresenta três regiões distintas: dois patamares com diferentes concentrações médias e uma região central caracterizada por alteração na concentração entre patamares. Os patamares correspondem à quantidade de Zr^{4+} nas camadas das amostras e são coincidentes com as quantidades adicionadas durante seu processamento. A região central identifica a difusão de Zr^{4+} entre as camadas e recebe a designação de interface das amostras.

A Tabela 13 contém os valores dos diâmetros médios de grãos presentes em cada camada e a espessura das interfaces obtidas pelo perfil de concentrações de Zr^{4+} . Assim como nas amostras homogêneas, o Zr^{4+} também atua como inibidor do crescimento de grão nas camadas, havendo redução no diâmetro médio com aumento na sua concentração.

Figura 36- Micrografia das amostras do grupo 2 a) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, d) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, e) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ e f) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, juntamente com o perfil de concentração de Zr^{4+} e a espessura da interface entre as camadas. Nas micrografias, cada camada é identificada pela notação BZTx, onde BT significa $x=0$. Amostras sinterizadas por 2 horas a 1300°C .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13- Espessura da interface entre as camadas das amostras e diâmetro médio de grão presente em cada camada. *A camada BZT5 apresenta distribuição bimodal de tamanho de grãos. Amostras sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Amostra	Espessura da interface (µm)	Diâmetro médio de grão (µm)
BT/BZT5	28	40 / 19 e 6*
BT/BZT10	26	46 / 10
BT/BZT15	6	50 / 4
BZT5/BZT10	18	---
BZT5/BZT15	6	---
BZT10/BZT15	6	8 / 2

Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras podem ser separadas em 3 grupos com relação à espessura da interface, sugerindo uma correlação entre esta espessura e o diâmetro dos grãos componentes de cada camada. O primeiro grupo possui as interfaces mais estreitas (6 µm) e é constituído por todas as amostras nas quais uma das camadas é $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$, ou seja, a camada cujos grãos possuem os menores diâmetros. O segundo grupo tem interfaces de espessura intermediária (18 µm) e nele se encontram as amostras com camadas cujos grãos são de tamanhos intermediários, o BZT5 e o BZT10. E o terceiro grupo tem as interfaces mais espessas (27 µm) e nele se encontram as amostras com camada de BaTiO_3 , a composição cujos grãos são os maiores, e outra camada de composição com diâmetro de grão intermediário. A formação da interface ocorre durante o processo de sinterização quando grãos de composições distintas coalescem em um grão maior e há difusão de material no interior do grão formado. Desta forma, a espessura da interface dependerá do diâmetro dos grãos disponíveis durante a sinterização e da velocidade da difusão dos íons no interior dos grãos coalescidos. No caso dos materiais estudados neste trabalho, o diâmetro dos grãos disponíveis depende inversamente da concentração de Zr^{4+} , cuja velocidade de difusão também é menor. Sendo assim, amostras com camadas contendo altas concentrações de Zr^{4+} (exemplo $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$), e pequenos grãos, tenderão a apresentar interfaces mais estreitas, ao passo que interfaces entre camadas com menores concentrações de Zr^{4+} (e, portanto, maiores grãos) tenderão a ser mais espessas.

Os valores das tensões mecânicas calculadas pela diferença de contração térmica às quais as camadas de BaTiO₃ estão submetidas ao serem co-sinterizadas com as camadas de BaTi_{1-x}Zr_xO₃ são apresentadas na Tabela 14. A Figura 37 apresenta os resultados da simulação por elementos finitos da distribuição das tensões principais em uma amostra bicamada BaTiO₃/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O₃. O menor estiramento térmico ao qual a camada de BaTiO₃ está submetida corresponde à co-sinterização com camada de BaTi_{0,95}Zr_{0,05}O₃, e o estiramento aumenta na medida em que Zr⁴⁺ é adicionado na segunda camada até um valor de 96 MPa na amostra contendo camada de BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃. De acordo com as simulações, observa-se que as tensões mecânicas possuem sua máxima amplitude próximo à interface entre as camadas e, na medida em que se afasta da interface em direção à superfície das amostras, há redução das tensões mecânicas.

Figura 37- Distribuição de tensões mecânicas em amostra BaTiO₃/BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O₃ por elementos finitos devido a difente dilatação térmica

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 14- Estiramento na camada BaTiO₃ devido à contração térmica das amostras bicamadas.

X	0,05	0,1	0,15	0,20
(Amostra BaTiO ₃ /BaTi _{1-x} Zr _x O ₃)				
Estiramento BaTiO ₃ (MPa)	8	108	142	96

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.5 Caracterização funcional das cerâmicas compósitas planares bicamadas $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ com $x(\text{ou } y)=0, 0,05, 0,1$ e $0,15$ (amostras do grupo 2)

A Figura 38 ilustra as curvas de histerese obtidas a 10 Hz enquanto que na Tabela 15 são encontrados os valores de polarização remanente, coeficiente d_{33} e campo coercitivo das amostras do grupo 2. A polarização remanente das amostras bicamadas possuem valores próximos à polarização remanente da amostra homogênea correspondente contendo menor quantidade de Zr^{4+} (apresentados na Tabela 12). Além disso, é observado que a amostra BZT5/BZT10 é a única que possui P_r superior ao apresentado pelas suas correspondentes amostras homogêneas. Por outro lado, os valores de campo coercitivo são próximos aos das amostras homogêneas correspondentes com maior Zr^{4+} em sua composição.

O coeficiente d_{33} das amostras BT/BZT5 e BT/BZT10, é inferior aos valores apresentados pelas respectivas amostras homogêneas (Tabela 12). Enquanto que em todas as demais amostras, o d_{33} apresenta um valor intermediário em comparação com os apresentados pelas respectivas amostras homogêneas. Coincidentemente, as amostras BT/BZT5 e BT/BZT10 apresentaram as interfaces mais espessas.

Figura 38- Histerese elétrica obtida em 10 Hz para as amostras do grupo 2 sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 15- d_{33} , campo coercitivo e polarização remanente das amostras do grupo 2 sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Amostra	d_{33} (pC/N)	Campo coercitivo (kV/cm)	Polarização remanente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
BT/BZT5	123	3,4	8,9
BT/BZT10	111	2,6	9,5
BT/BZT15	98	2,1	8,4
BZT5/BZT10	133	2,2	9,8
BZT5/BZT15	96	2,0	7,7
BZT10/BZT15	80	1,5	6,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 39 ilustra as curvas de coeficiente piroelétrico em função da temperatura. A Figura 39-a, relativa à amostra BT/BZT5, apresenta 3 máximos locais correspondentes às transições estruturais do BZT5 em torno de 50 °C e 103 °C e do BT em torno de 123 °C. A Figura 39-b, relativa à amostra BT/BZT10, apresenta 4 máximos locais correspondentes às transições do BZT10 em torno de 60, 70 e 82 °C e do BT em 120 °C; a Figura 39-c, relativa à amostra BT/BZT15 apresenta 2 máximos locais correspondentes à transição difusa do BZT15 em torno de 65 °C e à do BT em 123 °C; a Figura 39-d, da amostra BZT5/BZT10, apresenta 5 máximos locais correspondentes às transições do BZT10 em torno de 60, 70 e 82 °C e às do BZT5 em 50 e 103 °C; a Figura 39-e, correspondente à amostra BZT5/BZT15 apresenta 2 máximos locais associados às transições do BZT5 em 50 e 103 °C e a traços da transição difusa do BZT15; e a Figura 39-f, relativa à amostra BZT10/BZT15 apresenta superposição dos picos correspondentes às transições do BZT10 e do BZT15.

Os dados de coeficiente piroelétrico apresentam somente os máximos correspondentes às transições estruturais características das composições usadas nas amostras, isso significa que, nas escalas trabalhadas (amostras milimétricas com interface micrométrica) e condições experimentais utilizadas, não foi possível observar qualquer efeito de composição mista que pode ter se formado na interface.

Figura 39- Coeficiente piroelétrico das amostras do grupo 2 a) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, d) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, e) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ e f) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$. Amostras sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 40 apresenta os gráficos da dependência da permissividade elétrica real com a temperatura para as amostras do grupo 2; dispondo tanto os valores experimentais quanto os previstos pela regra da mistura simples de fases alimentada pelos dados das amostras homogêneas (grupo 1). Na Figura 40 a), são observados os picos correspondentes às transições estruturais do BZT5 em torno de

50 °C e 103 °C e do BT em torno de 123 °C. Na Figura 40 b), é observado o pico correspondente à transição estrutural do BT em torno de 125 °C e três ondulações em torno de 60, 70 e 82 °C, correspondentes às transições do BZT10. Na Figura 40 c) é observado o pico correspondente à transição estrutural do BT em torno de 128 °C e um máximo em torno de 65 °C correspondente à transição difusa do BZT15. Na Figura 40 d) são observadas as transições do BZT5 em torno de 50 e 103 °C e duas oscilações correspondentes a duas, das três, transições do BZT10 em 70 e 82 °C. Na Figura 40 e) é observada uma das transições do BZT5 em torno de 103 °C e um máximo em torno de 65 °C correspondente à transição do BZT15. E na Figura 40 f) não é possível distinguir entre as transições de fases das camadas BZT10 das transições da camada BZT15.

Comparando a permissividade elétrica experimental com as previsões, observa-se que há correspondência entre os valores e mas os valores experimentais são sempre menores que os previstos. É também observado que nas amostras contendo uma camada de BaTiO_3 , na medida em que são associadas camadas com maiores quantidades de Zr^{4+} , há um aumento na diferença entre as permissividades experimentais e as previstas. E além disto, é possível observar deslocamento dos picos experimentais correspondentes à transição ferroelétrica/paraelétrica do BaTiO_3 , nas Figura 40 b) e c) para mais altas temperaturas. O deslocamento do pico correspondente a esta transição de fase na amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ é nula, enquanto que nas amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, o deslocamento é de 2 °C e 5 °C, respectivamente. Nas demais amostras bicamadas, $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, também é observado deslocamento da transição ferroelétrica/paraelétrica para maiores temperaturas. Estas diferenças entre as propriedades elétricas experimentais e previstas podem ser correlacionadas com as tensões residuais das amostras, como feito anteriormente com as fitas compósitas planares.

Figura 40- Permissividade elétrica real prevista pela regra da mistura simples de fases e permissividade elétrica real das amostras do grupo 2: a) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, d) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$, e) $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ e f) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$. Amostras sinterizadas por 2 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados experimentais de Forsbergh¹⁵³, desvios de 2 °C e 5 °C seriam obtidos em tensões bidimensionais da ordem de 25 e 45 MPa. Que são valores menores do que os calculados para estas bicamadas. No entanto, estas amostras apresentam uma interface espessa, que pode reduzir as tensões presentes em cada camada devido às composições intermediárias existentes. Efeito semelhante é realizado propositalmente em materiais conhecidos por “compósitos graduais”²²⁶⁻²²⁷, onde camadas com composições intermediárias tornam a diferença de coeficiente de dilatação térmica mais branda para reduzir tensões internas. Além do gradiente de composição na interface, estas amostras também estão submetidas

a um gradiente de tensões mecânicas (Figura 37), portanto a tensão calculada (Tabela 14) corresponderia somente ao máximo valor. Um efeito secundário deste gradiente de tensões mecânicas seria o alargamento da transição de fase por um intervalo de temperaturas, pois induziria diferentes valores de T_c em diferentes regiões das amostras. Esta previsão é verificada por nossas simulações na Figura 41 a), que apresenta uma comparação entre a permissividade elétrica de uma cerâmica de BaTiO_3 não tensionada e a permissividade simulada da mesma cerâmica de BaTiO_3 sob estiramento bidimensional inhomogêneo. O perfil das tensões mecânicas inhomogêneas ao longo da amostra simulada se encontra no inset, possui amplitude máxima de 50 MPa e foi baseado na distribuição obtida pela simulação das tensões térmicas por elementos finitos (Figura 37). O cálculo é feito dividindo a amostra em várias camadas, cada uma sob diferente valor de tensão mecânica, e então a regra da mistura de fase é usada para calcular a permissividade global da amostra. Só foi considerado o efeito das tensões mecânicas bidimensionais na alteração da T_c de cada fração da amostra. E, pelos resultados, constata-se que a transição de fase se estendeu por um intervalo de 5 °C com máximo de permissividade também deslocado em 5 °C, como indicado pelas linhas verticais tracejadas.

Desta forma, um aumento do grau de difusividade da transição (γ) também seria esperado.³² Este fato é confirmado ao ajustar a permissividade elétrica prevista e experimental da amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ pela equação modificada de Curie-Weiss.⁵³ O ajuste resulta que o grau de difusividade da transição do BaTiO_3 experimental ($\gamma=1,35 \pm 0,06$) é superior ao previsto pela regra da mistura de fase ($\gamma=1,16 \pm 0,06$).

Na Figura 41 b) há a permissividade elétrica experimental da amostra $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, juntamente com a previsão original feita com os dados das amostras homogêneas e uma previsão realizada com os dados modificados da amostra BaTiO_3 pelas tensões bidimensionais inhomogêneas (simulada e apresentada na Figura 41 a)). Esta figura mostra que é possível encontrar uma distribuição de tensões mecânicas que ajusta melhor as temperaturas de transição de fase associadas à camada de BaTiO_3 . No entanto, ainda é uma previsão incompleta, pois trata-se de um sistema policristalino onde inúmeras dificuldades são esperadas, como a complexidade da distribuição de tensões mecânicas e os

efeitos destas tensões não estão completamente incluídos na simulação (Figura 41 a)).^{70,76,161–167}

Figura 41- a) Permissividade elétrica de uma amostra não tensionada de BaTiO_3 e permissividade elétrica da mesma amostra após simular efeito de tensões mecânicas inhomogêneas na T_c . O perfil das tensões simuladas é mostrado no inset e baseado nas simulações da Figura 37. b) Comparação entre a permissividade elétrica experimental e as previsões pela regra da mistura de fase para a bicamada $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$. Em azul, a previsão com os dados das amostras homogêneas e em vermelho, a previsão com os dados da amostra BaTiO_3 alterados pela distribuição de tensão mecânica bidimensional do inset da Figura 41 a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além do desvio da T_c , da alteração do grau de difusividade da transição de fase e do seu alargamento por um intervalo de temperatura, os dados da Figura 40 também mostram que há um decréscimo da permissividade elétrica experimental em relação aos valores previstos, ou seja, o contrário do comportamento observado para as amostras produzidas pelo método hidrotermal.

Recalcular as previsões adicionando uma camada de composição intermediária que represente a interface, assim como mostrado na Figura 28, altera os valores em até 2 %, não modificando o comportamento geral dos resultados e nem alterando significativamente as curvas e, portanto, novamente o gradiente composicional da interface não é responsável pela diferença. Por outro lado, analisando os tamanhos de grão, de acordo com os dados de Arlt et al.⁷⁰ e de Hoshima et al.¹⁶⁹, apresentados na Figura 29, as amostras homogêneas obtidas pelos precursores poliméricos possuem tamanhos de grãos maiores que o grão que fornece a máxima permissividade elétrica para cerâmicas de BaTiO_3 , e os compósitos planares apresentam grãos ainda maiores, portanto seria esperada a

diminuição de permissividade elétrica experimental. Além destes fatores, de acordo com os resultados analisados por Buessem et al⁷⁹, o efeito de compressão bidimensional em BaTiO₃ com grãos acima de 10 µm o de reduzir a permissividade elétrica das cerâmicas, efeito contrário ao que ocorre em amostras com grãos da ordem de 1 µm e simulados na Figura 30. Então, novamente é esperado que a permissividade elétrica dos compósitos planares seja menor que a previsão baseada nas amostras homogêneas, que é comprovado experimentalmente.

Portanto, foi possível correlacionar as diferenças microestruturais entre os compósitos planares e as amostras homogêneas com as diferenças existentes entre a permissividade elétrica apresentada pelos compósitos planares e a permissividade elétrica prevista.

4.2.6 Caracterização microestrutural dos compósitos planares bicamadas BaTiO₃/Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2})O₃ sinterizados por 2, 4, 8 e 16 horas (amostras do grupo 3)

Nos compósitos planares BaTiO₃/Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ foi constatado que seria necessário uma tensão inferior à máxima calculada para compreender as propriedades da sua permissividade elétrica. Desta forma, o gradiente de composição presente na interface foi apontado como a causa do amortecimento das tensões nos compósitos planares. Portanto, a alteração do tempo de sinterização visou prolongar a difusão entre as camadas dos compósitos, de forma a alargar a interface e reduzir as tensões residuais gradativamente com o tempo de sinterização.

A Figura 42 ilustra a microestrutura e a espessura da interface juntamente com o perfil de concentração de Zr⁴⁺ obtido por EDS em modo “line scan” de bicamadas BaTiO₃/Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2})O₃ sinterizadas por a) 2 horas, b) 4 horas, c) 8 horas e d) 16 horas). Os tamanhos médios de grão de cada camada e das amostras homogêneas correspondentes estão na Tabela 16.

As camadas constituídas por BaTiO₃ possuem tamanho de grão independente do tempo de sinterização e iguais aos grãos das amostras homogêneas. Por outro lado, os grãos das camadas constituídas por BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃ são sempre maiores que os grãos das amostras homogêneas. Como observado, estas camadas apresentam

tamanhos de grão insensível a tempos de sinterização até 4 horas, no entanto em 8 horas de sinterização (Figura 42 c), há crescimento anômalo a partir da interface, região na qual os grãos são duas ordens de grandeza maiores que os distantes da interface. E após 16 horas de sinterização, os grãos são 7 vezes maiores que os presentes na correspondente amostra homogênea. A espessura das interfaces também aumenta com o tempo de sinterização, possuindo 8 μm nas amostras sinterizadas por 2 horas e estabilizando em torno de 20 μm nas amostras sinterizadas por 4, 8 e 16 horas.

Figura 42- Micrografia das bicamadas $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ sinterizadas por a) 2 horas, b) 4 horas c) 8 horas e d) 16 horas a 1300 °C, juntamente com o perfil de concentração de Zr^{4+} obtido por EDS em modo “line scan” e a espessura da interface entre as respectivas camadas constituintes das heteroestruturas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16- Tamanho médio de grão das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e das amostras homogêneas correspondentes para distintos tempos de sinterização e temperatura de 1300 °C.

Amostra	Tamanho médio de grão (μm)			
	2 horas	4 horas	8 horas	16 horas
BaTiO₃ homogênea	31 ± 13	34 ± 12	30 ± 14	31 ± 16
Camada BaTiO₃	35 ± 19	30 ± 19	32 ± 19	34 ± 16
BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃ homogênea	0.7 ± 0.4	1.0 ± 0.5	1,7 ± 0,9	14 ± 7
Camada BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃	3 ± 2	4 ± 2	4 ± 2 / (174 ± 50)*	104 ± 38

*Tamanho médio de grão junto à interface

Fonte: Elaborada pelo autor.

O crescimento anômalo de grãos é exclusivo das amostras bicamadas e está relacionado às diferentes taxas de contração de cada camada durante o processo de sinterização. De acordo com a Tabela 11, a camada de BaTiO_3 começa sua contração 120 °C antes que a camada de $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$, comprimindo-a quando co-sinterizadas. Em um primeiro momento, há relaxação destas tensões devido ao comportamento superplástico^{211,228-229} das camadas em altas temperaturas, mas também é possível que esta compressão altere as taxas de difusão, promovendo o crescimento anômalo de grãos observado.²³⁰⁻²³¹

4.2.7 Caracterização funcional dos compósitos planares bicamadas $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ sinterizados por 2, 4, 8 e 16 horas (amostras do grupo 3)

A Figura 43 ilustra o efeito do tempo de sinterização na polarização remanente, no campo coercitivo e no coeficiente piezoelétrico d_{33} de amostras homogêneas de BaTiO_3 e $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ (abreviadas por BZT0 e BZT20, respectivamente) e de amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ (abreviadas por BZT0/BZT20) em temperatura ambiente.

Figura 43- Coeficiente piezoelétrico d_{33} , campo coercitivo e polarização remanente a 10 Hz para as amostras homogêneas BZT0 (BaTiO_3) e BZT20 e para as bicamadas BZT0/BZT20 sinterizadas por diferentes períodos e temperatura de 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em amostras homogêneas de BZT0 (BaTiO_3), o aumento do tempo de sinterização não altera significativamente o coeficiente d_{33} , no entanto, reduz gradativamente tanto o campo coercitivo quanto a polarização remanente. O campo coercitivo e a polarização remanente das amostras homogêneas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ também diminuem suavemente com aumento do tempo de sinterização, ao passo que o coeficiente d_{33} atinge um valor máximo ao ser sinterizado em 8 horas, mas quando sinterizadas por mais longos tempos há decréscimo para valores menores do que quando sinterizadas por 2 horas. As amostras bicamadas apresentam campo coercitivo e polarização remanente insensíveis ao tempo de sinterização se sinterizadas por até 8 horas e apresentam coeficiente d_{33} insensível se sinterizadas até 4 horas, mas que aumentam os valores de ambas propriedades em sinterizações mais longas. A evolução das propriedades das bicamadas coincide com as modificações observadas na microestrutura, reforçando a correlação entre microestrutura e propriedades funcionais dos compósitos.

As densidades das amostras homogêneas e das bicamadas são apresentadas na

Tabela 17- Densidades relativas das amostras homogêneas e bicamadas sinterizadas a 1300 °C por 2, 4, 8 e 16 horas.

Amostras	Densidade relativa das amostras (%) por tempo de sinterização (h)			
	2	4	8	16
BaTiO ₃	95,7 ± 0,3	96,2 ± 0,1	95,8 ± 0,1	96,4 ± 0,2
BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃	97,5 ± 0,3	98,0 ± 0,2	98,5 ± 0,2	99,0 ± 0,2
BaTiO ₃ /BaTi _{0,8} Zr _{0,2} O ₃	97,1 ± 0,1	97,0 ± 0,1	96,5 ± 0,3	96,8 ± 0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 44 é observada a permissividade elétrica de amostras cerâmicas homogêneas de BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃ sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas. Todas as amostras apresentam máximo de permissividade em mesma temperatura, correspondendo à sua transição de fase romboédrica/cúbica. Na medida em que o tempo de sinterização aumenta, a difusividade da transição de fase diminui, atingindo difusividade mínima após 8 horas de sinterização e depois voltando a aumentar para a amostra sinterizada por 16 horas. Este fato está de acordo com os valores de d_{33} observados e mostra que, à temperatura ambiente, a amostra que apresenta o maior d_{33} é aquela que possui maior fração volumétrica na fase ferroelétrica, ou seja, a amostra sinterizada por 8 horas.

Figura 44- Permissividade elétrica de amostras homogêneas de BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃ sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 45 ilustra os dados de coeficiente piroelétrico das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$. Para cada amostra são observados 2 sinais: um estreito sinal em torno de 120°C correspondente à transição de fase ferroelétrico/paraelétrico da camada BaTiO_3 e um sinal largo em torno de 40°C correspondente à transição de fase ferroelétrico/paraelétrico da camada de composição $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$. A diferença na largura entre os sinais está relacionada ao caráter da transição de fase. O pico piroelétrico correspondente à camada BaTiO_3 da amostra sinterizada por 2 horas é deslocado para maiores temperaturas quando comparado aos das amostras sinterizadas por maiores tempos. E o sinal piroelétrico correspondente à camada $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ tem suas amplitudes e temperatura de máximo elevadas com aumento do tempo de sinterização.

Figura 45- Coeficiente piroelétrico das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas a 1300°C .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 46 contém as permissividades elétricas experimentais juntamente com os valores previstos pela regra da mistura simples de fase das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ para diferentes tempos de sinterização. Em torno de 120°C , o máximo local corresponde à transição de fase da camada BaTiO_3 enquanto que os máximos locais em torno de 35°C correspondem à transição de fase da camada $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$. Os valores das temperaturas dos máximos de permissividade se

encontram na Tabela 18. A amostra sinterizada por 2 horas apresenta correspondência entre as amplitudes da permissividade elétrica experimental e prevista e apresenta deslocamento do máximo experimental correspondente à transição do BaTiO_3 para maiores temperaturas. As amostras sinterizadas por tempos mais longos perdem a correspondência entre as amplitudes experimentais e previstas, os máximos de permissividade correspondentes ao BaTiO_3 é pouco deslocado em relação à previsão e os máximos correspondentes ao $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ se deslocam gradativamente para maiores temperaturas.

Tabela 18- Temperatura do máximo de permissividade elétrica correspondente às camadas $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e BaTiO_3 experimental e previstas das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$, sinterizadas por 2, 4, 8 e 16 horas a 1300 °C.

Tempo de sinterização (h)	Posição do máximo de permissividade (°C ±1)		
	Camada $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	Camada BaTiO_3	Previsão BaTiO_3
2	37	128	121
4	38	123	121
8	42	124	121
16	44	125	122

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46- Parte real da permissividade elétrica das amostras $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$, juntamente com a previsão da regra da mistura simples de fase. Amostras sinterizadas a 1300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nestas amostras bicamadas, somente a amostra sinterizada por 2 horas também apresenta alterações em suas propriedades que podem ser diretamente associadas à presença de tensões bidimensionais residuais. A camada de BaTiO_3 destas amostras possui deslocamentos do máximo de permissividade elétrica para valores acima do previsto (7 °C) e grau de difusividade da transição ferroelétrica/paraelétrica superior às das demais amostras. Na medida em que o tempo de sinterização aumenta, o deslocamento relativo do máximo de permissividade associado à transição do BaTiO_3 diminui para praticamente 1 °C. Enquanto que o ajuste da permissividade elétrica com a equação de Curie-Weiss modificada apresenta grau de difusividade de $\gamma = 1,19 \pm 0,01$ na amostra sinterizada por 2 horas, ao passo que as amostras sinterizadas por 4, 8 e 16 horas possuem $\gamma =$

$1,044 \pm 0,002$, $\gamma = 1,041 \pm 0,003$ e $\gamma = 1,12 \pm 0,01$, respectivamente. Estes resultados significam que os efeitos das tensões bidimensionais às quais as camadas de BaTiO_3 estão submetidas diminuem com o aumento do tempo de sinterização.

A ausência do efeito das tensões bidimensionais nas camadas de BaTiO_3 de amostras sinterizadas por 4, 8 e 16 horas é justificada com base na espessura das interfaces. Estes maiores tempos de sinterização criaram uma interface mais espessa, Figura 42 e, portanto, as diferenças de coeficiente de dilatação térmica entre as camadas são atenuadas pelo gradiente de composição mais suave nestas interfaces.²²⁶⁻²²⁷

O aumento das propriedades piroelétricas, piezoelétricas e ferroelétricas nas bicamadas com o aumento do tempo de sinterização tem correlação direta com a presença de grãos anômalos na microestrutura da camada $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$. Estes grãos reduzem a isotropia das camadas dos compósitos planares e, uma hipótese é que as camadas de $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ podem ter adquirido orientação preferencial com eixo de fácil orientação ortogonal aos eletrodos. Este efeito justificaria não só o aumento das propriedades ferroelétricas como a redução das propriedades dielétricas. Além disso, é possível observar tanto um descréscimo na difusão da transição de fase quanto um deslocamento gradual do pico de permissividade correspondente associados à camada $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$. Estas alterações na permissividade elétrica podem estar associadas ao aumento do tamanho de grão desta camada, um efeito também observado e relatado por Hoshina et al.¹⁶⁹ em suas próprias amostras homogêneas.

4.2.8 Conclusões parciais

Esta seção descreveu e discutiu resultados referentes à produção e à caracterização das cerâmicas homogêneas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ e cerâmicas compósitas planares bicamadas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3/\text{BaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$. Foram estudados os efeitos da variação da concentração do Zr^{4+} e a influência do tempo de sinterização na microestrutura e nas propriedades funcionais das amostras. As cerâmicas foram obtidas a partir de prensagem uniaxial e isostática de nanopós sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. Assim como na seção 4.1, as diferenças existentes entre as propriedades previstas pela regra da mistura de fases e os

valores experimentais foram discutidas e estabeleceu-se sua correlação com a microestrutura dos compósitos planares. A partir do monitoramento do máximo de permissividade elétrica correspondente à transição do composto BaTiO_3 nos compósitos planares sinterizados por 2 horas, foi possível investigar e verificar previsões dos efeitos de tensões bidimensionais como o aumento da difusividade da transição de fase e deslocamento da transição para maiores temperaturas. Com isto, fortaleceu-se a correlação estabelecida na seção 4.1 entre as propriedades funcionais e a microestrutura das amostras. No entanto, estas amostras possuem grãos cerâmicos maiores que as fitas cerâmicas e, portanto, a combinação das tensões bidimensionais residuais com o efeito do tamanho de grão reduzem a permissividade elétrica dos compósitos em relação às previsões, atentando para precauções que devem ser tomadas com a microestrutura de compósitos cerâmicos contendo ferroelétricos. Em maiores tempos de sinterização, houve redução do efeitos das tensões residuais devido aos gradientes composicionais entre as camadas dos compósitos e crescimento anômalo de grãos na camada $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ com consequente aumento das propriedades ferroelétricas. As correlações deduzidas mostram que, para mesmas composições, a correlação entre tensões residuais e efeito do tamanho de grão leva a efeitos contrários nas propriedades dielétricas, exigindo atenção a este acoplamento para otimizar as propriedades dos compósitos planares desejados.

Capítulo 5 Conclusões

Neste trabalho, foi estabelecida uma correlação entre as propriedades dielétricas e a microestrutura de cerâmicas compósitas planares à base de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Distintas substituições de Ti^{4+} por Zr^{4+} alteraram a microestrutura dos compósitos planares em relação à microestrutura das correspondentes amostras homogêneas devido à mudanças no comportamento dilatométrico das cerâmicas. De acordo com simulações das contrações dos compostos presentes nas amostras produzidas, verificou-se presença de tensões mecânicas residuais bidimensionais distribuídas ao longo das camadas dos compósitos planares, que podem ser amortecidas em longos tempos de sinterização devido aos gradientes composicionais nas interfaces. A permissividade elétrica experimental dos compósitos planares apresentou diferenças com relação às previsões calculadas pela regra da mistura simples de fase, a saber, alargamento do máximo de permissividade correspondente à transição de fase ferroelétrica/paraelétrica do BaTiO_3 , aumento no grau de difusividade desta transição, aumento da T_c e variações na amplitude dos valores. A partir da teoria fenomenológica de Devonshire e o modelo de policristal de Buessem, foram explicadas estas diferenças baseado na combinação do efeito das tensões com o tamanho de grão presente nas amostras. Nas amostras estudadas, a combinação destes efeitos permitiu a obtenção de compósitos planares com propriedades dielétricas superiores às esperadas pela regra da mistura de fases. Portanto, os resultados deste trabalho auxiliam na obtenção de compósitos ferroelétricos com propriedades otimizadas e que, através do controle da microestrutura (tamanho médio de grãos e distribuição das tensões residuais), obtém-se propriedades superiores às previstas.

Capítulo 6 Trabalhos futuros e publicações

Como trabalhos futuros, são sugeridos:

- a) uma comparação dos resultados experimentais obtidos com previsões de modelos mais recentes relacionados à teoria fenomenológica de compósitos planares.^{225–227} Com estes modelos, poderia ser incluído mais efetivamente os efeitos relacionados às tensões desenvolvidas devido à cosinterização e os efeitos relacionados às diferentes polarizações remanescentes em cada camada do compósito. Mas para isso será necessário obter os coeficientes da energia elástica de Gibbs para as composições contendo Zr^{4+} ;
- b) um mapeamento das tensões mecânicas presentes nas amostras, conjuntamente com um trabalho mais completo envolvendo o método dos elementos finitos e texturização das orientações cristalinas dos grãos das cerâmicas. Para entender como estes resultados são alterados com alterações nas quantidades de Zr^{4+} em cada camada e entender como ocorre o mecanismo de crescimento anômalo dos grãos em amostras sinterizadas por 16 horas;
- c) um estudo completo de espectroscopia de impedância para analisar os mecanismos de transportes de cargas nas interfaces entre as camadas dos compósitos (relaxação Maxwell-Wagner) e como são alterados em relação às amostras homogêneas;
- d) um estudo da otimização da síntese do $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ pelo método hidrotermal e otimização da deposição de fitas cerâmicas;
- e) um estudo da alteração das propriedades funcionais destes compósitos com relação à aplicação de campos elétricos externos, para analisar como a ‘tunabilidade’ destes compósitos é alterada pela variação da quantidade Zr^{4+} em uma das camadas e;
- f) o uso das correlações estabelecidas neste projeto para projetar um material dielétrico com propriedades estáveis com relação à temperatura e superiores às aquelas esperadas pelas regras da mistura de fase.

Publicações:

Aceitas:

1- **Microstructural features and functional properties of bilayered BaTiO₃/BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramics**

Amaral, T.M.¹; Antonelli, E.²; Ochoa, D.³; García, J. E.³; Hernandez, A. C.¹

¹University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

²Federal University of São Paulo, Science and Technology Institute

³Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, Applied Physics

Journal of the American Ceramic Society, Article first published online: 31 DEC 2014;

DOI: 10.1111/jace.13417

Submetidas:

2- **Microstructure and electrical properties of bilayered BaTiO₃/BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃ ceramics**

Amaral, T.M.¹; Antonelli, E.²; Ochoa, D.³; García, J. E.³; Hernandez, A. C.¹

¹University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

²Federal University of São Paulo, Science and Technology Institute

³Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, Applied Physics

Ceramics International, In Press.

Em preparação:

3- **Inhomogeneity effects on BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃**

Amaral, T.M.¹; Antonelli, E.²; Ochoa, D.³; García, J. E.³; Hernandez, A. C.¹

¹University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

²Federal University of São Paulo, Science and Technology Institute

³Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, Applied Physics

4- **Grain size effect on BaTiO₃/BaTi_{1-x}Zr_xO₃ planar composites**

Amaral, T.M.¹; Adam, J.²; Antonelli, E.³; Ochoa, D.⁴; García, J. E.⁴; Oliveira, P. W.²; Hernandez, A. C.¹

¹University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

³INM-Leibniz Institute for New Materials, Optical Materials Group

³Federal University of São Paulo, Science and Technology Institute

⁴Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, Applied Physics

Colaborações em preparação:

5- **Polyimide-ORMOSIL-Phosphotungstate hybrid system: chemical, physical and morphological characterization of a potential dielectric material**

Ferreira, F. A. S.¹; Amaral, T. M.²; Elguera, O. A. Y.¹; Pereira-da-Silva, M. A.²; Lopes, J. H.³; Lewicki, J. P.⁴; Worsley, M. A.⁴; Hernandez, A. C.²; Schneider, J. F.²; Tremiliosi Filho, G.¹; Rodrigues-Filho, U. P.¹

¹University of São Carlos, São Carlos Chemistry Institute

²University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

³3M do Brasil Ltda, Laboratório de Pesquisa Corporativa, Ribeirão Preto

⁴Physical and Life Sciences Directorate – Lawrence Livermore National Laboratory

6- **Influence of synthesis and sintering parameters on structure and phase transitions of Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ – BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ 50/50 ceramics**

Boschilia Junior, R.¹; Boaventura, A. L.¹; Amaral, T.M.²; Hernandez, A. C.²; Antonelli, E.¹;

¹Federal University of São Paulo, Science and Technology Institute

²University of São Paulo, São Carlos Physics Institute

Referências

- 1 SMOLENSKII, G.A. **Ferroelectrics and related materials**. New York: Routledge; 1984.
- 2 MITSUI, T.; TATSUZAKI, I.; NAKAMURA, E. **An introduction to the physics of ferroelectrics**. New York: Gordon and Breach, 1976.
- 3 SCOTT, J.F. Applications of modern ferroelectrics. **Science**, v.315, n.5814, p.954– 959, 2007.
- 4 BELL, A.J. Ferroelectrics: the role of ceramic science and engineering. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n.7, p.1307– 1317, 2008.
- 5 UNITED STATES. Environmental protection agency. **Solders in electronics: a life-cycle assesment**. New York, 2005.
- 6 DIRECTIVE 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. **Official Journal of The European Union**, v.L.37, p.1–18, 2003.
- 7 LIU, W.; REN, X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. **Physical Review Letters**, v.103, n.25, p.257602, 2009.
- 8 YOON, D. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application. **Journal of Ceramic Processing Research**, v.7, n.4, p.343– 354, 2006.
- 9 KISHI, H.; MIZUNO, Y.; CHAZONO, H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.42, n. 1, p.1–15, 2003.
- 10 BUCHANAN, R.C. et al. High piezoelectric actuation response in graded Nd₂O₃ and ZrO₂ doped BaTiO₃ structures. **Journal of Electroceramics**, v.26, n.1-4, p.116– 121, 2011.
- 11 ZHENG, M. et al. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance fine-grained PZN–PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, n.10, p.2275– 2283, 2014.
- 12 BINHAYEENIYI, N. et al. Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. **Materials Letters**, v.64, n.3, p.305– 308, 2010.
- 13 RANDALL, A.C. Scientific and engineering issues of the state-of-the-art and future multilayer capacitors. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.109, n.1, p.2–6, 2001.
- 14 ALAM, M.A.; ZUGA, L.; PECHT, M.G. Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. **Ceramics International**, v.38, n.8, p.6091– 6098, 2012.

- 15 HO, J.; JOW, T.R.; BOGGS, S. Historical introduction to capacitor. **Electrical Insulation Magazine**, v.26, n.1, p.20– 25, 2010.
- 16 ELECTRONIC COMPONENTS INDUSTRIES ASSOCIATION. **Standard ECIA-EIA 198-3-E ceramic dielectric capacitors classes I, II, III, and class IV part III: individual specifications**. 01 jan 1998 Disponível em: <<http://standards.globalspec.com/std/60714/ecia-eia-198-3-e>> Acesso em: 01 abr. 2015.
- 17 WASER, R.; BÖTTGER, U.; TIEDKE, S. **Polar oxides properties, characterization and imaging**. Weiheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2005.
- 18 LEE, H.-W.; CHU, M.S.H.; LU, H.-Y. Phase mixture and reliability of BaTiO₃-based X7R multilayer ceramic capacitors: X-Ray diffractometry and Raman spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.5, p.1556– 1562, 2011.
- 19 CHAZONO, H.; KISHI, H. Dc-electrical degradation of the BT-based material for multilayer ceramic capacitor with Ni internal electrode: Impedance analysis and microstructure. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.40, n. 1, p.5624– 5629, 2001.
- 20 SAITO, H. et al. X7R multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.30, n. 1, p.2307– 2310, 1991.
- 21 RANDALL, C.A. et al.. Structure property relationships in core-shell BaTiO₃–LiF ceramics. **Journal of Materials Research**, v.8, n.04, p.871– 879, 2011.
- 22 SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D.C. Lead-free relaxor ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.95, n.1, p.1– 26, 2012.
- 23 SHVARTSMAN, V. V. et al. Diffuse phase transition in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics: an intermediate state between ferroelectric and relaxor behavior. **Journal of Applied Physics**, v.99, n.12, p.124111, 2006.
- 24 WEI, X.; YAO, X. Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v.137, n.1-3, p.184– 188, 2007.
- 25 TIAN, H.Y. et al. Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.431, n.1-2, p.197–202, 2007.
- 26 ANWAR, S.; SAGDEO, P.R.; LALLA, N.P. Locating the normal to relaxor phase boundary in Ba(Ti_{1-x}Hf_x)O₃ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v.43, n.7, p.1761– 1769, 2008.

- 27 GARBARZ-GLOS, B. et al. Microstructure, calorimetric and dielectric investigation of hafnium doped barium titanate ceramics. **Phase Transitions**, v.86, n.9, p.917– 925, 2013.
- 28 TANG, B. et al. Effect of rare earth oxides on the temperature characteristics of BaTiO₃-based ceramics. **Key Engineering Materials**, v.547, p.95– 99, 2013. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.547.95
- 29 CHEN, A. et al. Synthesis and characterization of Ba(Ti_{1-x}Ce_x)O₃ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, n.10, p.1217– 1221, 1997.
- 30 RAVEZ, J.; BROUSTERA, C.; SIMON, A. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ system. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, n.7, p.1609– 1613, 1999.
- 31 ZHAN, X. et al. A novel process to synthesize high-k “Y5V” nanopowder and ceramics. **Ceramics International**, v.38, n.1, p.389– 394, 2012.
- 32 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Ferroelectric relaxor behaviour in Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃: MgO composites. **Journal of Physics D: applied physics**, v.40, n.14, p.4355– 4359, 2007.
- 33 OTA, T. et al. Flat profile of permittivity vs temperature for graded Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.109, n.2, p.174– 176, 2001.
- 34 COLE, M.W. Temperature stabilization of BST thin films: a critical review. **Ferroelectrics**, v.470, n.1, p.67–89, 2014.
- 35 SIGMAN, J. et al. Effect of microstructure on the dielectric properties of compositionally graded (Ba,Sr)TiO₃ films. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.5, p.054106, 2007.
- 36 SIGMAN, J.; CLEM, P.G.; NORDQUIST, C.D. Compositional grading effects on permittivity temperature stability in (Ba,Sr)TiO₃ films. **Applied Physics Letters**, v.89, n.13, p.132909, 2006.
- 37 ZHAI, J. et al. The tunability and dielectric properties of the compositionally graded Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. **Journal of Electroceramics**, v.21, n.1-4, p.12– 16, 2007.
- 38 CATALAN, G. et al. Relaxor features in ferroelectric superlattices: a Maxwell–Wagner approach. **Applied Physics Letters**, v.77, n.19, p.3078, 2000.
- 39 ZHU, X. et al. Microstructures and dielectric properties of compositionally graded (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Applied Physics A: materials science & processing**, v.76, n.2, p.225– 229, 2003.
- 40 KARTHIK, J. et al. Large built-in electric fields due to flexoelectricity in compositionally graded ferroelectric thin films. **Physical Review B**, v.87, n.2, p.024111, 2013.

- 41 SHIOTA, I.; MIYAMOTO, Y. (Ed.) Functionally graded materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS, 4, 1996, Tsukuba, Japan. **Proceedings...** Amsterdam: Elsevier, 1997.
- 42 CHOI, K.J. et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. **Science**, v.306, n.5698, p.1005– 1009, 2004.
- 43 CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Materials science and engineering an introduction**. New York: John Wiley & Sons Inc., 2009.
- 44 GRIFFITHS, D.J. **Introduction to electrodynamics**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- 45 MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M. **Electroceramics**. West Sussex: John Wiley & Sons Inc., 2003.
- 46 BARSUKOV, Y.; MCDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy theory experiments and applications**. New York: Wiley-Interscience, 2005.
- 47 JAFFE, B.; COOK, R.W.; JAFFE, H.L. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.
- 48 LINES, M.E.; GLASS, A.M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford University Press, 2001.
- 49 AHMED, S. **Smart materials**. Disponível em : <<http://smartstructures.wikispaces.com/smart+materials-ahmed+salah>>, Acesso em: 01 abr. 2015.
- 50 HADNI, A. Applications of the pyroelectric effect. **Journal of Physics E: scientific instruments**, v.14, n.11, p.1233– 1240, 1981.
- 51 CHEN, P.J.; MONTGOMERY, S.T. A macroscopic theory for the existence of the hysteresis and butterfly loops in ferroelectricity. **Ferroelectrics**, v.23, n.1, p.199– 207, 1980.
- 52 CHEN, I.-W.; WANG, Y. A domain wall model for relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v.206, n.1, p.245– 263, 1998.
- 53 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Evaluation of experimental resume of BaZr x Ti 1-x O 3 with perspective to ferroelectric relaxor family: an overview. **Ferroelectrics**, v.425, n.1, p.4–26, 2011.
- 54 DEVONSHIRE, A.F. Theory of barium titanate. **Philosophical Magazine**, v.40, n.309, p.1040– 1063, 1949.
- 55 DEVONSHIRE, A.F. Theory of barium titanate— part II. **Philosophical Magazine**, v.42, n.333, p.1065– 1079, 1951.

- 56 ARVEUX, E. **Propriétés de surfaces et interfaces de couches minces ferroélectriques de BaTiO₃ étudiées par spectroscopie de photoémission in-situ**. 2009. These (Science des matériaux)- École Doctorale des Sciences Chimiques, Université Sciences et Technologies Bourdeux 1, Bourdeaux, FR; 2009.
- 57 FORSBERGH, P. Effect of a two-dimensional pressure on the Curie point of barium titanate. **Physical Review**, v.93, n.4, p.686– 692, 1954.
- 58 LEE, J.-K. Role of internal stress on room-temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films. **Journal of Applied Physics**, v.95, n.1, p.219, 2004.
- 59 PANDA, P.K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. **Journal of Materials Science**, v.44, n.19, p.5049– 5062, 2009.
- 60 DEB, K.K.; HILL, M.D.; KELLY, J.F. Pyroelectric characteristics of modified barium titanate ceramics. **Journal of Materials Research**, v.7, n.12, p.3296– 3305, 1992.
- 61 SCOTT, J.F. Device physics of ferroelectric thin-film memories. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.38, n.4B, p.2272– 2274, 1999.
- 62 RAMESH, R.; AGGARWAL, S.; AUCIELLO, O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. **Materials Science and Engineering: reports**, v.32, n.6, p.191–236, 2001.
- 63 TANG, P. et al. Electrooptic modulation up to 40 GHz in a barium titanate thin film waveguide modulator. **Optics Express**, v.12, n.24, p.5962, 2004.
- 64 FUENZALIDA, V.M.; PILLEUX, M.E.; EISELE, I. Adsorbed water on hydrothermal BaTiO₃ films: work function measurements. **Vacuum**, v.55, n.1, p.81– 83, 1999.
- 65 KUMAR, M. et al. Structure, ferroelectric and gas sensing properties of sol–gel derived (Ba,Sr)(Ti,Zr)O₃ thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v.107, n.2-3, p.399–403, 2008.
- 66 PEROVSKITE structure of PZT. Disponivel em: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite.svg>> Acesso em: 01 abr. 2015.
- 67 MERZ, W. The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals. **Physical Review**, v.76, n.8, p.1221– 1225, 1949.
- 68 BUESSEM, W.R.; CROSS, L.E.; GOSWAMI, A.K. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.49, n.1, p.33– 36, 1966.
- 69 HUIBREGTSE, E.; YOUNG, D. Triple hysteresis loops and the free-energy function in the vicinity of the 5°C transition in BaTiO₃. **Physical Review**, v.103, n.6, p.1705– 1711, 1956.

- 70 ARLT, G.; HENNINGS, D.; DE WITH, G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.58, n.4, p.1619, 1985.
- 71 FREY, M.; PAYNE, D. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **Physical Review B**, v.54, n.5, p.3158– 3168, 1996.
- 72 FREY, M.H. et al. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. **Ferroelectrics**, v.206, n.1, p.337– 353, 1998.
- 73 HUAN, Y. et al. Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO₃ ceramics prepared by two-step sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.11, p.3369– 3371, 2013.
- 74 TAKAGI, Y.; SAWAGUCHI, E.; AKIOKA, T. On the effect of mechanical stress upon the permittivity of barium titanate. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.3, n.4, p.270– 271, 1948.
- 75 MERZ, W. The effect of hydrostatic pressure on the Curie point of barium titanate single crystals. **Physical Review**, v.78, n.1, p.52– 54, 1950.
- 76 SHIRANE, G.; SATO, K. Effects of mechanical pressures on the dielectric properties of polycrystalline barium-strontium titanate. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.6, n.1, p.20– 26, 1951.
- 77 JAFFE, H.; BERLINCOURT, D.; MCKEE, J. Effect of pressure on the Curie temperature of polycrystalline ceramic barium titanate. **Physical Review**, v.105, n.1, p.57– 58, 1957.
- 78 SAMARA, G. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physical Review**, v.151, n.2, p.378– 386, 1966.
- 79 BUESSEM, W.R.; CROSS, L.E.; GOSWAMI, A.K. Effect of two-dimensional pressure on the permittivity of fine- and coarse-grained barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.49, n.1, p.36– 39, 1966.
- 80 MCQUARRIE, M.; BEHNKE, F.W. Structural and dielectric studies in the system (Ba, Ca) (Ti, Zr)O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v.37, n.11, p.539– 543, 1954.
- 81 HOFFMANN, S.; WASER, R.M. Dielectric properties, leakage behaviour, and resistance degradation of thin films of the solid solution series Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃. **Integrated Ferroelectrics**, v.17, n.1-4, p.141– 152, 1997.
- 82 LEE, S.-J. et al. Dielectric properties of paraelectric Ba(Zr,Ti)O₃ thin films for tunable microwave applications. **Integrated Ferroelectrics**, v.77, n.1, p.93– 99, 2005.

- 83 JIANG, X.P. et al. Relaxor behaviors and tunability in BaZr(0.35)Ti(0.65)O₃ ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, v.438-440, p.198–201, 2006.
- 84 TANG, X.G.; CHEW, K.-H.; CHAN, H.L.W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics. **Acta Materialia**, v.52, n.17, p.5177– 5183, 2004.
- 85 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. **Applied Physics Letters**, v.69, n.18, p.2659, 1996.
- 86 XU, J.; MENESKLOU, W.; IVERS-TIFFEE, E. Annealing effects on structural and dielectric properties of tunable BZT thin films. **Journal of Electroceramics**, v.13, n.1-3, p.229– 233, 2004.
- 87 YU, Z. et al. Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics under dc electric field. **Applied Physics Letters**, v.81, n.7, p.1285, 2002.
- 88 LIN, J.N.; WU, T.B. Effects of isovalent substitutions on lattice softening and transition character of BaTiO₃ solid solutions. **Journal of Applied Physics**, v.68, n.3, p.985, 1990.
- 89 KUANG, S.J. et al. Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤0.12) ceramics. **Scripta Materialia**, v.61, n.1, p.68– 71, 2009.
- 90 SAWANGWAN, N. et al. The effect of Zr content on electrical properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. **Applied Physics A**, v.90, n.4, p.723– 727, 2007.
- 91 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. **Applied Physics Letters**, v.69, n.18, p.2659, 1996.
- 92 CHENG, B.L. et al. Dielectric properties of (Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films grown by pulsed-laser deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, n.12, p.2295– 2298, 2005.
- 93 HENNINGS, D.; SCHNELL, A.; SIMON, G. Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.65, n.11, p.539– 544, 1982.
- 94 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Structure-property phase diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.6, p.1769– 1780, 2008.
- 95 MAITI, T. et al. The polar cluster like behavior in Ti⁴⁺ substituted BaZrO₃ ceramics. **Materials Letters**, v.60, n.29-30, p.3861–5, 2006.

- 96 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Evaluation of experimental resume of BaZr x Ti 1-x O 3 with perspective to ferroelectric relaxor family: an overview. **Ferroelectrics**, v.425, n.1, p.4– 26, 2011.
- 97 NEWNHAM, R.E.; SKINNER, D.P.; CROSS, L.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, v.13, n.5, p.525– 536, 1978.
- 98 MAURYA, D. et al. Dielectric and ferroelectric response of compositionally graded bilayer and trilayer composites of BaTiO₃ and 0.975BaTiO₃–0.025Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃. **Journal of Applied Physics**, v.108, n.12, p.124111, 2010.
- 99 POQUETTE, B.D. et al. Domain reorientation as a damping mechanism in ferroelastic-reinforced metal matrix composites. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.42, n.9, p.2833– 2842, 2011.
- 100 JIANQING, F.; HUIPIN, Y.; XINGDONG, Z. Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic. **Biomaterials**, v.18, n.23, p.1531– 1534, 1997.
- 101 BOWEN, C.R. et al. Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite-BaTiO₃ composites. **Applied Physics Letters**, v.89, n.13, p.132906, 2006.
- 102 BAXTER, F.R. et al. An in vitro study of electrically active hydroxyapatite-barium titanate ceramics using Saos-2 cells. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, v.20, n.8, p.1697– 1708, 2009.
- 103 GITTINGS, J.P. et al. Characterisation of ferroelectric-calcium phosphate composites and ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.13-15, p.4187–90, 2007.
- 104 MOSS, M.L. The functional matrix hypothesis revisited. 1. the role of mechanotransduction. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.112, n.1, p.8–11, 1997.
- 105 VAN DEN BOOMGAARD, J.; VAN RUN, A.M.J.G.; VAN SUCHTELEN, J. Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect. **Ferroelectrics**, v.14, n.1, p.727– 728, 1976.
- 106 NIE, J. et al. Strong magnetoelectric coupling in CoFe₂O₄–BaTiO₃ composites prepared by molten-salt synthesis method. **Materials Chemistry and Physics**, v.115, n.1, p.400– 403, 2009.
- 107 ETIER, M. et al. Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes. **Acta Materialia**, v.90, p.1–9, 2015. doi: 10.1016/j.actamat.2015.02.032
- 108 WANG, Y. et al. An extremely low equivalent magnetic noise magnetoelectric sensor. **Advanced Materials**, v.23, n.35, p.4111– 4114, 2011.

- 109 MARAUSKA, S. et al. Highly sensitive wafer-level packaged MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. **Sensors and Actuators A: physical**, v.189, p.321– 327, 2013.
- 110 DONG, S. et al. Multimodal system for harvesting magnetic and mechanical energy. **Applied Physics Letters**, v.93, n.10, p.103511, 2008.
- 111 KOLAR, D.; TRONTELJ, M.; STADLER, Z. Influence of interdiffusion on solid solution formation and sintering in the system BaTiO₃-SrTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v.65, n.10, p.470– 474, 1982.
- 112 GOPALAN, S.; VIRKAR, A. V. Interdiffusion and Kirkendall effect in doped BaTiO₃–BaZrO₃ perovskites: effect of vacancy supersaturation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.10, p.2887– 2899, 1999.
- 113 VELASCO-DAVALOS, I.A. et al. Mechanical niobium doping in barium titanate electroceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.581, p.56– 58, 2013. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.187
- 114 GÓMEZ-YÁÑEZ, C. et al. BaTiO₃ devices doped with Zr using mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.434-435, p.806–8, Mai 2007. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.200
- 115 GREEN, D.J.; GUILLON, O.; RÖDEL, J. Constrained sintering: a delicate balance of scales. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n.7, p.1451– 1466, 2008.
- 116 JEAN, J.-H.; CHANG, C.-R.; CHEN, Z.-C. Effect of densification mismatch on camber development during cofiring of nickel-based multilayer ceramic capacitors. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, n.9, p.2401– 2406, 2005.
- 117 SPRAGUE ELECTRIC CO. Maggio P. Pechini . **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US3.330.697, 26 ago 1967.
- 118 NEVES, P.P. et al. Synthesis and characterization of the -BaB₂O₄ phase obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.29, n.2, p.89–96, 2004.
- 119 KAMBALE, K.R.; KULKARNI, A.R.; VENKATARAMANI, N. Grain growth kinetics of barium titanate synthesized using conventional solid state reaction route. **Ceramics International**, v.40, n.1, p.667– 673, 2014.
- 120 VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**, v.32, n.2, p.99–103, 2006.
- 121 ARIMA, M. et al. Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.11, p.2847– 2856, 1996.

- 122 DURÁN, P. et al. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, n.6, p.797–807, 2002.
- 123 DURÁN, P. et al. Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors. **Solid State Ionics**, v.141-142, p.529– 539, 2001. doi: 10.1016/S0167-2738(01)00742-1
- 124 FANG, T.-T.; TSAY, J.-D. Effect of pH on the chemistry of the barium titanium citrate gel and its thermal decomposition behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.11, p.2475– 2478, 2001.
- 125 KUMAR, S.; MESSING, G.L.; WHITE, W.B. Metal organic resin derived barium titanate: I, formation of barium titanium oxycarbonate intermediate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n.3, p.617– 624, 1993.
- 126 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handobook of hydrothermal technology**. Oxford: William Andrew, 2012.
- 127 DEMAZEAU, G. et al. The hydrothermal crystal growth of quartz: new developments. **High Pressure Research**, v.12, n.4-6, p.329– 335, 1994.
- 128 CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.82, n.1-2, p.1–78, 2005.
- 129 BECK, J.S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, n.27, p.10834– 10843, 1992.
- 130 TIONG, V.T. et al. Phase-selective hydrothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: the effect of the sulphur precursor. **CrystEngComm**, v.16, n.20, p.4306, 2014.
- 131 ECKERT, J.O. et al. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.11, p.2929– 2939, 1996.
- 132 OVRAMENKO, N.A. et al. Kinetics of hydrothermal synthesis of barium metatitanates. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy**, v.15, n.11, p.1982– 1985, 1979.
- 133 LENCKA, M.M.; RIMAN, R.E. Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Chemistry of Materials**, v.5, n.1, p.61–70, 1993.
- 134 ADAM, J.; KLEIN, G.; LEHNERT, T. Hydroxyl content of BaTiO₃ nanoparticles with varied size. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.9, p.2987– 2993, 2013.

- 135 KANEKO, S.; IMOTO, F. Synthesis of fine-grained barium titanate by hydrothermal reaction. **Nippon Kagaku Kaishi**, v.6, p.985– 990, 1975. doi: 10.1246/nikkashi.1975.985
- 136 WADA, S.; SUZUKI, T.; NOMA, T. The effect of the particle sizes and the correlational sizes of dipoles introduced by the lattice defects on the crystal structure of barium titanate fine particles. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.34, n.1, p.5368– 5379, 1995.
- 137 NOMA, T. et al. Analysis of lattice vibration in fine particles of barium titanate single crystal including the lattice hydroxyl group. **Journal of Applied Physics**, v.80, n.9, p.5223, 1996.
- 138 WADA, S.; SUZUKI, T.; NOMA, T. Role of lattice defects in the size effect of barium titanate fine particles. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.104, n.1209, p.383– 392, 1996.
- 139 ZHU, X. et al. Atomic-scale characterization of barium titanate powders formed by the hydrothermal process. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.3, p.1002– 1008, 2008.
- 140 MISTLER, R.E.; TWINAME, E.R. **Tape casting theory and practice**. Westerville: The American Ceramic Society, 2000.
- 141 NEUBRAND, A.; LINDNER, R.; HOFFMANN, P. Room-temperature solubility behavior of barium titanate in aqueous media. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.4, p.860– 864, 2004.
- 142 CHEN, W.P. et al. Water-induced degradation of barium titanate ceramics studied by electrochemical hydrogen charging. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.4, p.735– 737, 2003.
- 143 YOON, D.H. et al. Barium ion leaching from barium titanate powder in water. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v.14, n.3, p.165– 169, 2003.
- 144 KIRBY, K.W.; WECHSLER, B.A. Phase relations in the barium titanate-titanium oxide system. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, n.8, p.1841– 1847, 1991.
- 145 DE OLIVEIRA, I.R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- 146 BOSCHINI, F. et al. Colloidal stability of aqueous suspensions of barium zirconate. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, n.13, p.3195– 3201, 2005.
- 147 SANTACRUZ, I. et al. Dispersion and rheology of aqueous suspensions of nanosized BaTiO₃. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.7, p.E135–E143, 2009. doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02467.x

- 148 DELGADO, A. V. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena: IUPAC technical report. **Pure and Applied Chemistry**, v.77, n.10, p.192- 224, 2005.
- 149 MANJULA, S. et al. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. **Cerâmica**, v.51, n.318, p.121– 127, 2005.
- 150 BRISCOE, B.J.; KHAN, A.U.; LUCKHAM, P.F. Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.14, p.2141– 2147, 1998.
- 151 FISH, J.; BELYTSCHKO, T. **A first course in finite elements**. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- 152 LIN, S. et al. Size effect on the dielectric properties of BaTiO₃ nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory. **Physical Review B**, v.74, n.13, p.134115, 2006.
- 153 FORSBERGH, P. Effect of a two-dimensional pressure on the Curie point of barium titanate. **Physical Review**, v.93, n.4, p.686– 692, 1954.
- 154 SHIRANE, G.; SATO, K. Effects of mechanical pressures on the dielectric properties of polycrystalline barium-strontium titanate. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.6, n.1, p.20– 26, 1951.
- 155 SCHMAUDER, S.; WEBER, U. Modelling of functionally graded materials by numerical homogenization. **Archive of Applied Mechanics**, v.71, n.2-3, p.182– 192, 2001.
- 156 MANTESE, J. V.; ALPAY, S.P. **Graded ferroelectrics, transpacitors and transponents**. New York: Springer, 2005.
- 157 SHAIKH, A.S.; VEST, R.W.; VEST, G.M. Dielectric properties of fine grained BaTiO₃. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 6th, 1986, Bethlehem, PA, USA. **Proceedings...** Washington DC: IEEE, 1986. p. 126 – 129. doi: 10.1109/ISAF.1986.201110
- 158 BUSCAGLIA, V. et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, n.14, p.2889– 2898, 2006.
- 159 FREY, M.H. et al. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. **Ferroelectrics**, v.206, n.1, p.337– 353, 1998.
- 160 HSIANG, H.-I.; YEN, F.-S.; HUANG, C.-Y. Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.34, n. 1, p.1922– 1925, 1995.

- 161 HAN, M.-G. et al. Interface-induced nonswitchable domains in ferroelectric thin films. **Nature Communications**, v.5, p.4693, 2014. doi: 10.1038/ncomms5693
- 162 DAMJANOVIC, D.; DEMARTIN, M. Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics. **Journal of Physics: condensed matter**, v.9, n.23, p.4943– 4953, 1997.
- 163 LI, J.Y. et al. Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. **Nature Materials**, v.4, n.10, p.776– 781, 2005.
- 164 MANGALAM, R.V.K. et al. Unexpected crystal and domain structures and properties in compositionally graded $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films. **Advanced Materials**, v.25, n.12, p.1761– 1767, 2013.
- 165 SAKASHITA, T.; CHAZONO, H.; PEZZOTTI, G. Quantitative analysis of domain texture in polycrystalline barium titanate by polarized Raman microprobe spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.12, p.124106, 2007.
- 166 DEVRIES, R.C.; BURKE, J.E. Microstructure of barium titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.40, n.6, p.200– 206, 1957.
- 167 ARLT, G.; SASKO, P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO_3 ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.51, n.9, p.4956, 1980.
- 168 BELL, A.J.; MOULSON, A.J.; CROSS, L.E. The effect of grain size on the permittivity of BaTiO_3 . **Ferroelectrics**, v.54, n.1, p.147– 150, 1984.
- 169 HOSHINA, T. et al. Grain size effect on dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.51, p.09LC04–1, 2012. doi: 10.1143/JJAP.51.09LC04
- 170 ZHU, J.; LIN, S.; JIN, C. Size and pressure effect on the phase transition of BaTiO_3 nanoceramics. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF FERROELECTRICS, 17th, 2008, Santa Fe, NM, USA. **Proceedings...** Washington DC: IEEE, 2008. v. 2, p. 1-4. doi: 10.1109/ISAF.2008.4693761
- 171 XU, Y. et al. Phenomenological theory of electric-field-induced phase transition behavior of antiferroelectric ceramic $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ under uniaxial compressive pre-stress. **Journal of Applied Physics**, v.112, n.3, p.034112, 2012.
- 172 DELUCA, M. et al. Investigation of the composition-dependent properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by the modified Pechini method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, n.13, p.3551– 3566, 2012.
- 173 SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO_3 part I—isolated particles and aggregates. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.38, n.10, p.1288– 1299, 2007.

- 174 IANCULESCU, A.C.; MITOSERIU, L. Ba(Ti,Zr)O₃ – functional materials: from nanopowders to bulk ceramics. In: BARTUL Z.; TRENOR, J.(Ed.) **Advances in nanotechnology**. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2010, v. 3, p. 59– 120.
- 175 SHEN, Z.-G. et al. Dispersion of nanosized aqueous suspensions of barium titanate with ammonium polyacrylate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, n.1, p.158– 164, 2004.
- 176 MUNRO, C.D.; PLUCKNETT, K.P. Aqueous colloidal characterization and forming of multimodal barium titanate powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, n.11, p.2537–43, 2009.
- 177 TRIPATHY, S.S.; RAICHUR, A.M. Dissolution properties of BaTiO₃ nanoparticles in aqueous suspensions. **Journal of Experimental Nanoscience**, v.6, n.2, p.127– 137, 2011.
- 178 XIAO, C. et al. Dispersion of aqueous alumina suspensions with biodegradable polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.10, p.3276– 3281, 2011.
- 179 SANTACRUZ, I. et al. Wet forming of concentrated nano-BaTiO₃ suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n.5, p.881– 886, 2009.
- 180 BLANCO LÓPEZ, M.C.; RAND, B.; RILEY, F.L. Polymeric stabilisation of aqueous suspensions of barium titanate. part I: effect of pH. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, n.10, p.1579– 1586, 2000.
- 181 BLANCO LÓPEZ, M.C.; RAND, B.; RILEY, F.L. Polymeric stabilisation of aqueous suspensions of barium titanate. part II: effect of polyelectrolyte concentration. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, n.10, p.1587– 1594, 2000.
- 182 HSU, K.-C. et al. Dispersion properties of BaTiO₃ colloids with amphoteric polyelectrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, n.3, p.524– 529, 2005.
- 183 JEAN, J.-H.; WANG, H.-R. Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of poly(methacrylic acid). **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.6, p.1589– 1599, 2005.
- 184 BJØRK, R. et al. The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.1, p.103– 110, 2013.
- 185 UCHINO, K.; NOMURA, S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. **Ferroelectrics**, v.44, n.1, p.55–61, 1982.
- 186 LEE, J.-K.; HONG, K.-S.; JANG, J.-W. Roles of Ba/Ti ratios in the dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.9, p.2001– 2006, 2004.

- 187 FANG, C. et al. Multishell structure and size effect of barium titanate nanoceramics induced by grain surface effects. **Physica Status Solidi (B)**, v.247, n.1, p.219– 224, 2010.
- 188 MICLEA, C. et al. Microstructure and properties of barium titanate ceramics prepared by mechanochemical synthesis. **Romanian Journal of Information Science and Technology**, v.10, n.4, p.335– 345, 2007.
- 189 LEE, S.; RANDALL, C.A.; LIU, Z.-K. Modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.90, n.8, p.2589– 2594, 2007.
- 190 BEAUGER, A.; MUTIN, J.C.; NIEPCE, J.C. Role and behaviour of orthotitanate Ba₂TiO₄ during the processing of BaTiO₃ based ferroelectric ceramics. **Journal of Materials Science**, v.19, n.1, p.195–201, 1984.
- 191 QI, J.Q. et al. Low-temperature synthesis and analysis of barium titanate nanoparticles with excess barium. **Advanced Powder Technology**, v.22, n.3, p.401– 404, 2011.
- 192 CHEN, W.P. et al. A strong correlation of crystal structure and Curie point of barium titanate ceramics with Ba/Ti ratio of precursor composition. **Physica B: condensed matter**, v.403, n.4, p.660– 663, 2008.
- 193 SAKASHITA, T. et al. Stress dependence of the Raman spectrum of polycrystalline barium titanate in presence of localized domain texture. **Journal of Applied Physics**, v.101, n.12, p.123517, 2007.
- 194 KAABAR, W.; BOTT, S.; DEVONSHIRE, R. Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v.78, n.1, p.136– 141, 2011.
- 195 RÖSSEL, M. et al. Raman microscopic investigations of BaTiO₃ precursors with core-shell structure. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.380, n.1, p.157– 162, 2004.
- 196 IANCULESCU, A.; GUILLEMET-FRITSCH, S.; DURAND, B. BaTiO₃ thick films obtained by tape casting from powders prepared by the oxalate route. **Processing and Application of Ceramics**, v.3, n.1-2, p.65–71, 2009.
- 197 MENON, M.; CHEN, I.-W. Bimaterial composites via colloidal rolling techniques: II, sintering behavior and thermal stresses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.12, p.3422– 3429, 2004.
- 198 MOLLA, T.T. et al. Modeling kinetics of distortion in porous bi-layered structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, n.7, p.1297– 1305, 2013.
- 199 FRANDSEN, H.L. et al. Modeling sintering of multilayers under influence of gravity. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.1, p.80– 89, 2013.

- 200 NI, D.W. et al. Sintering of multilayered porous structures: part II-experiments and model applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.8, p.2666– 2673, 2013.
- 201 OLEVSKY, E. et al. Sintering of multilayered porous structures: part I-constitutive models. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.8, p.2657– 2665, 2013.
- 202 MOLLA, T.T. et al. Finite element modeling of camber evolution during sintering of bilayer structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v.97, n.9, p.2965– 2972, 2014.
- 203 CAI, P.Z.; GREEN, D.J.; MESSING, G.L. Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates, II: viscoelastic stress computation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, n.8, p.1940– 1948, 2005.
- 204 CARRY, C.; MOCELLIN, A. Superplastic creep of fine grained BaTiO₃ in a reducing environment. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n.9, p.215– 216, 1986.
- 205 SAKAKIBARA, T. et al. Development of high-voltage photovoltaic micro-devices for an energy supply to micromachines. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MICRO MACHINE AND HUMAN SCIENCE, 5th, 1994, Nagoya, Japan. **Proceedings...** Washington DC: IEEE, 1994. doi: 10.1109/ISMMHS.1994.512901
- 206 DENT, A.C. et al. Effective elastic properties for unpoled barium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.13-15, p.3739–43, 2007.
- 207 MERZ, W. The effect of hydrostatic pressure on the Curie point of barium titanate single crystals. **Physical Review**, v.78, n.1, p.52– 54, 1950.
- 208 SAMARA, G. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physical Review**, v.151, n.2, p.378– 386, 1966.
- 209 JAFFE, H.; BERLINCOURT, D.; MCKEE, J. Effect of pressure on the Curie temperature of polycrystalline ceramic barium titanate. **Physical Review**, v.105, n.1, p.57– 58, 1957.
- 210 PITHAN, C.; HENNINGS, D.; WASER, R. Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.2, n.1, p.1–14, 2005.
- 211 BEAUGER, A.; MUTIN, J.C.; NIEPCE, J.C. Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃. **Journal of Materials Science**, v.18, n.10, p.3041– 3046, 1983.
- 212 SARANGI, S. et al. Frequency and temperature dependence dielectric behavior of barium zirconate titanate nanocrystalline powder obtained by mechanochemical synthesis. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v.24, n.10, p.4033– 4042, 2013.

- 213 DONG, L.; STONE, D.S.; LAKES, R.S. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of $x\text{BaZrO}_3\text{-(1-x)BaTiO}_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.8, p.084107, 2012.
- 214 LI, W. et al. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ lead-free ceramics. **Brazilian Journal of Physics**, v.40, n.3, p.353–356, 2010.
- 215 REHRIG, P.W. et al. Piezoelectric properties of zirconium-doped barium titanate single crystals grown by templated grain growth. **Journal of Applied Physics**, v.86, n.3, p.1657, 1999.
- 216 MOURA, F. et al. Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.462, n.1-2, p.129–134, 2008.
- 217 MAHAJAN, S. et al. Effect of Zr on dielectric, ferroelectric and impedance properties of BaTiO_3 ceramic. **Bulletin Materials Science**, v.34, n.7, p.1483–1489, 2011.
- 218 XU, Q. et al. Evolution of dielectric properties in $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics: effect of polar nano-regions. **Acta Materialia**, v.61, n.12, p.4481–4489, 2013.
- 219 NODA, N. Thermal stresses in functionally graded materials. **Journal of Thermal Stresses**, v.22, n.4-5, p.477–512, 1999.
- 220 NEMAT-ALLA, M. Reduction of thermal stresses by developing two-dimensional functionally graded materials. **International Journal of Solids and Structures**, v.40, n.26, p.7339–7356, 2003.
- 221 BEAUCHESNE, S.; POIRIER, J.P. Creep of barium titanate perovskite: a contribution to a systematic approach to the viscosity of the lower mantle. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v.55, n.1-2, p.187–99, 1989.
- 222 PARK, E.T. et al. High-temperature creep of polycrystalline BaTiO_3 . **Journal of Materials Research**, v.14, n.2, p.523–528, 1999.
- 223 SKANDAN, G. et al. The effect of applied stress on densification of nanostructured zirconia during sinter-forging. **Materials Letters**, v.20, n.5-6, p.305–309, 1994.
- 224 BESSON, J.; ABOUAF, M. Grain growth enhancement in alumina during hot isostatic pressing. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.39, n.10, p.2225–2234, 1991.
- 225 BAN, Z.-G.; ALPAY, S.P.; MANTESE, J. V. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. **Physical Review B**, v.67, n.18, p.184104, 2003.
- 226 BAN, Z.-G.; ALPAY, S.P.; MANTESE, J. V. Hysteresis offset and dielectric response of compositionally graded ferroelectric materials. **Integrated Ferroelectrics**, v.58, n.1, p.1281–1291, 2003.

227 YANG, B. et al. Hysteresis loops of first-order ferroelectric bilayers or superlattices and their size effect. **Journal of Physics D: applied physics**, v.40, n.18, p.5696– 5702, 2007.