UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ALAN RODRIGO MARINHO GUALBERTO

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ SINTERIZADOS EM CONDIÇÕES DE VÁCUO DINÂMICO

São Carlos

ALAN RODRIGO MARINHO GUALBERTO

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ SINTERIZADOS EM CONDIÇÕES DE VÁCUO DINÂMICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

Versão Corrigida

São Carlos 2013

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 EESC/USP

Gualberto, Alan Rodrigo Marinho

G899f Fabricação e caracterização de cerâmicas de Ba(Ti_{0.85Zr0.15})O₃ sinterizadas em condições de vácuo dinâmico/ Alan Rodrigo Marinho Gualberto; orientador Antonio Carlos Hernandes.--São Carlos, 2013.
 150p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. 1. Vácuo dinâmico. 2. Ferroeletricidade. 3. Varistor. I. Título. Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original defendido em 02 de setembro de 2013, seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

Título do trabalho: "Fabricação e caracterização de cerâmicas de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ sinterizados em condições de vácuo dinâmico".

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Antonio Carlos Hernandes (IFSC/USP)

Prof(a). Dr(a). Rafael Salomão (EESC/USP)

Prof(a). Dr(a). Eduardo Bellini Ferreira (EESC/USP)

Prof(a). Dr(a). Marcello Rubens Barsi Andreeta (UFSCar/São Carlos)

Prof(a). Dr(a). Waldir Avansi Júnior (UFSCar/São Carlos)

Coordenador e Presidente da Comissão de Pós-Graduação Professor Titular Waldek Wladimir Bose Filho

Dedico este trabalho em especial a minha esposa e filhos. Ao meu pai, minha mãe (in memoriam) e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a GADU;

Ao Prof. Antonio Carlos Hernandes (orientador), pela oportunidade, pela orientação e confiança depositada em mim;

Ao Prof. Eduardo Antonelli, pelas dicas e ensinamentos;

A minha esposa; aos meus filhos Miguel e Rafael; pelo amor, estímulo, incentivo, ajuda e pela paciência;

Aos meus pais pelo ajuda que dispuseram durante toda minha caminhada de estudante, pelo amor e torcida;

Aos meus irmãos: Asley, Ronaldo e Júnior - Pelo incentivo e auxílio;

Aos meus avós maternos pela acolhida em sua casa, pelo amor dedicado e apoio incondicional;

A minha tia Leninha pela acolhida em sua casa e apoio, inclusive, financeiro em determinada etapa da minha vida estudantil;

A minha tia Raimunda pela acolhida em sua casa;

Aos Técnicos do Cássio, Manoel e Luís Caraschi pela imensa ajuda durante a construção do Forno de Indução Eletromagnética, pelas reuniões onde aprendi muito, pelas conversas sobre economia e política;

Aos Técnicos: Geraldo Frigo, Inês Bernardi, Wagner e Marcello Andreeta, pelo auxílio na realização das caracterizações;

À Erica Regina (secretária) pelo auxílio, organização e pela amizade;

Ao professor José Pedro Andreeta pelos ensinamentos, sobretudo, a respeito do funcionamento de termopares em campos alternados;

Um agradecimento especial a minha amiga Adriane Damasceno por todo o trabalho que fizer juntos, pelos momentos divertidos, pelos momentos difíceis e pela amizade;

Um agradecimento especial ao meu amigo Jaime Cáceres pelos ensinamentos de ferroeletricidade e pelas agradáveis conversas a respeito do comportamento humano;

Agradeço aos colegas André Diniz, Sergio Paulo Marcondes, Tatiana Veroneze, Ariane Baffa, Alessandro Fernandes, Pedro Ivo, Carlos, Rafael Bonacin e Thiago Martins, Lilian, Marcos Benavides, Luís Fernando, Ariadne, Rita de Cássia, Seila, Ezequiel, José Renato, Washington, Marcelo e Hercules pela convivência...;

RESUMO

GUALBERTO, A. R. M.(2013). **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Ba**(**Ti**_{0.85}**Zr**_{0.15})**O**₃ **SINTERIZADOS EM CONDIÇÕES DE VÁCUO DINÂMICO**. 2013. 150p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho foi desenvolvido um dispositivo, denominado forno de indução eletromagnética (FIE), que permite trabalhar em altas temperaturas ~ 1900 °C e com vácuo dinâmico equivalente a uma pressão parcial de oxigênio $PO_2 \sim 10^{-10}$ atm. Durante os experimentos de calibração do FIE, foram estudadas amostras de um composto binário de Y2O3 com 3% em mol de ZrO2, cujo pó foi obtido por mistura de óxidos. As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial de 50 MPa, seguida de prensagem isostática a 350 MPa por 10 minutos e submetidas à sinterização em temperaturas superiores a 1800 °C, resultando em transparência superior a 60% para comprimentos de onda em torno de 800 nm. Posteriormente, um composto quaternário de BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ foi produzido por mistura de óxidos e calcinação a 1200 °C. As amostras foram então conformadas seguindo a mesma metodologia da Y₂O₃, posteriormente sinterizadas entre 1250 °C a 1400 °C, com patamares de 1 h e 3 h. As amostras preparadas no FIE foram submetidas a uma pressão parcial de oxigênio de ~ 10^{-7} atm, enquanto outro conjunto de amostras foi sinterizado em um forno elétrico convencional (FEC) com atmosfera aberta para comparação. Foram realizadas caracterizações microestruturais aplicando-se as técnicas de difração de raios X, BET, EDX, microscopia eletrônica de varredura, além de caracterização elétrica por espectroscopia de impedância. Destas caracterizações verificou-se a obtenção de partículas do pó de BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ com tamanho médio de 110 nm. O tamanho médio dos grãos nas microestruturas variou entre 4 e 30 µm nas amostras fabricadas em FEC, enquanto nas amostras fabricadas em FIE o tamanho foi em torno de 250 nm. Para as amostras feitas no FEC, a resposta dielétrica dos grãos evidenciou o cumprimento da lei de Curie-Weiss conforme o modelamento bricklayer feito no programa Zview, porém foi observada anomalia dielétrica para medidas de permissividade em temperaturas maiores do que 96 °C. O material feito no FIE não apresentou comportamento ferroelétrico no intervalo de temperatura estudado de -243 - 137 °C, mas foi evidenciado um comportamento típico de material varistor. Considerando a relação entre ... propriedades macro e microscópicas no modelo *bricklayer*, a ferroeletricidade e a variação da anomalia dielétrica são discutidas em função do tamanho de grãos para as amostras feitas no FEC. Com base no modelo de Pike para varistores, o comportamento varistor do material feito no FIE é discutido em função dos defeitos causados pela baixa pressão parcial de oxigênio ~ 10^{-7} atm.

ABSTRACT

GUALBERTO, A. R. M.(2013). FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ SINTERED UNDER DYNAMIC VACUUM. 2013. 150p. Thesis (Ph.D.) – Institute of Physics of São Carlos, Institute of Chemistry of São Carlos School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2013.

In this work it has been developed a device, called electromagnetic induction furnace (EIF), which allow us to work at high temperatures ~ 1900 ° C and under dynamic vacuum equivalent to partial pressure of oxygen $PO_2 \sim 10^{-10}$ atm. During the calibration experiments of the EIF, it was studied a binary compound of Y2O3 with 3 mol% of ZrO2 which was obtained by mixing oxides. The samples were processed by uniaxial pressing 50 MPa followed by isostatic pressing at 350 MPa for 10 minutes and submitted to sintering at temperatures above 1800 °C, resulting in transparency greater than 60% for wavelengths around 800 nm. After, a quaternary compound of BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O was produced by mixing oxides and calcination at 1200 °C. Then the samples were shaped according to the same methodology of the Y_2O_3 subsequently sintered between 1250 °C to 1400 °C, with 1 h and 3 h baseline. The samples prepared in the EIF were submitted to oxygen partial pressure of ~ 10^{-7} atm, while another samples set was sintered in a conventional electric furnace (CEF) with open atmosphere for comparison. Microstructural characterizations were performed by applying the techniques of X-ray diffraction, BET, EDS, SEM, and electrical characterization by impedance spectroscopy. In these characterizations were obtained powder particles of BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ with an average size of 110 nm. The average grain size in the microstructures ranged between 4 and 30 µm in the samples fabricated in CEF, but in the samples manufactured in EIF the size has been around 250 nm. For samples made in the CEF, the dielectric response of the grains showed the fulfillment of the Curie-Weiss law according to the bricklayer model made in the Zview program, but was observed dielectric anomaly on measurements of permittivity at temperatures higher than 96 °C. The material made in EIF does not showed ferroelectric behavior in the studied temperature range -243 - 137 °C, but was shown a typical behavior of varistor material. Considering the relationship between macroscopic and microscopic properties in the bricklayer model, the ferroelectricity and the dielectric anomaly variation are discussed at function of the grain size for samples made in CEF. Based on the

model of Pike for varistors, the varistor behavior of the material made in EIF is discussed in terms of defects caused by low oxygen partial pressure ~ 10^{-7} atm.

Keywords: BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃, Dielectric Properties, Anomalies Dielectric, Impedance Spectroscopy, Varistor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Unidade celular da Perovskite ABO₃, ilustrando 180° de polarização reversa para dois de seis estados possíveis de polarização produzidos pelo deslocamento do cátion central em um plano [1].

Figura 2.2 – Representação dos Domínios Ferroelétricos (A) domínios com polarização permanente aleatória (B) domínios orientados na direção de um campo elétrico externo aplicado (C) os domínios apresentam polarização remanescentes após a retirada do campo elétrico aplicado [18].

Figura 2.3 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde *P* representa a polarização ferroelétrica e *E* representa o campo elétrico aplicado [18].

Figura 2.4 – Características de um varistor (a) comportamento simétrico e (b) comportamento assimétrico (adaptado [66]).

Figura 2.5 – Formação da barreira de potencial no contorno de grão com largura 2d [19].

Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO2 [21].

Figura 2.7 – Diagrama de fase do sistema BaTiO₃-TiO₂ [22].

Figura 2.8 - Diagrama de fase do sistema BaO-TiO₂ [23].

Figura 2.9 - Diagrama de fase do sistema BaTiO3-TiO2 [24].

Figura 2.10 - Diagrama de fase do sistema BaO-ZrO2 [26].

Figura 2.11 – Dependência da transição de fase com a % ZrO₂ (adaptado - [27]).

Figura 2.12 – Diagrama de fase relacionando composição e temperatura do $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$, com base em medidas elétricas. A composição de zircônia varia de 0 a 100%, e FE (ferroelétrico) (adaptado [28, 29]).

Figura 2.13 – Constantes dielétricas relativas $K_a e K_c$ para um cristal de BaTiO3 em função da temperatura. Medidas realizadas ao longo das direções a e c da célula tetragonal [40].

Figura 2.14 - Parâmetros físicos para transição de segunda ordem de um ferroelétrico. (A) Gráfico da energia livre de Landau a várias temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [43]. **Figura 2.15** - Parâmetros físicos para transição de primeira ordem. (A) Gráfico da energia de Landau para diversas temperaturas (B) Polarização espontânea em função da temperatura Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [43].

Figura 2.16 – Diagrama de processamento de materiais cerâmicos.

Figura 2.17 – Estágios da sinterização: inicial, intermediário e final.

Figura 2.18 - Sinterização de um sistema de duas partículas esféricas com crescimento de pescoço e mecanismos de difusão: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume (adaptado - [63]).

Figura 2.19 – Magnetismo atômico. (a) Diamagnetismo e (b) Magnético [65].

Figura 2.20 – Bobina [66].

Figura 2.21 – Correntes de Foucault, em vermelho.

Figura 2.22 - $C_1 \in C_2$ são capacitâncias e CPE é o elemento de fase constante no circuito equivalente de Cole-Cole [69].

Figura 2.23 - (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo [69].

Figura 3.1 – (a) Gerador de aquecimento indutivo POLITRON I 15KV (b) painel do Gerador.

Figura 3.2 - Bobina de cobre acoplada ao Gerador de radiofrequência.

Figura 3.3 – Peça usinada de grafite.

Figura 3.4 – Câmara cilíndrica de aço inoxidável que contem a bobina de cobre e o cadinho de grafite.

Figura 3.5 – *Feedthrough* utilizado para selar hermeticamente a bobina de cobre.

Figura 3.6 – Bobinas de cobre utilizadas na refrigeração externa da câmara do forno.

Figura 3.7 – (a) janela de quartzo para visualização do interior do forno (b) termopar de Tungstênio-Rhenio.

Figura 3.8 – Escudos térmicos de aço organizado na parte interna do forno. Na Figura aparece apenas uma das duas meias-luas constituintes, a outra se encontra no fundo do forno [7].
Figura 3.9 - A) Bobina de cobre e cadinho de grafite localizado no centro da bobina e B) Grafite envolvido por resistências térmicas de alumina [7].

Figura 3.10 - Esquema de configuração do forno de indução, mostrando os principais componentes. Neste esquema as setas azuis representam o fluxo de água e as vermelhas o fluxo de corrente induzida [7].

Figura 3.11 – (a) patamar de 1600 °C, (b) patamar de 1700 °C e (c) patamar de 1850 °C.

Figura 3.12 – (a) Distribuição do tamanho médio das partículas após 24 horas de moagem, calcinada e separadas por sedimentação (b) morfologia das partículas; (B1) Distribuição do tamanho médio das partículas moídas por 24 h após a calcinação e separadas por sedimentação (c) e (d) morfologia das partículas (adaptado - [7]).

Figura 3.13 - Difratogramas de raios X do pó calcinado a 1000 °C por 2 horas e das cerâmicas sinterizadas em forno de indução eletromagnética em 1 hora (cerâmica 1) e 5 horas (cerâmica 2) em ~1800 °C [7].

Figura 3.14 - Curvas de transmissão em linha (a) fibra monocristalina (b) ~1800 °C/5 horas (c) ~1800 °C/1 h [7].

Figura 3.15 - Microestruturas das cerâmicas de ítria sinterizadas em ~1800 °C sob baixa pressão parcial de oxigênio 10^{-7} atm e patamar de sinterização de: (a) (b) 1 hora e (c) (d) 5 horas.

Figura 3.16 - Curvas de transmissão em linha das cerâmicas de ítria sinterizadas em ~1800 °C e ~1900 °C durante 5 horas de patamar, comparadas com a transmissão da fibra monocristalina.

Figura 3.17 - Micrografias nas superfícies das cerâmicas sinterizadas em: (a) ~1800 °C por 5 horas, (b) ~1900 °C por 5 horas. Micrografia da superfície de fratura das cerâmicas sinterizadas em : (c) ~1800 °C por 5 horas e (d) ~1900 °C por 5 horas

Figura 4.1 – Feixe de raios X difratados [1].

Figura 4.2 – Feixe de raios X difratados por planos distintos [1].

Figura 4.3 – Difratograma de raios X obtido para o pó de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ calcinado a 1200 °C por 2 horas.

Figura 4.4 – (a) Difratograma de raios X obtido para o pó Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ calcinado a 1200 °C por 2 horas, (b) Difratograma de raios X obtido para a cerâmica de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada a 1350 °C por 2 horas em FIE.

Figura 4.5 – Área superficial das partículas obtido pelo Método BET.

Figura 4.6 – Análise termogravimétrica da amostra de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃.

Figura 4.7 – Gráficos da retração linear em função da temperatura para amostras $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$. Taxa de aquecimento 10 °C/min em atmosfera de ar sintético.

Figura 4.8 - MEV de amostras de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ fabricadas em forno elétrico convencional (a) 1250° C/2 h (b) 1300° C/2 h e suas respectivas contagens.

Figura 4.9 - MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada em forno elétrico convencional no patamar de 1350° C/2 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.10 - MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada em forno elétrico convencional no patamar de 1400° C/2 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.11 - MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizadas em forno elétrico convencional à 1350° C/1 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.12 - MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizadas em forno elétrico convencional à 1350° C/3 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.13 – (a) Duas regiões selecionadas para a análise de composição química da cerâmica de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ sinterizada em FEC (b) *back scattering*.

Figura 4.14 – Resultados de composição química da cerâmica $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FEC (a) área 1 (b) área 2.

Figura 4.15 – MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em forno de indução eletromagnética à 1350° C/1 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.16 – MEV de amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em forno de indução eletromagnética à 1350° C/2 h e sua respectiva contagem.

Figura 4.17 – Seis regiões selecionadas para a análise de composição química da cerâmica de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FIE.

Figura 4.18 – Resultados de composição química da cerâmica $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FIE (a) área 1 (b) área 2 e (c) área 3.

Figura 4.19 – Resultados de composição química da cerâmica $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FIE (a) área 4 (b) área 5 e (c) área 6.

Figura 4.20 – Diagrama de Histerese das amostras de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizado a (a) 1350 °C/2h em forno convencional elétrico (FEC), (b) 1350 °C/2h em forno indução eletromagnética (FIE).

Figura 4.21 – (a) Curva de permissividade dielétrica (b) recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de BZT 15, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno elétrico convencional, medida a 1 KHz.

Figura 4.22 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de BZT 15, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno elétrico convencional, medida a 1 KHz.

Figura 4.23 – (a) Curva de permissividade dielétrica (b) recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno de indução eletromagnética, medidas a 1 KHz.

Figura 4.24 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno de indução eletromagnética, medida a 1 KHz.

Figura 4.25 – Curvas de permissividade dielétrica no intervalo - 243 - 137 °C para amostras fabricadas na condição 1350 °C/2 h (a) FEC e (b) FIE.

Figura 4.26 – Curvas de permissividade obtida para a cerâmica de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 a 1 MHz.

Figura 4.27 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 a 1 MHz.

Figura 4.28 – Curvas do recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 Hz a 1 MHz.

Figura 4.29 – Espectro de resistividade (ρ '' versus ρ ') medidos a temperaturas (a) 96 °C e (b) 271 °C. A figura inclui um aumento do espectro na região do grão. Os círculos representam os dados experimentais, a linha tracejada em vermelho representa a deconvolução do grão e o contorno de grão, a linha tracejada em preto representa o *fitting* da curva.

Figura 4.30 – Espectro de resistividade (ρ '' versus ρ ') medidos a temperaturas de 151 °C. Os círculos representam os dados experimentais, a linha tracejada em vermelho representa a deconvolução do grão e o contorno de grão, a linha tracejada em preto representa o *fitting* da curva.

Figura 4.31 – Comportamento do tipo Arrhenius para resistividades de grãos e contornos de grãos da amostra sinterizada a 1350 °C por 2 horas em FIE.

Figura 4.32 – Resistividade versus Tensão das amostras feitas no FEC na condição 1350 °C com patamares de 3 h, 2 h e 1 h.

Figura 4.33 – Densidade de corrente (J) versus campo externo aplicado (E). Amostra feita no FEC na condição 1350 °C/1 h.

Figura 4.34 – Coeficiente angular (β) versus densidade de corrente (J). Amostra feita no FEC na condição 1350 °C/1 h.

Figura 4.35 – Resistividade versus Tensão das amostras feitas no FIE na condição 1350 °C com patamares de 3 h, 2 h e 1 h.

Figura 4.36 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/1 h.

Figura 4.37 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/2 h.

Figura 4.38 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/3 h.

Figura 4.39 – Coeficiente angular (β) versus densidade de corrente (J). Amostra feita no FIE na condição 1350 °C/1 h.

Figura 4.40 –Diagrama de Histerese das amostras de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizado a 1350 °C/2h em forno de indução eletromagnética (FIE) e, posteriormente, submetidas a recozimento.

Figura 4.41 – Curvas de permissividade dielétrica no intervalo 180 – 360 K de amostras fabricadas na condição 1350 °C/2 h feitas no FIE,e, posteriormente, submetidas a recozimento.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Reagentes utilizados para preparação do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃.

Tabela 02 – Densidade pelo principio de Arquimedes.

Tabela 03 – Temperatura de sinterização e a temperatura de ataque térmico para revelação de grãos.

Tabela 04 – Quantificação de resultados dos elementos em função da % Atômica.

Tabela 05 – Quantificação de resultados dos elementos em função da % Atômica.

Tabela 06 – Temperatura de Curie e a Temperatura de Curie-Weiss.

Tabela 07 – Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da Lei de Curie-Weiss (L_{CW}) para as temperaturas de 96 °C e 271 °C no caso da amostra do Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C por 2 horas.

Sumário

1. Capítulo 1	24
1.1. Introdução	25
1.2. Objetivos	26
1.3.Organização do Texto	26
1.4. Referências	27
2. Capítulo 2	28
2.1. Breve Histórico	29
2.1.1. Comportamento Ferroelétrico do BaTiO ₃	31
2.1.2. Comportamento Varistor do BaTiO ₃	33
2.2. Diagrama de Fase	35
2.3. Síntese de formação	41
2.4. Transição de Fase	43
2.5. Defeitos Químicos do BaTiO ₃	49
2.5.1. Reação de defeito Schottky Completo	50
2.5.2. Reação de defeito Schottky Parcial	50
2.5.3. Defeitos pontuais do BaTiO ₃ como função da Pressão de Oxigênio	52
(PO ₂)	
2.6. Processo de Sinterização	53
2.7. Correntes de Foucault	56
2.7.1 Meio Magnético	56
2.7.2. Bobina	57
2.7.3. Perda de Energia: Material Diamagnético	58
2.8. Espectroscopia de Impedância	59
2.9. Referências	65
3. Capítulo 3	70
3.1. Motivação	71
3.2. Correntes de Foucault	71
3.3. Seleção de Materiais e Desenvolvimento do Projeto	71
3.4. Descrição do Forno de Indução Eletromagnética (FIE)	77
3.5. Princípio de funcionamento	77

3.6. Resultados	78
3.6.1. Funcionamento do FIE sem amostra	78
3.6.2. Funcionamento do FIE com amostra	80
3.6.2.1. Materiais e Métodos	80
3.6.2.2. Resultados	81
3.6.2.3. Conclusão	88
3.7. Referências	89
4. Capítulo 4	90
4.1. Materiais e Métodos	91
4.1.1. Reagentes	91
4.1.2. Produção dos pós-cerâmicos	91
4.1.3. Caracterização do Pó de BaTiO3-modificado	92
4.1.4. Conformação das Amostras (figura)	92
4.1.5. Condições para Sinterização	92
4.2. Métodos de Fabricação	93
4.2.1. Sinterização em Forno de Indução Eletromagnética (FIE).	93
4.2.2. Sinterização em Forno de Elétrico Convencional (FEC).	93
4.3. Métodos de Caracterização	94
4.3.1. Difração de raios X	94
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	95
4.3.3. Método de determinação da densidade aparente segundo o Príncipio	95
de Arquimedes	
4.3.4. Dilatometria	96
4.3.5. Análise termogravimétrica	96
4.3.6. Método BET	97
4.3.7. Medidas Elétricas	97
4.4. Resultados	97
4.4.1. Caracterização do pó.	97
4.4.2. Densificação das amostras.	101
4.4.3. Caracterização Microestrutural.	103
4.4.4. Ciclo de Histerese das amostras.	118

4.4.5. Comparação das propriedades dielétricas das amostras.	119
4.4.6. Anomalia dielétrica e o desvio da Lei de Curie-Weiss.	126
4.4.7. Comportamento Varistor.	130
4.4.8. Recozimento das amostras.	138
4.5. Referências	139
5. Capítulo 5	141
5.1. Conclusões	142
5.2. Trabalhos Futuros	143
5.3. Referências	144

Capítulo 1:

1.1. Introdução

Nos dias atuais, o desenvolvimento de novas tecnologias e o estudo de novos materiais depende bastante do desenvolvimento de dispositivos e protótipos que permitam esse avanço. Desta forma, simplesmente adquirir equipamentos não é o suficiente para atingir metas que se tornam, dia após dia, mais audaciosas. O estudo de materiais já conhecidos há mais de 50 anos, como é o caso do BaTiO₃, podem ser ampliados e novos horizontes podem ser traçados [1].

O presente trabalho foi desenvolvido com a intenção inicial de criar um dispositivo (forno de indução eletromagnética) que permitisse trabalhar em temperaturas superiores a 2000 °C com controle da pressão parcial de oxigênio PO_2 . A calibração do dispositivo foi realizada e, concomitatemente, foi realizado o estudo do composto binário ítria (Y₂O₃). Posteriormente, foi estudado o composto quaternário Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃.

Com relação ao composto binário Y_2O_3 sabe-se que tem potencial para ser material hospedeiro em laser, mas o alto ponto de fusão dificulta a obtenção de monocristais desse material; uma saída seria a fabricação de cerâmicas com custo menor relativo ao monocristal (2-5). Além disso, esse material é não birrefringente e possui transparência desde a região do visível até o infravermelho próximo [6, 7]. A adição de ZrO_2 e a sinterização com baixa pressão parcial de oxigênio PO_2 auxiliam na redução da temperatura de sinterização. O cátion Zr^{4+} gera duas vacâncias de oxigênio nos interstícios para manter a neutralidade elétrica do material e, nesse caso, a difusão de cátions Y^{3+} através dos interstícios é inibida [7, 8].

O titanato zirconato de bário (Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃) fabricado em forno elétrico convencional tem despertado interesse para diversas aplicações, tais como, capacitores multicamadas, memórias DRAM's e FERAM's [9]. Tem se tornado, devido à ausência de risco ambiental, um excelente candidato para substituir os compostos que contem chumbo na composição. O cátion Zr^{4+} na rede do sistema cerâmico $BaTiO_3$ tem um importante efeito nas transições de fase, fazendo com que a temperatura de Curie (120 °C) se desloque para uma temperatura mais baixa, enquanto que as outras duas transições (5 °C e -90 °C) se deslocam para temperaturas mais altas; deve-se ressaltar que o Zr^{4+} é mais estável que o Ti^{4+} , assim, inibe a redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} [10 - 15]. Porém, quando $BaTiO_3$ é fabricado em baixa pressão parcial de oxigênio PO_2 , ele apresenta três vacâncias de oxigênio para cada vacância

de bário e titânio. Um composto quaternário como o Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ apresenta mais defeitos em comparação ao composto binário. Consequentemente os defeitos causados devido à baixa pressão parcial de oxigênio PO_2 inibem o crescimento de grãos e torna o material semicondutor. Com isso, material *(bulk)* deixa de exibir comportamento ferroelétrico e passa a exibir comportamento varistor.

1.2 Objetivos

Os objetivos desta tese foram construir e calibrar um forno de indução eletromagnética (FIE) que permitisse atingir temperaturas em torno de 2000 °C e estudar o comportamento elétrico do composto cerâmico Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ quando sinterizado em condições de vácuo dinâmico equivalente a pressão parcial de oxigênio $(PO_2) \sim 10^{-7}$ atm.

1.3. Organização da Tese

A Tese está organizada em cinco capítulos. Neste capítulo 1 são apresentadas a introdução, os objetivos e a organização. No capítulo 2 tem-se a revisão bibliográfica.

No terceiro capítulo é descrito a construção de um forno de indução eletromagnética, a metodologia e os resultados do primeiro material fabricado no forno (Y_2O_3) .

No quarto capítulo é descrita a metodologia utilizada para a preparação do pó de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$, conformação, técnicas de fabricação das amostras, além das técnicas empregadas na caracterização das mesmas. Também são apresentados os resultados e discussões para esse material.

No capítulo 5 são apresentadas as considerações finais, as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

1.4. Referências

- Nogueira S., Romero T., *Física 2011: estado da arte, desafios e perpectivas para os próximos cinco anos*, 1^a Ed., São Paulo, Chris Mchilliard, 2011.
- 2. Hou X., Zhou S., Jia T., Lin H., Teng H., J.of Luminescence. 131, 9, 2011.
- 3. Podowitz S.R., Gaumé R., Feigelson R.S., J. Am. Ceram. Soc., 93, 1, 82, 2010.
- 4. Sands J.M., Fountzoulas C.G., Gilde G.A., Patel P.J., *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2, 261, 2006.
- Peuchert U., Okano Y., Menke Y., Reichel S., Ikessue A., J. Eur. Ceram. Soc. 29, 2, 283, 2009.
- Serivalsatit K., Kokwoz B., Yazgan-Kokwoz B., Kennedy B., Ballato J., J. Am. Ceram. Soc. 93, 5, 1320, 2010.
- 7. Chen P.L., Chen W., J. Am. Ceram. Soc. 79, 7, 1801, 1996.
- 8. Hou X., Zhou S., Li Y., Li W., Opt. Mater. 32, 920, 2010.
- 9. Zhai J., Yao X., Zhang L., Shen B., Appl. Phys. Lett. 84, 3136, 2004.
- 10. Choi W.S., Jang B.S., Lim D.G., Yi J., Hong B., J. Cryst. Growth 438, 237, 2002.

Capítulo 2:

2. Revisão Bibliográfica.

2.1. Breve Histórico.

Os materiais ferroelétricos começaram a ser descritos a partir do século 20, desta forma as características que satisfazem as condições de ferroeletricidade em sólidos foram propostas em 1912 [1]. Porém, o primeiro material descoberto com propriedades ferroelétricas foi reportado em 1921. É interessante salientar que este material, conhecido por Sal de Rochelle, já era conhecido desde a metade do século 17 e foi bastante importante para a ciência dos materiais. Um fenômeno que ficou conhecido por piroeletricidade foi observado neste material, e isso ocorreu 200 anos após sua descoberta. Posteriormente, em 1880 descobriu-se, no mesmo material, outra propriedade muito interessante, a piezoeletricidade. Já na década de 40 do século 20, em plena segunda guerra mundial foi descoberta a ferroeletricidade em estruturas do tipo ABO₃ – tipo peroviskita – no sistema BaTiO₃[1, 2, 3, 4, 5]. Estudos realizados na segunda metade da década de 1940 revelaram as transições de fase que ocorriam na estrutura do BaTiO₃, indicando uma transição de fase paraelétrica para ferroelétrica à temperatura de 130 °C, e em 1949 uma teoria fenomenológica proposta por Devonshire foi introduzida e conseguiu bastante êxito em relação à cerâmica policristalina BaTiO₃, material de alta constante dielétrica [6, 7, 8, 9].

Os materiais ferroelétricos são classificados assim se e somente se for observada a existência de polarização espontânea e se ocorrer à reorientação da polarização devido a um campo elétrico aplicado [1].

Dessa forma, um exemplo é a cerâmica de $BaTiO_3$, onde os íons Ti^{4+} se movem ao longo da direção do campo elétrico aplicado (vide Figura 2.1) promovendo a reversibilidade da polarização em 180°.

No presente trabalho foi realizado uma modificação do composto $BaTiO_3$, a partir da adição de 15% em mol de zircônia, e, assim foi obtido o composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$, que também possui polarização, pois os íons Zr^{4+} passam a ocupar os sítios do Ti^{4+} . Com isso, o composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ possui a estrutura tipo perovskita (ABO₃) similar ao $BaTiO_3$. A cela unitária tem os Ba^{2+} nos vértices e os Ti^{4+} e Zr^{4+} no centro da célula cúbica simples, enquanto os oxigênios (O) ocupam os centros das faces (vide Figura 2.1 – adaptado [1]) [10 - 16].



Polarização para Cima Polarização para Baixo

Figura 2.1 – Unidade celular da Perovskite ABO₃, ilustrando 180° de polarização reversa para dois de seis estados possíveis de polarização produzidos pelo deslocamento do cátion central em um plano [1].

Segundo Yu e Choi (2002) a substituição do íon Zr^{4+} na rede cristalina do composto titanato de bário ($BaTiO_3$) promove mudança no comportamento ferroelétrico deste. A transição paraelétrico-ferroelétrico, em torno de 130 °C, que ocorre no cristal de ($BaTiO_3$) sofre alteração em função do conteúdo de zircônio, e a transição de fase, de cúbica para tetragonal, ocorre em temperaturas menores. As transições de tetragonal para ortorrômbica (0 °C) e ortorrômbica para romboédrica (-90 °C) passam a ocorrer em temperaturas maiores.

Segundo Okino (1994) a adição de terras raras na rede do BaTiO₃ modifica as propriedades elétricas. Desta forma, a condutividade varia com a tensão aplicada e, também, foi observado que o material feito em atmosfera redutora apresenta menor resistividade em comparação aos fabricados em atmosfera oxidante. O BaTiO₃ modificado com terras raras apresenta comportamento varistor.

Contudo, cabe ressaltar que cerâmicas cuja matriz é o $BaTiO_3$ podem apresentar mudanças em suas propriedades elétricas, tanto devido à modificação por outros elementos quanto pela influência da pressão parcial de oxigênio (PO₂) [26].

2.1.1. Comportamento Ferroelétrico.

Considerando que um determinado material é ferroelétrico pode-se afirmar que ocorre deformação da cela unitária na direção do eixo polar sempre que ocorre uma transição de fase. Conforme a seção anterior, devido à transição de paraelétrico para ferroelétrico a cela unitária muda de cúbica para tetragonal. O stress intergranular é atenuado pela formação de domínios dentro dos grãos; na fase ferroelétrica o material apresenta polarização espontânea dentro de cada domínio, entretanto, a direção de polarização muda ao longo da amostra e, isto permite que a polarização total da amostra seja nula (vide Figura 2.2a). Porém, quando um campo elétrico externo é aplicado os domínios tendem a se orientar com o campo, conforme Figura 2.2b, mas se o campo for retirado a menor parte dos domínios tende a se reorganizar, enquanto a maior parte mantém a orientação que tinha anterior ao campo ser retirado. Assim, pode-se dizer que os domínios conforme a Figura 2.2c retém uma informação, ou memória (histerese) (adaptado [18]).



Figura 2.2 – Representação dos Domínios Ferroelétricos (A) domínios com polarização permanente aleatória (B) domínios orientados na direção de um campo elétrico externo aplicado (C) os domínios apresentam polarização remanescentes após a retirada do campo elétrico aplicado [18].

A resposta dos domínios (polarização) devido à aplicação de um campo elétrico externo não é linear; o ciclo de histerese ferroelétrica representa as características de um material ferroelétrico (vide Figura 2.3).



Figura 2.3 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde *P* representa a polarização ferroelétrica e *E* representa o campo elétrico aplicado [18].

Na porção AO da Figura 2.3, verifica-se uma relação linear entre o campo elétrico (E) e a polarização (P) o que indica que nesse trecho o material age conforme um dielétrico normal. No trecho AB, um acréscimo no campo promove rápida polarização. No trecho BC todos os domínios tendem a se alinhar com o campo positivo, esta condição recebe o nome de estado de saturação.

No trecho CD, nota-se que o campo é reduzido à zero, porém a maioria dos domínios permanecem alinhados, e esta condição recebe o nome de polarização remanescente P_r (OD). Traçando-se uma reta que ligue os pontos BC e extrapolando até o eixo vertical tem-se a polarização de saturação P_s (OE).

Ao aplicar um campo elétrico na direção negativa anula-se a polarização (OD), e o campo recebe o nome de campo coercitivo E_C . Aumentando ainda mais o campo na direção negativa, tem-se novamente o estado de saturação na direção (FG). O ciclo GHC é

completado devido a uma nova inversão do campo. O comportamento de um ferroelétrico é representado pelo ciclo de histerese CDFGHC [18].

2.1.2. Comportamento Varistor.

A terminologia varistor é utilizada para os resistores variáveis e, esses se tornaram muito interessantes, devido as suas características elétricas não lineares. Sabe-se que nesses dispositivos quando a voltagem é excedida, devido a uma voltagem transitória, o varistor torna-se bastante condutor, permitindo a corrente passar através dele até o aterramento; quando a voltagem volta ao normal o varistor retorna ao seu estado resistivo. Na Figura 2.4, tem-se uma representação do comportamento não linear de um varistor.



Figura 2.4 – Características de um varistor (a) comportamento simétrico e (b) comportamento assimétrico (adaptado [66]).

Segundo o modelo de Pike [19] as características de corrente-voltagem são controladas pela existência de uma barreira eletrostática nas fronteiras de grãos; formada pelo contorno de grãos que une dois grãos semicondutores, além de uma camada intermediária do material do grão e do contorno que se assume que contenha defeitos e dopantes. Desta forma, o nível de Fermi (E_F) da região intermediária, bem como os estados eletrônicos, é diferente em relação aos grãos, devido os defeitos e dopantes do *bandgap* de energia. Os elétrons fluem para o contorno de grão, onde são aprisionados pelos defeitos e dopantes. Assim, nível de Fermi local torna-se o mesmo em todo o material. Os elétrons aprisionados agem como uma superfície de cargas negativas no contorno de grão, levando à formação de uma camada

oposta de sítios doadores em outro lugar do contorno, formando assim um campo eletrostático com a barreira de potencial (Φ_B) no contorno de grão (vide Figura 2.5) [20]. E_C e E_V representam as bandas de condução e valência, respectivamente.



Figura 2.5 – Formação da barreira de potencial no contorno de grão com largura 2d [19].
2.2. Diagrama de fase

Conforme visto anteriormente o composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ estudado neste trabalho tem um comportamento elétrico similar ao $BaTiO_3$. Assim, o diagrama de fase do $BaTiO_3$ proporciona uma primeira aproximação do composto. Com base no sistema formado pelos componentes BaO e TiO_2 , a Figura 2.6 mostra o diagrama de equilíbrio de fases proposto em 1955 por Rase e Roy. É necessário 50% em mol de BaO e TiO_2 para a formação do composto $BaTiO_3$. No lado rico em Ti existe uma região de solução sólida de quase 3% em mol [35]. O composto $BaTi_3O_7$ representa uma peroviskita com vacâncias na posição A e compensação de cargas obtida por vacâncias de oxigênio. No lado rico em Ba, a formação de Ba_2TiO_4 é inibida pela presença de oxigênio.



Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂ [21].

Posteriormente, uma modificação na parte rica em Ti do diagrama de fase do sistema BaO-TiO₂ foi sugerida [22, 23]. Na região onde apareciam os compostos BaTi₃O₇ e BaTi₂O₅, verificou-se a presença do composto Ba₆Ti₁₇O₄₀ (vide Figura 2.7 e 2.8).



Figura 2.7 – Diagrama de fase do sistema BaTiO₃-TiO₂ [22].



Figura 2.8 - Diagrama de fase do sistema BaO-TiO₂ [23].

Na Figura 2.9, verifica-se na parte tracejada pelo retângulo pontilhado uma modificação do diagrama para temperaturas acima de 1350 °C, ou seja, aparece uma fase hexagonal do BaTiO₃ [24, 25].



Figura 2.9- Diagrama de fase do sistema BaTiO₃-TiO₂ [24].

Buscando uma maior compreensão do composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ apresentado neste trabalho foi observado o diagrama de fase do composto $BaZrO_3$, conforme a Figura 2.10, onde observa-se a relação 1:1 entre os óxidos de bário e zircônio; será discutido na próxima seção a presença da fase intermediária Ba_2ZrO_4 (indicada pela seta), que surge durante a reação de formação do $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ [26].



Figura 2.10- Diagrama de fase do sistema BaO-ZrO₂ (26).

Dessa forma, a compreensão dos compostos $BaTiO_3$ e $BaZrO_3$ contribuirá para um maior entendimento sobre as transformações e condições de equilíbrio do composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$. Segundo Dobal (2001) é possível a partir de espalhamento micro-Raman (vide Figura 2.11) e medidas dielétricas (vide Figura 2.12) estabelecerem a relação entre composição e temperatura para esse sistema $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$. Na Figura 2.11, observa-se que para conteúdos acima de 15% de zircônia ocorre transição de fase de cúbico para romboédrico. Na Figura 2.12, observa-se para conteúdos de zircônia maior que 15% e menor que 25% uma transição de fase difusa, com alargamento do pico que indica transição de fase. Conteúdos entre 25% e 75% indica comportamento relaxor, ou seja, deslocamento dos picos que indicam a transição de fase com a frequência.



Figura 2.11 – Dependência da transição de fase com a % ZrO₂ (adaptado - [27]).



Figura 2.12 – Diagrama de fase relacionando composição e temperatura do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃, com base em medidas elétricas. A composição de zircônia varia de 0 a 100%, e FE (ferroelétrico) (adaptado [28, 29]).

2.3. Síntese de Formação

A formação do BaTiO₃, a partir dos compostos BaCO₃ e TiO₂, é obtida em atmosfera aberta, começa pelas partículas e evolui através de um processo de difusão controlada. A reação entre o carbonato e o óxido formam simultaneamente o BaTiO₃ e o Ba₂TiO₄, descritos nas expressões 1 e 2; desta forma a fase rica em bário permanece até acabar o BaCO₃ [34 - 36].

 $BaCO_3 + TiO_2 \Rightarrow BaTiO_3 + CO_2 \quad (1)$ $2BaCO_3 + TiO_2 \Rightarrow Ba_2TiO_4 + 2CO_2 \quad (2)$

O óxido de titânio remanescente reage com o Ba₂TiO₄ (expressão 3).

 $TiO_2 + Ba_2TiO_4 \rightarrow 2BaTiO_3$ (3)

Segundo Bera (2005) o zircônio substitucional ocupará a posição do Ti, assim, os 15% em mol de zircônia permitirão a formação das fases intermediárias: BaO, Ba₂ZrO₄, BaTi₃O₇ e Ba₂TiO₄. Desta forma, as fases BaTiO₃ e BaZrO₃ são formadas pela reação [30 - 33]:

 $BaCO_3(s) + ZrO_2(s) + TiO_2(s) = BaTiO_3(s) + BaZrO_3(s) + CO_2(g) (4)$

Alguns autores [30-32] reportam temperaturas entre 800 °C e 1200 °C para a reação de estado sólido – nesse trabalho foi adotado a temperatura de 1200 °C.

2.4. Transição de fase

A transição de fase de materiais ocorre em função da temperatura e, no caso dos materiais que apresentam ferroeletricidade, esta propriedade pode desaparecer devido à transição de fase. Pode-se verificar na seção anterior que durante a reação para a formação do produto final, em uma etapa intermediária aparecem os compostos BaZrO₃, um dielétrico que não apresenta ferroeletricidade, e BaTiO₃ um típico material ferroelétrico [37].

O BaTiO₃ apresenta transições de fase no resfriamento de estrutura cúbica (m3m) para tetragonal (4mm) em 120 °C, tetragonal para ortorrômbica (mm2) a 5 °C e de ortorrômbica para romboédrica (3m) a -90 °C (vide Figura 2.13). Com exceção da fase cúbica, todas as demais são ferroelétricas [38, 39, 40].



Figura 2.13 – Constantes dielétricas relativas (K_a) e (K_c) para um cristal de BaTiO₃ em função da temperatura. Medidas realizadas ao longo das direções a e c da célula tetragonal [40].

O BaTiO₃ apresenta transição de fase, de acordo com a Figura 2.13. Ocorre reorientação dos dipolos permanentes acompanhada do decréscimo da simetria do cristal com a diminuição da temperatura. Portanto, temos dois tipos de transições de fases, as de primeira ordem apresentam uma mudança descontinua da variável de ordem com a temperatura,

enquanto nas de segunda ordem, o parâmetro de ordem muda de forma contínua, porém sua derivada em relação à temperatura é descontínua na temperatura de transição de fase. As transições ferroelétricas são acompanhadas por mudança na energia e na estrutura do cristal, e com base na teoria termodinâmica foi desenvolvida uma expressão que explica o comportamento de um cristal nas fases ferroelétricas e paraelétricas [41, 42, 43, 44]. A expressão da energia livre de Landau-Devonshire (F) tem a polarização P como parâmetro de ordem:

$$F P, T = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots - EP$$
(5)

Onde os coeficientes α , $\beta \in \gamma$ são dependentes da temperatura (T). A série não depende de termos com potências impares de P devido à energia livre de um cristal não mudar com a polarização reversa [45, 46].

A obtenção do parâmetro de ordem **P**, no equilíbrio térmico, é obtida a partir da primeira derivada (indica mínimo da função) em função de P da expressão 5:

$$0 = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - E \tag{6}$$

A condição necessária para existência da ferroeletricidade é que o coeficiente α da expressão (5) tem que ser positivo e, apresenta um pico de máximo da propriedade dielétrica medida. O coeficiente α é o recíproco da permissividade (ϵ), obtida experimentalmente e, nesse caso, observa-se uma relação linear entre 1/ ϵ e a temperatura (T), sendo chamada de Lei de Curie-Weiss. Desta forma, T_{cw} é a temperatura de Curie-Weiss que é sempre menor ou igual à temperatura de Curie (T):

$$\alpha = \frac{(T - T_{cw})}{c} \tag{7}$$

A transição de fase de paraelétrico-ferroelétrico pode ser considerada de primeira ou de segunda ordem.

A transição de segunda ordem é descrita quando o coeficiente β da expressão 5 é positivo, e o coeficiente γ é desprezado devido a sua pouca contribuição neste tipo de transição. Considerando o campo elétrico (E=0) e desprezando γ , a expressão 6 torna-se 8:

$$\frac{(T-T_{CW})}{C}P + \beta P^3 = 0 \tag{8}$$

A expressão 8 pode ser satisfeita pela solução trivial P = 0 ou $P^2 = \frac{(T-T_{cw})}{\beta c}$, porém se T > T_{cw}, ocorre a solução P=0. Mas, se T < T_{cw} a solução é dada pela expressão 9:

$$P = \frac{\overline{(T - T_{CW})}}{\beta C} \tag{9}$$

A polarização tende a zero para temperaturas se aproximando de T, a temperatura de Curie-Weiss é a mesma que a temperatura de transição ($T_{cw} = T$).

Para campo elétrico diferente de zero (E≠0) e considerando a expressão 10, temos a expressão 11:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\varepsilon} \tag{10}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_{wc}}{C} + 3\beta P^2 \qquad (11)$$

Substituindo a expressão 9 em 11, tem-se:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 4 \frac{T - T_{cw}}{c}, \ T > T_{cw}$$
(12)

A Figura 2.14 ilustra os parâmetros físicos para uma transição de segunda ordem.



Figura 2.14 - Parâmetros físicos para transição de segunda ordem de um ferroelétrico. (A) Gráfico da energia livre de Landau a várias temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [43].

A transição de primeira ordem de acordo com a teoria ocorre quando β é negativo na expressão de Landau-Devonshire. Considerando o campo elétrico nulo (E=0) na expressão 6.

$$\frac{(T - T_o)}{C}P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \ (13)$$

A expressão 13 é satisfeita pela solução trivial P=0, porém para facilitar a solução analítica ela pode ser fatorada por P, assim, tornar-se um polinômio de quarto grau. Para solução da expressão bi-quadrada considere $P^2 = P_S$ (Polarização saturada), logo:

$$P_{S} = \frac{-\beta + \overline{\beta^{2} - 4\gamma(T - T_{o})/C}}{2\gamma} \quad (14)$$

Com objetivo de determinar a temperatura de transição T_c , assume-se a condição de igualdade entre as energias livres para as fases paraelétrica e ferroelétrica. A condição do estado paraelétrico é dada por 15:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0$$
(15)

A condição do estado ferroelétrico para temperaturas até T admite que a energia livre para uma polarização não nula deve ser igual à zero.

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6$$
(16)

O sistema abaixo é formado pelas duas condições descritas acima:

$$\alpha + \beta P^{2} + \gamma P^{4} = 0$$
(17)
$$\alpha + \frac{1}{2}\beta P^{2} + \frac{1}{3}\gamma P^{4} = 0$$

A solução do sistema em função de α e β é dada na expressão 18:

$$P^2 = -4\frac{\alpha}{\beta}(18)$$

Substituindo a expressão 18 na expressão 15 tem-se:

$$\alpha + \beta \left(-\frac{4\alpha}{\beta} \right) + \gamma \left(-\frac{4\alpha}{\beta} \right)^2 = 0$$
(19)

Assumindo $T=T_c$ (Temperatura de Curie) e, T_{cw} é a temperatura de Curie-Weiss, encontra-se a partir da substituição de α (expressão 7) na expressão 19, a temperatura de transição dada por:

$$T_c = T_{cw} + \frac{3}{16} \frac{\beta^2 C}{\gamma}$$
(20)

Como $T_c > T_{cw}$ um discreto salto na polarização aparece em Tc. A permissividade para a transição de primeira ordem é dada por:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_0)}{C} + 3\beta P^3 + 5\gamma P^4$$
(21)

A energia livre, polarização espontânea, permissividade e o recíproco da transição de primeira ordem são descritos e mostrados na Figura 2.15.



Figura 2.15 - Parâmetros físicos para transição de primeira ordem. (A) Gráfico da energia livre de Landau para diversas temperaturas (B) Polarização espontânea em função da temperatura (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [43].

O material estudado neste trabalho apresenta 15% em mol de zircônia, esse percentual influencia a temperatura de Curie; um exemplo disso, reportado na literatura indica que a adição de 2% em moles de ZrO₂ no composto BaTiO₃ promove a redução da temperatura de Curie de 120 °C para 108 °C, e a segunda transição passa de 5 °C para 45 °C [34]. Esta verificação experimental deve-se a substituição na posição B da célula unitária do tipo peroviskita (vide Figura 2.1). A teoria ferroelétrica descrita pode ser aplicada ao BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃. O percentual de ZrO₂ também promove mudança de fase de cúbica para romboédrica, conforme descrito na seção 2.2, e também, acima de 15% de ZrO₂ o material apresenta transição de fase difusa e comportamento relaxor [47].

2.5. Defeitos Químicos do BaTiO₃.

Todo cristal tem em sua estrutura imperfeições, mas uma quantidade finita dessas é assimilada antes do aparecimento de segunda fase, e isto é variável conforme o composto. Os defeitos nos sólidos são parte integrante da estrutura e estas contribuem para o aparecimento ou desaparecimento de propriedades. Todo sistema, no equilíbrio termodinâmico, tende para um mínimo de entalpia (ΔH) e um máximo de entropia (ΔS), e isto diminui a energia livre de Gibbs em uma determinada temperatura (T), de acordo com a expressão 22:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \ (22)$$

A notação utilizada nas equações químicas que descrevem as reações de defeitos foram introduzidas nos trabalhos de Frenkel [48], Kröger e Vink [49, 50], entre outros. Para elaborar os modelos de defeitos e concentrações de defeitos no composto ternário BaTiO₃-puro é necessário compreender os dois compostos binários formadores BaO e TiO₂.

Estudos da composição do BaTiO₃-puro revelam a mudança de temperatura das transições de fase com dopantes. Desta forma, torna-se possível projetar dispositivos a a partir do controle da concentração e a distribuição de dopantes. Os modelos de defeitos do BaTiO₃ e dopados continuam sendo objetos de estudos atuais [51 - 60].

Os defeitos químicos que ocorrem em óxidos estequiométricos são o defeito Frenkel e o defeito Schottky, porém em cerâmica é observado maior concentração do segundo defeito. Se o óxido for um composto binário qualquer pode ser modelado pela reação de defeito Schottky completa, entretanto, o BaTiO₃ é um composto ternário e assim utiliza-se além do Schotty completo, o Schottky parcial. A primeira reação é devida a um defeito intrínseco, enquanto a segunda reação pode ser considerada como um defeito extrínseco causado, por exemplo, pela variação na razão de Ba:Ti.

2.5.1. Reação de defeito Schottky Completo.

O defeito Schottky é relativo ao aparecimento de vacâncias em estruturas cristalinas, sendo assim, no caso do BaTiO₃ a expressão 23 representa o defeito Schottky [25].

$$BaTiO_3 = V_{Ba} + V_{Ti} + 3V_O$$
(23)

A condição de eletroneutralidade e a constante de equilíbrio (K_{FS}) são dadas pelas expressões 24 e 25.

$$3 V_{\ddot{O}} = V_{Ba}^{''} + [V_{Ti}^{''''}]$$
(24)
$$K_{FS} = V_{Ba}^{''} V_{Ti}^{''''} V_{\ddot{O}}^{-3}$$
(25)

No caso do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ a expressão 26 representa as quatro vacâncias possíveis.

$$BaZr_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3 = V_{Ba}^{"} + (0.15V_{Zr}^{""} + 0.85V_{Ti}^{""}) + 3V_0^{"} (26)$$

2.5.2. Reação de defeito Schottky Parcial.

O defeito Schottky parcial do BaO, no regime de solubilidade quando o $BaTiO_3$ é rico em Ti, é dado na expressão 27 [25],

$$TiO_2 \overset{BaTiO_3}{} Ti_{Ti}^X + 2O_O^X + V_{Ba}^{''} + V_{\ddot{O}} (27)$$

Acima do limite de solubilidade do TiO_2 a reação de defeito Schottky parcial torna-se reversível, e em seguida, formam-se as fases secundárias BaTi₂O₅ ou Ba₆Ti₁₇O₄₀. Deste modo, a estequiometria de defeitos da fase BaTiO₃ é modificada de acordo com as expressões 28 e 29.

$$BaTi_{2}O_{5}^{BaTiO_{3}}Ba_{Ba}^{X} + 2Ti_{Ti}^{X} + 5O_{0}^{X} + V_{Ba}^{''} + V_{0}^{''} (28)$$
$$Ba_{6}Ti_{17}O_{40}^{BaTiO_{3}}6Ba_{Ba}^{X} + 17Ti_{Ti}^{X} + 40O_{0}^{X} + 11V_{Ba}^{''} + 11V_{0}^{''} (29)$$

Assume-se que a concentração de vacâncias de oxigênio e bário são iguais devido a condição de eletroneutralidade (expressão 30). A constante de equilíbrio é dada pela expressão 31, a_{TiO_2} representa a fração da reação processada.

$$V_{\ddot{O}} = V_{Ba} \quad (30)$$
$$K_{Ti-rico} = V_{Ba} \quad V_{\ddot{O}} \quad a_{TiO_2} \quad (31)$$

Assumindo uma solução ideal, $a_{TiO_2} = x_{TiO_2}$, daí:

$$K_{Ti-rico} = V_{Ba}^{''} \quad V_{O}^{''} \quad (32)$$

O defeito Schottky parcial do TiO_2 , no regime de solubilidade, quando o BaTiO₃ é rico em Ba é dado na expressão 33,

$$BaO^{BaTiO_{3}}Ba_{Ba}^{X} + O_{O}^{X} + V_{Ti}^{''''} + 2V_{O}^{''} (33)$$

Acima do limite de solubilidade do *BaO* a reação de defeito Schottky parcial torna-se reversível, em seguida, forma-se a fase secundária Ba_2TiO_4 . Deste modo, a estequiométria da fase $BaTiO_3$ é modificada de acordo com a expressão 34.

$$Ba_{2}TiO_{4}^{BaTiO_{3}} 2Ba_{Ba}^{X} + Ti_{Ti}^{X} + 4O_{O}^{X} + V_{Ti}^{TTT} + 2V_{O}^{TTT} (34)$$

Assume-se que a concentração de vacâncias de oxigênio e o dobro da concentração de titânio devido a condição de eletroneutralidade (expressão 35). A constante de equilíbrio é dada pela expressão 36, a_{BaO} representa a fração da reação processada.

$$2 V_{O} = V_{Ti}$$
 (35)

$$K_{Ba-rico} = V_{Ti} U_{O}^{-2} a_{BaO}$$
(36)

Assumindo uma solução ideal, $a_{BaO} = x_{BaO}$, daí:

$$K_{Ba-rico} = V_{Ti}^{''''} V_{O}^{'''} (37)$$

2.5.3. Defeitos pontuais do BaTiO₃ como função da Pressão de Oxigênio (PO₂)

As reações de defeitos do BaTiO₃ variam de acordo com a pressão parcial de oxigênio (PO₂) [61]. As reações de defeitos principais consideradas são o defeito Schottky e o defeito eletrônico:

$$null = e' + h, K_i = np (38)$$

A reação de redução é dominante em baixa pressão parcial de PO₂:

Redução: $O_0^X \to V_{\ddot{o}} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e'(39)$

$$K_{Re} = V_{O} n^2 P_{O_2}^{12} (40)$$

Entretanto, existe também a possibilidade da redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺:

$$Ti^{4+} + e' \to Ti^{3+}, \qquad 2TiO_2 \to {}^1_2 O_{2(g)} + Ti_2 O_3 (41);$$

$$Ti_2 O_3 \to 3O_0^X + 2Ti_{Ti} + 3V_{\ddot{o}} + 2V_{Ba} \quad K_{Re} = V_{Ba}^{''} {}^2_2 Ti_{Ti}^{'} {}^2_2 V_{\ddot{o}} {}^3_3 (42) e$$

$$Ba_2 Ti_2 O_5 \leftrightarrow 2Ba_{Ba}^X + 2Ti_{Ti} + 5O_0^X + V_{\ddot{o}} (K_{Re}^{''} = Ti_{Ti}^{'} {}^2_[V_{\ddot{o}}]) (43).$$

Para todas as reações, a condição de eletroneutralidade é:

$$_{i=1}^{N}[positivo]_{i} = \sum_{j=1}^{N}[negativo]_{j} (44)$$

Portanto,

$$2 V_{O} + p = 2 V_{Ba} + 4 V_{Ti} + n + [Ti_{Ti}] (45)$$

Assim, pode-se considerar uma reação de defeitos dominante para cada pressão parcial. Sob baixa pressão parcial de oxigênio e altas temperaturas, dois tipos de reações de redução dominantes podem ser consideradas para o $BaTiO_3$: (1) formação de vacâncias de oxigênio, bário e titânio, além de defeitos eletrônicos, e (2) redução do Ti⁴⁺ para o Ti³⁺, e isso é minimizado pela adição de Zr.

2.6. Processamento de Sinterização.

As principais etapas de processamento pelo método da tecnologia do pó estão descritas no diagrama abaixo [62].



2.17 – Diagrama de processamento de materiais cerâmicos.

As etapas anteriores à sinterização são mencionadas enquanto o processo de sinterização é descrito em detalhes. A força motriz no processo de sinterização é obtida através da redução da energia livre superficial no sistema, e esta por sua vez é obtida com a redução da área superficial das partículas do pó.

O processo de sinterização ocorre quando um material em forma de pó, previamente conformado, é submetido a uma fonte de calor com no mínimo 70% da temperatura de fusão do material em questão. Macroscopicamente, verifica-se o acréscimo da resistência mecânica e da densidade do corpo cerâmico fabricado a partir de partículas finas de pó, entretanto, é necessário salientar que microscopicamente ocorrem processos físico-químicos que promovem o transporte de massa e a formação dos grãos. No processo de sinterização, o tempo é uma variável muito relevante, pois o acréscimo nessa variável permite mais transporte de massa, e com isso, melhor sinterização [63]. Outra variável muito importante é a atmosfera, haja vista que esta contribui para o acréscimo na formação de defeitos no corpo policristalino [63].

Considerando a força motriz adquirida devido às diferenças de raios de curvaturas que existem na superfície de partículas vizinhas em contato são atribuídas as concentrações de vacâncias (C r) e ao gradiente de pressão ($\frac{\partial P}{\partial r}$) o transporte de massa. Desta forma, considerando também a energia livre superficial e a temperatura (T) do processo, pode-se representar através da expressão (46) de *Gibbs-Thompson* a concentração de vacâncias (C(r)) em uma superfície com raio de curvatura r.

$$C r = C_{\infty} \exp \frac{2\gamma\omega}{\mathrm{rkT}}$$
 (46)

onde C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano, γ é a energia superficial, k a constante de Boltzman e ω é o volume de uma vacância. A taxa do transporte de massa é descrito pela primeira lei de *Fick* conforme expressão 47 e 48.

$$J = -D \frac{\partial C(r)}{\partial r} (47)$$
$$J = -\frac{D}{kT} \frac{\partial P}{\partial r} (48)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D o coeficiente de difusão e $\frac{\partial C(r)}{\partial r}$ gradiente de concentração de vacâncias.

São observados durante o processo de sinterização três estágios, cujo primeiro é relativo ao movimento das partículas para aumentar os contatos, e já neste estágio aparecem os pescoços, devido à difusão nas regiões de contato; no segundo, os pescoços aumentam em diâmetro e os poros diminuem e, também, a união de algumas partículas formam os grãos e dentre estes os maiores consomem os menores; no terceiro, os poros diminuem mais, devido à difusão de vacâncias pelos contornos de grãos (vide Figura 2.17) [64].



Figura 2.17 – Estágios da sinterização: inicial, intermediário e final.

Contudo, os principais processos físico-químicos que ocorrem durante o processo de sinterização são descritos na Figura 2.18 e, nesse caso, é visto apenas duas partículas esféricas

unidas através do pescoço. O transporte de massa pode ocorrer: do contorno de grãos pelo volume; do contorno de grãos pelo contorno de grãos; da superfície pela superfície; da superfície pelo volume.



Figura 2.18 - Sinterização de um sistema de duas partículas esféricas com crescimento de pescoço e mecanismos de difusão: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume (adaptado - [63]).

2.7. Correntes de Foucault

2.7.1. Meio Magnético

O meio magnético é o material colocado dentro de uma bobina que pode ser diamagnético ou ferromagnético – o comportamento é resultado da estrutura eletrônica dos átomos. Nesse trabalho foi utilizado grafite como meio magnético e, nesse caso, sabe-se que o material é diamagnético e não apresenta o típico ciclo de histerese apresentado pelos materiais ferromagnéticos. De acordo, com o *Princípio da Exclusão de Pauli* os elétrons no mesmo orbital devem apresentar spins contrários, em um átomo isolado, e isso também é válido para os átomos de uma estrutura cristalina. O spin eletrônico atua como um magneto extremamente pequeno, com os correspondentes polos norte e sul [65].

the second se	and some of the local division of the local
	(3) (3) (3) (3) (4) (3) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4
(a)	(b)

Figura 2.20 – Magnetismo atômico. (a) Diamagnetismo e (b) Magnético [65].

Em um material diamagnético o número de elétrons que tem determinado spin é igual ao número de elétrons que tem o spin oposto, assim, o efeito total é uma estrutura não magnética. Desta forma, em um material que apresenta subníveis internos desemparelhados, os spins eletrônicos não se cancelam (vide Figura 2.19) e, assim, o material apresenta um momento magnético total não nulo [66].

2.7.2. Bobina

Quando uma corrente elétrica instantânea i(t) percorre uma bobina, com relutância (R), um número (N) de espiras e uma espessura (l) (vide Figura 2.20).



Figura 2.21 – Bobina [66]

Sabe-se, de acordo com a lei de Ohm para circuitos magnéticos que o fluxo magnético $\psi(t)$ gerado é representado pela expressão 49 [67].

$$\psi(t) = \frac{fmm}{R} (49)$$

Desta forma, a corrente instantânea gera a força magneto motriz ($f_{mm} = Ni$), e consequentemente, um campo magnético (H=Ni/l). Como foi visto na seção anterior, o meio magnético é diamagnético, e, assim, o circuito magnético tem seção constante S, a indução é responsável pelo aparecimento do fluxo de indução magnética $\psi(t)=BS$ que envolve as N espiras da bobina. Assim, o fluxo médio (φ) por espira é dado pela expressão 50.

$$\varphi = \frac{\psi(t)}{N} (50)$$

Como o material é diamagnético não haverá perdas de energia devido à histerese magnética, e se o indutor for retirado do circuito magnético o fluxo magnético que atravessa cada espira coincidirá com o fluxo médio [68].

2.7.3. Perda de Energia: Material Diamagnético

A variação temporal do campo magnético promove perdas de energia, e a estas se dá o nome de correntes de Foucault. De acordo com a *lei de Faraday*, a variação temporal do fluxo magnético gera um campo elétrico e a atuação do campo elétrico no meio magnético forma circuitos fechados nos quais se induz a força eletromotriz, que é proporcional ao fluxo magnético gerado na bobina. Como os circuitos fechados têm uma dada resistência elétrica, a circulação de corrente elétrica libera calor, por Efeito Joule (vide Figura 2.21).



Figura 2.21 – Correntes de Foucault, em vermelho.

A energia dissipada (W_{cF}) em calor constitui a energia de perda, e esta é proporcional a frequência (f), a Indução Magnética (B) e a uma constante que depende do material (k), conforme expressão 51 [65].

$$W_{cF} = kf^2 B^2 (51)$$

No presente trabalho, a perda por efeito Joule é bastante influenciada pela frequência de 32 KHz utilizada nos experimentos.

2.8. Espectroscopia de impedância

Impedância elétrica em circuitos elétricos, é a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial entre dois pontos do circuito em consideração, dada por $V t = V_m sen(\omega t)$, e o valor eficaz da corrente elétrica resultante, dada por $I t = V_m sen(\omega t + \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre a corrente e a voltagem.

$$Z^* = \frac{V(t)}{i(t)} \, (52)$$

Desta forma, a impedância é a carga resistiva total ao qual um sinal elétrico alternado é submetido ao atravessar o circuito. Assim, tem-se a resistência devido à energia dissipada em forma de calor, Efeito Joule, e também, é considerada a defasagem entre os sinais de entrada e saída. A impedância é representada pelo número complexo conforme a expressão (53).

$$Z^* j\omega = Z' - jZ'' (53)$$

Onde j = -1, $\omega = 2\pi f$, e Z' e Z'' são números reais dependentes da frequência (f) em Hz; são relacionados com o módulo e o ângulo de fase (θ) da impedância de acordo com as expressões 54 e 55 [69].

$$Z^* = \overline{Z^{\prime 2} + Z^{\prime \prime 2}}$$
(54)
$$\tan \theta = -\frac{z^{\prime \prime}}{z^{\prime}}$$
(55)

Na técnica de espectroscopia por impedância obtêm-se um conjunto de medidas de Z* tomadas em um intervalo de frequências (ω), assim, explora-se a dependência entre a frequência variável de um estímulo aplicado e a resposta do sistema (uma corrente alternada). Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser tratados dentro de quatro formalismos complexos [69, 70]:

Impedância,

$$Z^* = Z^* + Z^*$$
 (56)

Admitância,

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y^{\tilde{}} + jY^{\tilde{}} (57)$$

Módulo elétrico,

$$M \ \omega \ = j \omega C_o \, Z^* \, (58)$$

Permissividade complexa,

$$\varepsilon^* \omega = \frac{Y^* \omega}{j\omega C_o} = 1/j\omega C_o Z^*(\omega)$$
 (59)

Onde C_o é a capacitância geométrica da célula de medida com área dos eletrodos A e distância entre os mesmo d.

$$C_o = \frac{\varepsilon_o A}{d} (60)$$

É possível, a partir dos dados de impedância, calcular a permissividade elétrica. Separando a parte real e a imaginária:

$$\varepsilon' = \frac{lz''}{\omega \varepsilon_0 A Z^{*2}} (61)$$
$$\varepsilon'' = \frac{lz'}{\omega \varepsilon_0 A Z^{*2}} (62)$$

Podemos representar os dados de impedância através do modelo *bricklayer* que permite representa os grãos e os contornos de grãos por meio de circuitos equivalentes (vide Figura 2.22).



Figura $2.22 - C_1 e C_2$ são capacitâncias e CPE é o elemento de fase constante no circuito equivalente de Cole-Cole [69].

As relaxações dielétricas de grãos e contorno de grãos de acordo com o modelo de Debye obedecem ao formalismo matemático da expressão 63 [69].

$$Z_{RC}^{*} \ \omega = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^{2}} - i\frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^{2}} = Z' - Z''$$
(63)

O parâmetro $\omega \tau$ é o tempo de relaxação do circuito, e está relacionado com o tempo de resposta do sistema ao estímulo elétrico. Tomando a expressão 63 e representando Z* em função de Z', temos [69]:

$$Z' - \frac{R}{2}^2 + Z''^2 = \frac{R}{2}^2$$
 (64)

A expressão 64 é a equação de uma circunferência de raio R/2 e centro em (R/2,0). Deste modo, os dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular, cujo diâmetro fornece o valor da resistência elétrica R. Neste semicírculo cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo que corresponde à frequência ω_0 , temos [69]:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2}(65)$$

A condição 65 combinada com 63 resulta na relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \ (66)$$

O parâmetro ω_0 é a frequência de relaxação. Os dados experimentais, no entanto, nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias.

Frequentemente o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a Figura 2.23, e o arco fica descentralizado. Neste caso o tempo de relação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$. Quando isto ocorre, a expressão 63 é substituída pela equação de Cole-Cole abaixo.

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC^{\Psi}} (67)$$

Onde o parâmetro ψ assume valores entre 0 e 1, e depende do ângulo de descentralização θ , através da relação:

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} (68)$$

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Quando, ψ =1 tem-se o modelo de Debye. Para valores ψ < 1 passa a ser válido o modelo de Cole-Cole, assim, o circuito apresenta um elemento de fase constante (CPE), conforme Figura 2.22. Deste modo, haverá uma distribuição de valores para τ . O elemento de fase constante recebe esta denominação porque sua impedância, $Z_{CPE} = i\omega C^{-\psi}$, é caracterizado por possuir ângulo de fase (-i)^{ψ} que é constante para qualquer valor de ω .



Figura 2.23 - (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo [69].

Desta forma, o arco correspondente aos contornos de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto o arco referente à contribuição dos grãos é obtido em altas frequências. A lei de Arrhenius, expressão 69, permite calcular a resistividade com os dados obtidos experimentalmente.

$$\rho = \frac{RA}{l} = \rho_0 exp(\frac{-E_a}{K_b T})$$
(69)

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante e Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, ρ_0 é a resistividade quando $T \rightarrow \infty$, l é a espessura da amostra, A é a área da seção transversal e R é a resistência. Desta forma, chega-se a valores de ativação do processo condutivo através do coeficiente angular do diagrama $ln \rho$ em função de 1/T [69].

2.9. Bibliografia

- Haertling G.H., Ferroelectric Ceramics: History and Technology, J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 797–818, 1999.
- Hooksby H.P., Compounds of the Structural Type Calcium Titanate, *Nature*, 155, 484, 1945.
- Randall C.A., Newnham R.E., and Cross L.E., *History of the First Ferroelectric Oxide BaTiO3*, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802 USA.
- 4. Vijatovic M.M., Bobic J.D., Stojanovic B.D., History and Challenges of Barium Titanate: Part I, *Science of Sintering*, 40, 155-165, 2008.
- 5. Vijatovic M.M., Bobic J.D., Stojanovic B.D., History and Challenges of Barium Titanate: Part I, *Science of Sintering*, 40, 235-244, 2008.
- 6. Von Hippel A., Breckenridge R.G., Chesley F.G, and Tisza L., High-dietric-constant Ceramics, *J. Ind. Eng. Chem.*, 38, 1097, 1946.
- Kay H.F., Wellard H.J. and Vousden P., Atomic Positions and Optical Properties of Barium Titanate, *Nature*, vol.163, 1949.
- Jackson W., Reddish W., High Permittivity Crystalline Aggregates, *Nature*, 156, 717, 1945.
- 9. Megaw H.D., Crystal Structure of Barium Titanate, *Nature*, 155, 484, 1945.
- 10. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., Appl. Phyc. Lett. 90, 182901, 2007.
- 11. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A.S., Appl. Phys. Lett. 81, 1285, 2002.
- 12. Zhai J., Yao X., Zhang L., Shen B., Appl. Phys. Lett. 84, 3136, 2004.
- 13. Choi W.S., Jang B.S., Lim D.G., Yi J., Hong B., J. Cryst. Growth 438, 237, 2002.
- 14. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., J. Appl. Phys. 92, 2655, 2002.
- Dixit A., Agrawal D.C, Mohapatra Y.N., Majumder S.B., Katiyar R.S., *Matter. Lett.* 61, 3685, 2002.
- Moura F., Simões A.Z., Stojanovic B.D., Zaghete M.A., Longo E., Varela J.A., J. Alloys Compd. 462, 129, 2008.
- Okino Y., Shizuno H., Kusumi S., Kishi H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol 33, 9B, pg. 5393-5396, part 1, 1994.
- Paes C., Transições de Fases Estruturais do Sistema PZT, Estudados por Espectroscopia no Infravermelho, Dissertação de Mestrado, 2006.

- 19. Pike G.E., Semiconducting polycristalline ceramics, *Mater. Sci. Technol.*, Vol 11, Edward J. Publisher: VCH, Weinheim, Germany, p. 731, 1994.
- 20. Bacelar Jr. W.K., Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.Nb₂O₅, Dissertação de Mestrado, 2000.
- Rase D.E. and Roy R., Phase Equilibrium in system BaO-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38
 [3] 102-13, 1955.
- 22. O'Bryan Jr. M. And Thompson Jr. J., Phase Equilibria in the TiO₂ system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 [12] 522-26, 1974.
- 23. Negas T. et alii., Subsolidus Phase Relations in the BaTiO3-TiO2 System, *J. solid State Chem.*, 9[3] 297-307, 1974.
- 24. Kirby K.W. and Wechsler B.A., Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [8] 1841-7, 1991.
- Lee S., Defect-Phase Equilibrium and Ferroelectric Phase Transition Behavior in Non-Stoichiometric BaTiO₃ Under Various Equilibrium Conditions, A Thesis in Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, 2006.
- Gong W., Chen T., Jin Z., Thermodynamic investigation of Zr0₂-Ba0 system, *Trans.* Nonferrous Met. Soc. China 17, 232-237, 2007.
- Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S., Yu Z., Guo R., and Bhalla A.S., Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃ BaZrO₃ system, *J. Appl. Phys.* 89, 8085, 2001.
- Maiti T., *Metamaterials: novel relaxor and magnetoelectric nanocomposite*, A Thesis in Materials Science and Engineering, 2007.
- Maiti T., Guo R., and Bhalla A.S., Structure-Property Phase Diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ System, J. Am. Ceram. Soc., 91 [6] 1769–1780, 2008.
- 30. Muensita S., and Binhayeeniyi N., Nanopowders of the barium zirconium titanate for applications in electronic devices, 2010.
- 31. Boulus M., et. alii., Solid State Ionics, 176, 1301, 2005.
- 32. Potdar H.S., Deshpande S.B., Date S.K., Mater. Chem. Phys., 58, 12, 1999.
- 33. Simon-Seveytat L., et. alii., Ceram. Int., 33, 35, 2007.
- Jaffe B., Cook Jr. W.R., and Jaffe H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
- Turlier P., BaTiO3 Synthesis and Some of its Properties, *Chime Moderne*, 4[28] 135-6, 1959.

- Trzebiatowski W., J. Wojciechowska J., and J. Damm J., "The Mechanism of the Synthesis of Barium Titanate," *Roczniki Chemii*, 26, 12-33, 1952.
- Bera J., and Rout S.K., On the formation mechanism of BaTiO3-BaZrO3 solid solution through solid-oxide reaction, 2005.
- 38. Miyake S., and Ueda R., On phase transformation of BaTiO₃, 1947.
- Forsbergh Jr., P.W., Domain Structures and Phase Transitions in Barittm Titanate, *Phys. Rew.*, vol. 76, [8], 1949.
- 40. Von Hippel A., Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase transitions of barium titanate, *Reviews of modern physics*, vol. 22, [3], 1950.
- Kitel C., *Introdução a Física do Estado Sólido*, Rio de Janeiro:Guanabara Dois, pag. 572, 1978.
- Ye Z. –G., Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties, and Phase Transitions, *Key Engineering Materials*, vols. 155-156, p. 81 – 122, 1998.
- 43. Guarany C.A., Estudo de transições de fases estruturais no sistema PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância, Tese de doutorado, 2009.
- 44. Fraygola B.M., Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de Transições de Fase de cerâmicas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Dissertação de Mestrado, 2007.
- 45. Uchino K., Ferroelectric devices. New York: Marcel Dekker, pag. 308, 2000.
- Yao Y., Zhou C., Lv D., Wang D., Wu H., Yang Y., and Ren X., Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO₃-xBaSnO₃ system: The role of phase coexisting, *EPL*, 98, p. 27008, 2012.
- Ciomaga C., et. alii., Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O3 ceramics with relaxor properties, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 27, p. 4061 – 4064, 2007.
- 48. Frenkel J., About the flow in solid and fluid body, *Zeitschrift fuer Physik*, 35, 652-669, 1926.
- 49. Kroger F.A. and Vink H.J., Relations Between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 208-223, 1958.
- Kroger F.A. and Vink H.J., Physico-Chemical Properties of Diatomic Crystals in Relation to the Incorporation of Foreign Atoms with Deviating Valency, *Physica XX*, *Amsterdam Conference Semiconductors*, pg. 950-964, 1954.
- 51. Chan Y.H., Sharma R.K., and Smyth D.M., Nonstoichiometry in Undoped Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[7], 372-76, 1985.

- 52. Nowontny J., Rekas M., Electrical Properties and Defect Structure of Barium Metatitanate within the p-Type Regime, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, pg. 173-82, 1989.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.
 I. Introductory Remarks, *Ceramics International*, 20, pg. 213-15, 1994.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. III. Electrical Conductivity, Thermopower and Transport in Single Crystalline BaTiO3, 20, pg. 225-35, 1994.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.IV. Thermopower of Polycrystalline BaTiO3 Within the n-p Transition Range, 20, pg. 237-50, 1994.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.II. Consistency Requirements between Defect Models and Crystal Properties, pg. 217-24, 1994.
- 57. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K., BaTiO_{3-δ}: Defect Structure, Electrical Conductivity, Chemical Diffusivity, Thermoelectric Power, and Oxygen Nonstoichiomety, J. *Electroceramics*, 8, pg. 5-36, 2002.
- Yoo H.I., Song C.R., Defect Structure and Chemical Diffusion in BaTiO_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 135, pg. 619-23, 2000.
- Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K., Surface reaction kinetics in oxygen nonstoichiometry re-equilibration of BaTiO_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 160, pg. 381-87, 2003.
- Tsur Y., and Randall C.A., Point Defect Concentrations in Barium Titanate Revisited, J. Am. Ceram. Soc., 84 [9], pg. 2147-49, 2001.
- 61. Kroger F.A. and Vink H.J., Relations Between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *J. Phys. Chem. Solids*, *5*, 208-223, 1958.
- 62. Milan M.T., et. alli., Metais uma visão objetiva, São Carlos: Suprema, 2004.
- 63. Da Silva A.G.P., Alves Jr. C., Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, *Cerâmica*, vol.44 [289], 1998.
- 64. Shaw N.J., Powder Metall. Int., 21 [3], 16, 1989.
- 65. Guedes M.V., A Corrente Elétrica de Magnetização e a Formação do Circuito Equivalente, *Caderno de Estudos de Máquinas Elétricas*, 4, pag. 3-13, 1992.
- 66. Halliday D., Resnick R., Walker J., *Fundamentos de Física*, v.3, 6 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- 67. Gussow M., *Eletricidade Básica*, 2 ° Ed., Bookman, Porto Alegre, 2009.

- 68. Nussenzveig H.M., Curso de Física Básica, v.3, 2 ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1992.
- 69. Barsoukov E. and Macdonald J.R., *Impedance Spectrocopy Theory, Experiment and Applications* (Willey-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005).
- 70. *Manual de operação do analisador de impedância*, modelo 1260A, fabricado pela Solartron Instruments.

Capítulo 3:
3. Construção de um Forno de Indução Eletromagnética

3.1. Motivação

A construção deste forno de indução eletromagnética foi motivada principalmente pela necessidade de fabricar materiais em temperaturas superiores a 1900 °C sob condições de vácuo. O grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) – IFSC/USP não tinha um forno com essas especificações, e tinha bastante interesse no desenvolvimento desse equipamento, pois permitiria fabricar, por exemplo, cerâmicas transparentes, ou também fabricar materiais ferroelétricos sob baixa pressão parcial de oxigênio em temperaturas maiores do que 1300 °C.

3.2. Correntes de Foucault

De acordo com a seção 2.7.3., o fluxo magnético gera um campo elétrico, e a interação entre esse e o meio magnético forma circuitos fechados de corrente elétrica, devida à força eletromotriz proporcional ao fluxo magnético gerado na bobina. Esses circuitos fechados têm uma determinada resistência elétrica, e a circulação de corrente elétrica libera calor por Efeito Joule.

3.3. Seleção de Materiais e Desenvolvimento do Projeto

A ideia inicial consistia em ligar um gerador de radiofrequência (Gerador de média frequência para aquecimento indutivo - POLITRON I 15KV) (vide Figura 3.1) acoplado a uma bobina de cobre (Figura 3.2), e com isso gerar um campo magnético na bobina. Sabe-se que colocando um material susceptível ao campo magnético dentro da bobina seria gerado calor devido às correntes de Foucault presentes na superfície do material ou meio magnético.



Figura 3.1 – (a) Gerador de aquecimento indutivo POLITRON I 15KV (b) painel do Gerador.



Figura 3.2 - Bobina de cobre acoplada ao Gerador de radiofrequência.

Desta forma, foi preciso selecionar os materiais que seriam utilizados para construir o protótipo do forno de indução eletromagnética. Os critérios adotados foram custo dos materiais e disponibilidade de materiais no grupo CCMC.

Primeiramente, foi selecionado o material que seria utilizado como meio magnético; o material escolhido foi grafite devido à disponibilidade desse material no grupo, e também tínhamos o conhecimento que esse material é susceptível ao campo magnético. Na Figura 3.3a, é apresentada a configuração de uma peça de grafite usinada e acoplada a uma base de alumina. Em 3.3b é vista a parte inferior da peça e o rebaixo na borda que facilita o encaixe na peça de alumina. Em 3.3c é vista a parte superior da peça.



Figura 3.3 – Peça usinada de grafite.

Foi observado que o grafite utilizada como meio magnético perdia a estabilidade química em temperaturas superiores a 300 °C; uma fumaça de coloração negra se expandia a partir do cadinho de grafite em decorrência da reação química que ocorria entre o carbono e o oxigênio da atmosfera, pois os experimentos iniciais foram feitos em atmosfera aberta.

O projeto inicial previa colocar um tubo de alumina dentro da bobina e, posteriormente vedar suas extremidades para fazer vácuo. Deste modo, foi abandonada a ideia do tubo de alumina e foi decidido que a câmara de vácuo seria externa à bobina de cobre facilitando a operação do equipamento e o problema da instabilidade química do grafite desapareceria.

A câmara utilizada no protótipo do forno foi reaproveitada de uma máquina desativada existente no grupo CCMC. Na Figura 3.4a, tem-se a vista lateral da câmara, de aço inoxidável, em perfeitas condições de uso. Em 3.4b e c, tem-se a tampa frontal e anterior, respectivamente. A resistência mecânica do material da câmara é suficiente para suportar a pressão exercida pela atmosfera sobre ela quando estiver sujeita à vácuo.



Figura 3.4 – Câmara cilíndrica de aço inoxidável que contem a bobina de cobre e o cadinho de grafite.

Para selar hermeticamente a câmara foi necessário fabricar dois conectores *feedthrough* que possibilitaram colocar a bobina dentro da câmara sem prejudicar o vácuo (vide Figura 3.5).



Figura 3.5 – *Feedthrough* utilizado para selar hermeticamente a bobina de cobre.

Devido às altas temperaturas atingidas pelo forno de indução eletromagnética (FIE), da ordem de 2000 °C, foi soldado na parte externa da câmara do forno uma tubulação de cobre utilizada em refrigeração (vide Figura 3.6). Esse procedimento foi realizado para permitir a refrigeração externa e impedir que a temperatura externa da câmara atingisse valores superiores a 60 °C. O resfriamento também tem importância para manter a temperatura da janela de quartzo e da entrada superior do termopar, indicadas na Figura 3.7a e b, respectivamente, inferior a 110 °C.



Figura 3.6 – Bobinas de cobre utilizadas na refrigeração externa da câmara do forno.



Figura 3.7 – (a) janela de quartzo para visualização do interior do forno (b) termopar de Tungstênio-Rhenio.

Dentro da câmara do forno foram colocados escudos térmicos feitos de aço (duas meias-luas e uma tampa quadrada de aço inox) para diminuir a quantidade de calor que chega até a superfície da câmara do forno, confinando a maior parcela do calor gerado próximo ao

meio magnético. A Figura 3.8 apresenta a maneira como estão organizados estes constituintes.



Figura 3.8 – Escudos térmicos de aço organizado na parte interna do forno. Na Figura aparece apenas uma das duas meias-luas constituintes, a outra se encontra no fundo do forno [7].

O meio magnético (cadinho de grafite) localizado no centro da bobina e resistências térmicas cilíndricas de alumina envolvendo o grafite são dispostos conforme a Figura 3.9.



Figura 3.9 - A) Bobina de cobre e cadinho de grafite localizado no centro da bobina e B) Grafite envolvido por resistências térmicas de alumina [7].

3.4. Descrição do Forno de Indução Eletromagnética (FIE)

O diagrama de blocos da Figura 3.10 ilustra esquematicamente a configuração do forno de indução desenvolvido durante o período deste trabalho.



Figura 3.10 - Esquema de configuração do forno de indução, mostrando os principais componentes. Neste esquema as setas azuis representam o fluxo de água e as vermelhas o fluxo de corrente induzida [7].

3.5. Princípio de funcionamento

Um Gerador de média frequência POLITRON I 15KV foi usado para aquecimento indutivo. No painel da figura 3.1 pode ser observado o amperímetro, com resolução 2 A, e o voltímetro, com resolução de 10 V. Esse equipamento é um conversor estático de frequência de estado sólido, que utiliza exclusivamente semicondutores de potência de última geração para a conversão de energia. O conversor é alimentado pela tensão alternada da rede elétrica

[2, 7]. A saída de média frequência do equipamento é aplicada a uma bobina de cobre refrigerada à água.

Para ocorrer aquecimento por indução as linhas de campo eletromagnéticas geradas dentro da bobina provocam o aparecimento de um circuito fechado de corrente na peça de grafite colocada dentro da bobina, assim, têm-se as correntes de Foucault e desse modo o grafite aquece e dissipa calor por efeito Joule. A cerâmica foi colocada em cima do grafite, assim, a transmissão de calor por condução e radiação promoveu a sinterização.

3.6. Resultados

3.6.1. Funcionamento do FIE sem amostra

Foram realizados 47 experimentos sem amostra no FIE; aproximadamente 60% desses experimentos foram realizados com controle manual da temperatura. Posteriormente, um controlador de temperatura foi acoplado ao Gerador e ao Termopar. Na Figura 3.11, são apresentadas três curvas com a coordenada temperatura constante em um intervalo que varia de 1h a 3h, assim, o FIE está em conformidade com a necessidade inicial que era ter um forno que permitisse chegar em temperaturas acima de 1800 °C com controle da pressão parcial de oxigênio PO_2 .



Figura 3.11 – (a) patamar de 1600 °C, (b) patamar de 1700 °C e (c) patamar de 1850 °C.

3.6.2. Funcionamento do FIE com amostra

O trabalho inicial do doutorando Alan Rodrigo Marinho Gualberto era fabricar cerâmicas transparentes de Y2O3 dopadas com ZrO2. Sinterização das amostras em laser de CO₂ e em forno elétrico convencional a temperatura de 1600 °C resultaram em cerâmicas translúcidas. Sabe-se que só é possível fabricar cerâmicas transparentes se as amostras são sinterizadas em temperaturas da ordem de 1800 °C em baixa pressão parcial de oxigênio ~10⁻ ⁷ atm. Nesta mesma época, a mestranda Adriane Damasceno Vieira de Souza começou a auxiliar no objetivo de fabricar cerâmicas transparentes, e seu trabalho foi importantíssimo, para melhoria da metodologia, da fabricação do pó; sinterização das amostras e caracterização microestrutural das mesmas. Logo que o FIE ficou pronto começaram as sinterizações e, depois de alguns meses de trabalho, foram obtidas as cerâmicas transparentes. A aluna Adriane Damasceno Vieira de Souza concluiu o mestrado com o título **DESENVOLVIMENTO** DE **METODOLOGIA** PARA FABRICAÇÃO DE **CERÂMICA DE Y₂O₃ TRANSPARENTE.** Deste modo, os resultados apresentados em seguida foram obtidos pelo autor desta tese, que contribui na preparação das amostras e sinterizações, em parceria com a pesquisadora Adriane Damasceno Vieira de Souza.

3.6.2.1. Materiais e Métodos

A ítria (Y_2O_3 , 99,999 %) e a zircônia (ZrO_2 , 99,999 %) na proporção de 97 % em mol de Y_2O_3 e 3 % em mol de ZrO_2 foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo PR2003, de precisão de ± 0,00001g). A mistura e mais bolas de zircônia estabilizada com ítria (0,5 mm) foram colocadas em um recipiente de polietileno, e, neste caso, a massa dos precursores foi de 1:20 da massa de bolas de zircônia. A moagem realizada foi por via úmida, assim, três quartos do volume do recipiente tinha álcool isopropílico (P.A). Esses foram submetidos à moagem em moinho (Marconi, modelo MA500), por 24 horas. Depois, foi realizada a secagem do álcool isopropílico a temperatura de 60 °C, e, em seguida, o pó foi levado a um forno elétrico convencional, com atmosfera aberta, dentro de um cadinho de alumina; a condição de 1000°C por 2 horas foi obedecida para promover a reação no estado sólido.

O pó obtido foi novamente submetido a 24 horas de moagem. Por último, as

partículas foram colocadas em um béquer com álcool isopropílico e submetidas a um ultrassom de ponta por 3 minutos; a suspensão ficou em repouso por 2 horas para permitir a sedimentação dos aglomerados e das partículas com maiores diâmetros. Ao fim desse tempo, o líquido, com pequenas partículas suspensas, era retirado com o auxílio de uma pipeta, e colocado em outro béquer para realizar o último processo de secagem. Após completa remoção do álcool, o pó-precursor foi ainda desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de abertura de 50 µm. As partículas em suspensão foram utilizadas.

O pó foi prensado uniaxialmente, com 50 MPa. O material conformado tinha as dimensões 12 mm de diâmetro por 1 mm de espessura. Posteriormente, foram prensados isostaticamente, com 350 MPa, pelo período de 10 minutos.

As cerâmicas foram sinterizadas no forno de radiofrequência (POLITRON I 15KV) desenvolvido no GCCMC e apresentado no diagrama da seção 3.4. A taxa de aquecimento foi 30 °C/min e as temperaturas dos patamares inseriam-se no intervalo de 1700 °C a 1900 °C. A permanência nos patamares escolhidos foram de 1 e 5 horas. Os experimentos foram realizados em baixa pressão parcial de oxigênio $PO_2 \sim 10^{-7}$ atm.

Um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-7500F permitiu obter a morfologia dos pós-precursores e a microestrutura das cerâmicas. O tamanho médio das partículas foi determinado com o auxílio do software Image – (ProExpress), a partir, de amostras de 280 partículas visualizadas pelas imagens de microscopia eletrônica. Foram utilizadas técnicas de difratometria de raios-X de pó (Difratômetro Ultima IV, Rigaku) usando a radiação K α do Cu. Um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 foi utilizado para obter a transmissão óptica em linha, entre 200 nm e 1100 nm do espectro eletromagnético. As amostras resultantes de 0,55 mm de espessura foram polidas antes das medidas de transmissão óptica.

3.6.2.2. Resultados

As partículas submetidas a 24 horas de moagem, posteriormente calcinadas a temperatura de 1000 °C por 2 horas e separadas por sedimentação, conforme descrito na metodologia apresentaram tamanho médio de partículas de aproximadamente 70 nm, e, nesse caso, como pode ser visto na Figura 3.12^{a} , a distribuição do tamanho de partículas foi desde 20 até 300 nm. Porém, na Figura 3.12b é apresentado o histograma de uma amostra do pó de Y_2O_3 submetida a um segundo ciclo de moagem, de 24 horas, antes do processo de

sedimentação. Assim, o tamanho médio de partículas decresceu para 55 nm, enquanto a distribuição variou entre 15 e 150 nm.



Figura 3.12 – (a) Distribuição do tamanho médio das partículas após 24 horas de moagem, calcinada e separadas por sedimentação (b) Distribuição do tamanho médio das partículas moídas por 24 h após a calcinação e separadas por sedimentação (c) e (d) morfologia das partículas (adaptado - [7]).

Na Figura 3.12 c e d, são ilustradas as imagens das partículas correspondentes, respectivamente, a Figura 3.12 a e b, e pode-se inferir que as partículas formam aglomerados com relação às dimensões espaciais. O transporte de massa durante o processo de sinterização é facilitado, com isso o resultado são cerâmicas com maior densidade relativa. Além disso, partículas equiaxiais geralmente promovem uma retração linear isotrópica durante a sinterização. Porém, é interessante ressaltar que o método de mistura de óxidos forma agregados e, a utilização de moinho de bolas para efetuar a moagem limita o tamanho médio das partículas a aproximadamente 500 nm. Desta forma, pode-se considerar que a separação das partículas por sedimentação beneficiou a obtenção de partículas com dimensões abaixo de 500 nm.

Entretanto, para obtenção de cerâmicas transparentes a distribuição no tamanho médio das partículas deve ser relativamente estreita. Em contrapartida, uma distribuição larga no tamanho das partículas favorece um mecanismo de crescimento de grãos conhecido por

Ostwald-ripening [4] - os grãos grandes crescem mais rápido que os menores ao seu redor, consumindo esses últimos no processo, sem haver densificação efetiva do corpo cerâmico. Além disso, esse mecanismo aumenta as distâncias entre os grãos remanescentes o que dificulta a evolução do processo de sinterização. Desta forma, a cerâmica obtida será não homogênea, o que acarretará em espalhamento da luz e comprometimento da qualidade óptica.

Na Figura 3.13 é apresentado, primeiramente, de baixo para cima, o difratograma do pó de Y₂O₃ com 3 % em moles de ZrO₂, calcinados a 1000 °C por 2 horas. Observa-se que, além dos picos referente ao Y₂O₃, pode ser visto em torno de 28° um pico de difração referente à fase monoclínica do ZrO₂ (JCPDS 37-1484). Após a sinterização, o pico correspondente ao ZrO₂ desapareceu; as cerâmicas obtidas apresentaram picos de difração coincidentes com a fase cúbica da Y₂O₃ (JCPDS 41-1105). O ZrO₂ aparentemente dissolveuse em Y₂O₃ em temperaturas próximas a 1800 °C. Esse resultado está de acordo com o diagrama de fases do sistema Y₂O₃ - ZrO₂ proposto por Duwez [5]. Entretanto, para os difratogramas das cerâmicas 1 e 2, apresentados na Figura 3.13, foi observado que ocorreu deslocamento dos picos de difração para maiores valores de θ . Isso acontece porque a temperatura de sinterização muito alta favorecendo a difusão dos átomos de zircônio na rede cristalina da Y₂O₃. Uma vez que o raio atômico do zircônio (r= 0.80 Å) é menor que o raio atômico do ítrio (r = 0.93 Å), a substituição dos átomos de ítrio por zircônio na rede cristalina acarreta na diminuição dos parâmetros de rede.



Figura 3.13 - Difratogramas de raios X do pó calcinado a 1000 °C por 2 horas e das cerâmicas sinterizadas em forno de indução eletromagnética por 1 hora (cerâmica 1) e 5 horas (cerâmica 2) em ~1800 °C [7].

Na Figura 3.14 é apresentado o espectro de transmissão em linha, desde 200 a 1100 nm, das cerâmicas sinterizadas em ~ 1800 °C/1h (Figura 3.14 c) e ~1800 °C/5h (Figura 3.14 b). As curvas foram corrigidas com relação ao monocristal de Y_2O_3 (Figura 3.14 a), que apresenta transmissão teórica máxima de 81 % na região do visível e infravermelho próximo [1]. De acordo com a equação de Rayleigh a intensidade de espalhamento da luz é decrescida com o aumento do comprimento de onda e, assim, as curvas obtidas experimentalmente aumentam a transmissão em linha com o aumento do comprimento de onda. As imagens das respectivas cerâmicas e do monocristal são mostradas ao lado. Porém, foi observado que a cerâmica feita em 5 horas de patamar apresentou uma maior transmitância em relação à cerâmica feita em 1 hora, mas ambas apresentaram transmissão bem distante daquela obtida pelo monocristal.



Figura 3.14 - Curvas de transmissão em linha (a) fibra monocristalina (b) ~1800 °C/5 horas (c) ~1800 °C/1 h [7].

Conforme o difratograma de Raios X da Figura 3.13 não foi observada formação de segunda fase cristalina nas amostras. Desta forma, o espalhamento e a absorção que causam a baixa transmissão óptica não são devida a outra fase. Em contrapartida, as imagens da superfície de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura demonstram muitos poros presentes na cerâmica da Figura 3.15a. Por outro lado, são observados menos poros na cerâmica da Figura 3.15b. A presença de poros promove o espalhamento da luz e a absorção em ambas às amostras, entretanto, o espalhamento é menor na cerâmica submetida a mais tempo de sinterização, e isso é devido à menor quantidade e tamanho dos poros. As técnicas de caracterização utilizadas não revelaram a presença de outros centros espalhadores de luz.



Figura 3.15 - Microestruturas das cerâmicas de ítria sinterizadas em ~1800 °C sob baixa pressão parcial de oxigênio 10⁻⁷ atm e patamar de sinterização de: (a) (b) 1 hora e (c) (d) 5 horas.

A sinterização realizada em patamares longos e em temperatura elevadas são favoráveis para que ocorra completa eliminação dos poros, assim, as cerâmicas transparentes de Y_2O_3 são obtidas em tempos de sinterização entre 15 e 25 horas, e temperaturas entre 1800 e 2200 °C [6]. Na Figura 3.16 são apresentados os espectros de transmissão óptica das cerâmicas feitas em patamares de 5 horas, e em temperaturas de ~1800 °C e ~1900 °C. Foram obtidas transmissões em torno de 35 % e 63% em 800 nm, respectivamente.



Figura 3.16 - Curvas de transmissão em linha das cerâmicas de ítria sinterizadas em ~1800 °C e ~1900 °C durante 5 horas de patamar, comparadas com a transmissão da fibra monocristalina.

Nas Figuras 3.17a e 3.17b são apresentadas as imagens das superfícies das cerâmicas, polidas e atacadas termicamente a 1600 °C por 3h. Na Figura 3.17a foi observada uma microestrutura com tamanho de grão homogêneo, sem crescimento exagerado. Por outro lado, a Figura 3.17b apresenta uma microestrutura similar àquela de um material que foi submetido à sinterização por fase líquida. Assim, a cerâmica com microestrutura a apresenta poucos poros, enquanto na microestrutura b a quantidade de poros é reduzida em relação à microestrutura a. Desta forma, podemos destacar que o aumento da temperatura de sinterização de ~1800 °C para ~ 1900 °C promoveu o aumento da densidade, e com isso, a cerâmica apresentou maior transmissão óptica. O acréscimo da temperatura promoveu fusão na região de contorno de grão, isso facilitou o transporte de massa e, como consequência, aumentou a densidade das amostras. Nas Figuras 3.17c e 3.17d são apresentadas as imagens das superfícies de fratura, embora haja ocorrido maior densificação na amostra feita a ~1900 °C, pode ser observado centros espalhadores que prejudicam sua qualidade óptica. Avaliando a imagem 3.17b, observa-se que em algumas regiões aparecem estruturas mais claras, oriundas da formação de fase líquida. Essas estruturas contribuem para heterogeneidade da cerâmica, o que causa espalhamento e diminui a transmitância da amostra.



Figura 3.17 - Micrografias nas superfícies das cerâmicas sinterizadas em: (a) ~1800 °C por 5 horas, (b) ~1900 °C por 5 horas. Micrografia da superfície de fratura das cerâmicas sinterizadas em : (c) ~1800 °C por 5 horas e (d) ~1900 °C por 5 horas

3.6.2.3. Conclusão

Pode ser concluído que o forno atingiu o objetivo esperado e as cerâmicas transparentes de Y_2O_3 com 3% em moles de Zr foram fabricadas através de sinterização sem uso de pressão à quente, em um forno de indução eletromagnética (FIE) desenvolvido como

parte dessa Tese. A densificação dos corpos cerâmicos mostrou-se fortemente dependente da temperatura e do tempo de sinterização. Desta forma, o acréscimo do tempo de sinterização permitiu aumentar a transmissão óptica da cerâmica em 10 %, enquanto o aumento da temperatura melhorou a transmissão em 30%. O aumento da temperatura para ~1900 °C promoveu pequena fusão dos contornos de grãos, o que facilitou o transporte de material, favorecendo maior densificação e maior transmissão em linha da cerâmica. Contudo, a sinterização no forno de indução eletromagnética permitiu obter cerâmicas com até 60 % de transmissão em linha na região de 800 nm, com patamar de tempo cerca de cinco vezes menor do que na literatura.

3.7. Referências

- Serivalsatit K., Kokwoz B., Yazgan-Kokwoz B., Kennedy B., Ballato J., J. Am. Ceram. Soc., 93, 5, 1320, 2010.
- MANUAL técnico de instalação e operação: equipamento de média freqüência modelo POLITRON 115kW-ES. São Paulo: POLITRON, 2007.
- Mouzon J., Disponível em: < http://pure.ltu.se/portal/files/216665/LTU-LIC-0529-SE.pdf>. Acesso em 12/09/2011
- Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- 5. Duwez P., Brown F.H., Odell F., J. Electrochem. Soc., 98, 9, 1951.
- 6. Ikegami T., Li J.G., Mori T., Moriyoshi Y., J. Am. Ceram. Soc. 85, 7, 17, 2002.
- Souza A.D.V., Desenvolvimento de metodologias para fabricação de ítria transparente, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2012.

Capítulo 4:

- 4. Metodologia e Resultados do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃
- 4.1. Materiais e Métodos
- 4.1.1. Reagentes.

Para realização deste trabalho foram utilizados os reagentes ilustrados na Tabela 01. Tabela 01 – Reagentes utilizados para preparação do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Carbonato de Bário	BaCO ₃	Alfa Aeser	99,8 %
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	Alfa	99+%
Óxido de Titânio	TiO ₂	Alfa Aeser	99,9%

4.1.2. Produção dos pós-cerâmicos.

Foi feito o cálculo estequiométrico para a obtenção do composto $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ e a massa de cada composto apresentado na Tabela 1 foi medida em uma balança analítica (Mettler- PR2003) para, posteriormente, ser misturada, conforme a proporção estequiométrica calculada.

A mistura e mais bolas de zircônia estabilizada com ítria (500 µm) foram colocadas em um recipiente de polietileno, e, neste caso, a massa dos precursores foi de um vinte avos da massa de bolas de zircônia. A moagem realizada foi por via úmida, assim, três quartos do volume do recipiente tinha álcool isopropílico (P.A).

Esses foram submetidos à moagem em moinho (Marconi, modelo MA500), por 72 horas. Depois, foi realizada a secagem do álcool isopropílico a temperatura de 60 °C, e, em seguida, o pó foi levado a um forno elétrico convencional, com atmosfera aberta, dentro de um cadinho de alumina; a condição de 1200°C por 2 horas foi obedecida para promover a reação do estado sólido.

O pó obtido foi novamente submetido a 72 horas de moagem. Realizou-se um tratamento térmico a 900°C por 1,5 horas para a remoção de contaminações orgânicas oriundas da moagem. E, por último, as partículas foram colocadas em um béquer com álcool isopropílico e submetidas a um ultrassom de ponta por 3 minutos; a suspensão ficou em repouso por 2 horas para permitir a sedimentação dos aglomerados e das partículas com maiores diâmetros. Ao fim desse tempo, o líquido, com pequenas partículas suspensas, era retirado com o auxílio de uma pipeta e colocado em outro béquer para realizar o último processo de secagem.

4.1.3. Caracterização do Pó de BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃.

O $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ foi caracterizado por difratometria de raios X, com o objetivo de analisar a fase cristalina após a calcinação.

4.1.4. Conformação das Amostras.

A compactação do BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ foi realizada em duas etapas:

Na primeira, os pós foram prensados uniaxialmente (100 Kgf/cm²) em um molde de 6 mm de diâmetro;

Na segunda, o material prensado uniaxialmente foi colocado em um dispositivo de látex, submetido a vácuo; o conjunto foi colocado em uma câmara de pressão com fluido incompressível e, em seguida, foi prensado isostaticamente por 7 minutos (350 MPa). A densidade a verde determinada utilizando o método geométrico foi de aproximadamente 58%.

4.1.5. Condições para Sinterização.

As amostras foram sinterizadas em diferentes condições:

1 – Em forno elétrico convencional (FEC), amostras nas temperaturas de 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C em patamar de 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min;

2 - Em forno de indução eletromagnética (FIE), amostras nas temperaturas de 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C em patamar de 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min;

3 - Em forno elétrico convencional (FEC), amostras na temperatura de 1350 °C com patamares de 1 e 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min;

4 - Em forno de indução eletromagnética (FIE), amostras na temperatura de 1350 °C com patamares de 1 e 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2. Métodos de Fabricação

4.2.1. Sinterização em Forno de Indução Eletromagnética (FIE).

As amostras foram sinterizadas no FIE, desenvolvido nesse trabalho, e, nesse caso, foram colocadas em uma base de grafite (meio magnético) que fica dentro de uma bobina refrigerada a água; a bobina é percorrida por corrente alternada. A tensão alternada origina um fluxo magnético através da bobina e, assim, são geradas as correntes de Foucault no grafite; esse dissipa calor pelo efeito Joule. A amostra colocada no centro do grafite utiliza o calor dissipado para o processo de sinterização.

4.2.2. Sinterização em Forno de Elétrico Convencional (FEC).

As amostras sinterizadas no FEC foram colocadas em uma base de platina para impedir que reagissem com a base do forno. O forno é aquecido por meio de resistências que são aquecidas devido à passagem de corrente elétrica. A atmosfera é o ar atmosférico.

4.3. Métodos de Caracterização

4.3.1. Difração de raios X

Os raios X difratados por um cristal ou policristal fornece informações a respeito da microestrutura do material, e cada plano cristalográfico *hkl* se comporta como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. Na Figura 4.1, temse uma representação esquemática de um feixe de raios X sendo difratado por um monocristal e por um policristal [1].



Figura 4.1 – Feixe de raios X difratados [1].

Sabe-se que ocorrem interferências entre os feixes difratados e apenas a interferência construtiva contribuirá para os picos no padrão de difração de raios X. Desta forma, a interferência construtiva ocorrerá se a diferença de caminho óptico percorrido pelos raios X em um plano cristalográfico em relação a outro imediatamente abaixo, for igual a um número inteiro *n* de comprimento de onda λ (vide Figura 4.2).



Figura 4.2 – Feixe de raios X difratados por planos distintos [1].

Desta forma, o caminho TQ é igual a QS e, consequentemente, é igual a *dsen* θ . Logo, o caminho TQS será igual a *2dsen* θ e, como TQS deve ser igual a *n* λ , a lei apresentada na expressão 70 é conhecida por lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta$$
 (70)

onde d_{hkl} é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência do feixe.

O difratograma do pó foi obtido no modo contínuo, com varredura angular 2 θ entre 20°-80° e passo de 0.02°/min em um Difratômetro Ultima IV, usando a radiação K α do Cu. As fases cristalinas presentes foram indexadas utilizando a ficha 36-0019 do banco de dados JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards, Swarthmore) para o titanato de bário.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio usado foi do modelo Inspect F-50 (FEI, Nederland). Esta técnica utiliza uma fonte de elétrons conhecida por Field Emission Gun (FEG). O interior do microscópio é mantido em vácuo da ordem de 10⁻⁵ Torr.

Ocorrem várias interações entre o feixe eletrônico e a amostra, cada uma sendo portadora de informações específicas. O microscópio eletrônico de varredura é equipado com um detector para cada tipo de sinal. A preparação das amostras para produção de imagens no MEV envolveu o polimento com lixa d'agua 1.200 e posterior ataque térmico em temperatura 10% inferior a temperatura de sinterização durante 24 minutos em atmosfera aberta.

4.3.3. Método de determinação da densidade aparente segundo o Príncipio de Arquimedes

A lei de Arquimedes diz que o volume deslocado de um líquido é igual ao volume submerso de um sólido. Neste trabalho foi utilizada água destilada.

Desta forma, os seguintes procedimentos foram realizados:

- Medida da massa seca: A amostra foi colocada em estufa a 100° C por 30 minutos e posteriormente sua massa foi medida em uma balança analítica;
- 2- Medida da massa imersa: A amostra foi deixada por meia hora em água a 100° C e posteriormente sua massa foi medida.

A densidade relativa foi obtida a partir da expressão 71:

$$\rho_c = \frac{M_s}{M_s - M_u} (\rho_{H_2 O}) \tag{71}$$

onde ρ_c é a densidade do corpo, M_s é a massa seca, M_u é a massa úmida e ρ_{H_2O} é a densidade da água destilda.

4.3.4. Dilatometria

A técnica de dilatometria baseia-se em medidas das mudanças que ocorrem nas dimensões das amostras durante o tratamento térmico. As análises de dilatometria foram realizadas com a intenção de determinar a melhor temperatura de sinterização. Utilizou-se um dilatômetro horizontal, modelo NETZCH 402E com interface computacional, com razão de aquecimento 2 °C/min em atmosfera ambiente.

4.3.5. Análise termogravimétrica

A técnica empregada neste trabalho foi de análise termogravimétrica (TG). Utilizouse uma balança modelo NETZCH-STA-409 CELL com interface computacional. A massa foi medida em função da temperatura, tal registro permite elaborar conclusões a respeito da estabilidade térmica da amostra, tal procedimento foi importante para a identificação da temperatura de tratamento térmico dos precursores visando a formação da fase perovskita do $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$. O Método de BET é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para a técnica de análise e medição de área superficial específica de um material.

4.3.7. Medidas Elétricas

Foi utilizada uma tensão alternada do tipo senoidal para medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. O espectro de Impedância formado pela parte real e imaginária da impedância é construído com a variação da frequência [2, 3]. Utilizou-se um analisador de impedância, modelo 1260A, fabricado pela *Solartron Instruments*.

4.4. Resultados

4.4.1. Caracterização do pó.

A amostra do pó de BaTiO₃ com 15 % em mol de zircônia foi obtida a partir dos pósprecursores de $BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2$ submetidos à calcinação na temperatura de 1200 °C por 2 horas, e posteriormente foi indexada pela ficha cristalográfica *JCPDS: 81- 2200*, onde identifica-se a fase do tipo peroviskita (vide Figura 4.3).



Figura 4.3 – Difratograma de raios X obtido para o pó de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ calcinado a 1200 °C por 2 horas.

O difratograma apresentado na Figura 4.4 foi indexado pela ficha cristalográfica *JCPDS: 81- 2200*, onde se identifica a fase do tipo peroviskita. As amostras fabricadas no FIE apresentaram a fase desejada.



Figura 4.4 – (a) Difratograma de raios X obtido para o pó Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ calcinado a 1200 °C por 2 horas, (b) Difratograma de raios X obtido para a cerâmica Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizada a 1350 °C por 2 horas em FIE .

A obtenção da fase para o sistema pesquisado nesse estudo é bastante difundido na literatura, e isso facilita a reprodutibilidade desse processo. Na Figura 4.4, observa-se que a partir da relação entre a pressão no equilíbrio e a pressão inicial do sistema (P/P_o) versus a relação entre volume total do gás e pressões (P/V.(Po – P) que a área superficial é de 9,0554 m^2/g para as amostra do pó de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃. Desta forma, o tamanho médio das partículas está em torno de 110 nm.



Figura 4.5 – Área superficial das partículas obtido pelo Método BET.

O pó utilizado nesse trabalho foi submetido à primeira etapa de moagem e logo em seguida submetido à calcinação – onde se adotou de acordo com trabalhos anteriores realizados no grupo CCMC, a temperatura de 1200 °C para promover a reação do estado sólido e formação da fase cristalina do composto Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ [4]. Já que a fase foi obtida de acordo com a literatura, não foi realizada análise termogravimétrica para essa etapa, uma vez que os dados da literatura são vastos [4-5]. Porém o pó foi submetido a um segundo ciclo de moagem para reduzir o diâmetro médio das partículas, e após essa etapa foi realizada uma análise termogravimétrica (vide Figura 4.5). Observa-se que houve perda de massa de aproximadamente 1% para o intervalo de temperatura medido, que possivelmente é devida à saída de polietileno do recipiente utilizado durante a moagem. A partir disso, foi incluída no processo uma segunda etapa de calcinação à temperatura de 900 °C/20 h, para certificar a ausência de matéria indesejada.



Figura 4.6 – Análise termogravimétrica da amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃.

4.4.2. Densificação das amostras.

Na Figura 4.6 a e b apresenta-se, respectivamente, a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) e a taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura para a amostra de Ba($Ti_{0,85}Zr_{0,15}$)O₃. Sabe-se que o conteúdo de 15% em mol de zircônia promove o decréscimo na temperatura de densificação se comparado com o BaTiO₃-puro. Assim, foi observado que a temperatura de inicio de sinterização (T_{is}) é 1100 °C e a temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) é 1277 °C. Foi realizado um estudo inicial com as amostras sinterizadas em quatro temperaturas distintas (1250 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C), sendo as duas primeiras temperatura selecionada foi de 6% maior e a quarta temperatura 10% maior. O ensaio realizado é dinâmico e considera a taxa de retração linear em relação à temperatura, mas as sinterizações realizadas nas amostras obedecem a patamares, indicando que a taxa de retração linear deve obedecer à temperatura e ao tempo.



Figura 4.7 – Gráficos da retração linear em função da temperatura para amostras $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$. Taxa de aquecimento 10 °C/min em atmosfera de ar sintético.

Com a intenção de verificar a melhor temperatura de densificação das amostras sinterizadas para um patamar fixo de 2h, as amostras de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ foram sinterizadas em um forno elétrico convencional (FEC) em atmosfera aberta, e em um forno de indução eletromagnética (FIE) sob baixa pressão parcial de oxigênio PO₂ ~ 10⁻⁷ atm. O patamar foi mantido fixo por duas horas nas quatro temperaturas distintas, descritas anteriormente. Logo depois, as densidades foram medidas pelo príncipio de Arquimedes (vide Tabela 2).

Conforme a seção 4.1.4, as amostras de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ produzidas nesse trabalho, primeiramente, foram conformadas em um molde de aço e, em seguida colocadas em um recipiente de látex e submetidas a prensagem isostática. Após essas duas etapas apresentaram densidade a verde, determinada pelo método geométrico, de 57,60% em relação à densidade teórica do titanato de bário BaTiO₂ (6,02 g/cm³) que foi adotado com padrão mesmo levando em consideração que a densidade teórica foi alterada devido a adição de ZrO₂. As amostras mostraram melhores resultados de densificação, cerca de 5%, após o segundo processo de calcinação.

Temperatura de	Densidade	Densidade	Densidade	Densidade
sinterização (°C)	FIE (g/cm ³)	FEC	relativa	relativa
		(g/cm ³)	FIE (%)	FEC (%)
1250	5,37±0,01	5,91±0,01	89,20	98,18
1300	5,41±0,01	5,85±0,01	89,87	97,10
1350	5,60 ±0,01	5,92 ±0,01	92,86	98,34
1400	5,26±0,01	5,72±0,01	87,20	94,85

Tabela 02 – Densidade pelo principio de Arquimedes.

Observa-se que as maiores densidades foram obtidas para as amostras fabricadas a temperatura de 1350 °C em ambos os fornos, sendo que as amostras fabricadas no FEC apresentaram maior densidade. Portanto, baseando-se na densidade das amostras previamente sinterizadas tem-se que a temperatura de sinterização que promove maior densificação para o composto Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ fabricado nesse trabalho é 73 °C superior àquela prevista pela análise de dilatometria que previa 1277 °C.

4.4.3. Caracterização Microestrutural.

Para a verificação da influência da temperatura de sinterização na morfologia das cerâmicas, as amostras sinterizadas foram: lixadas, polidas e atacadas termicamente (vide tabela 3). Posteriormente, foram analisadas por MEV (vide Figura 4.7).

Temperatura de	Temperatura do ataque
sinterização (°C)	térmico (°C)
1250	1125
1300	1170
1350	1215
1400	1260

Tabela 03 – Temperatura de sinterização e a temperatura de ataque térmico para revelação de grãos.

Observa-se na Figura 4.8a que provavelmente o ataque térmico não foi suficiente para revelar os contornos de grãos e, nesse caso, não foi possível contar os grãos com o uso do programa Image Pro. A contagem dos grãos em todas as amostras foi realizada com a utilização do programa Image Pro. Na Figura 4.8b, verifica-se que o tamanho médio de grãos é de aproximadamente ($6,19 \pm 2,07$) µm. Na Figura 4.9, o tamanho médio de grãos é de aproximadamente ($7,28 \pm 2,27$) µm, e por último, na Figura 4.10, o tamanho médio de grãos é aproximadamente ($28,79 \pm 7,23$) µm. Os grãos tem formato arredondado, e observa-se que o tamanho médio dos grãos aumenta com o acrescimo da temperatura, tal fato ocorre devido ao maior transporte de massa durante a etapa de sinterização, promovida pelo aumento na temperatura.



(a)







 $\label{eq:Figura 4.8-MEV} \begin{array}{l} \textbf{Figura 4.8-MEV} \ de \ amostras \ de \ Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3 \ fabricadas \ em \ forno \ elétrico \ convencional \ (a) \ 1250^{\circ} \ C/2 \ h \ (b) \ 1300^{\circ} \ C/2 \ h \ e \ suas \ respectivas \ contagens. \end{array}$



Figura 4.9 - MEV de amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada em forno elétrico convencional no patamar de 1350° C/2 h e sua respectiva contagem.


Figura 4.10 - MEV de amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada em forno elétrico convencional no patamar de 1400° C/2 h e sua respectiva contagem.

De acordo com a tabela 2, a amostra que apresentou maior densidade relativa foi sinterizada a 1350 °C. Deste modo, mais duas amostras de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizadas a 1350 °C foram investigadas, a primeira foi fabricada em patamar de uma hora, e a segunda em patamar de três horas. Na Figura 4.11, o tamanho médio de grãos da amostra é de aproximadamente (4,36 ± 2,04) µm, enquanto que na Figura 4.12, o tamanho médio de grãos da amostra é de amostra é de aproximadamente (7,57 ± 2,23) µm. Para uma temperatura fixa de 1350 °C o tamanho do grão ficou aproximadamente dentro do erro experimental.



 $\label{eq:Figura 4.11 - MEV de amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3 \ sinterizadas \ em \ forno \ el \ {\it \acute{e}trico} \ convencional \ a \ 1350^{o} \ C/1 \ h \ e \ sua \ respectiva \ contagem.}$





Figura 4.12 - MEV de amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizadas em forno elétrico convencional à 1350° C/3 h e sua respectiva contagem.

A composição das amostras foi investigada por EDS (*energy dispersive x-ray*) e os resultados estão ilustrados na Figura 4.13. Foram selecionadas duas regiões para a análise de composição conforme indicado na Figura 4.13 a, e este procedimento pode ser explicado pela Figura 4.13 b que indica uma possível segunda fase na imagem feita por *back scattering*. Vê-se a região 2 mais escura que a 1, e isto é elucidado pelas Figuras 4.14 a e b, pois fica evidente que a composição química das duas regiões são distintas. Na Tabela 3, apresentam-se as respectivas quantificações das regiões 1 e 2; na primeira região verifica-se a razão 1:1 Ba/Ti com aproximadamente 15% de Zr e três oxigênios, enquanto na segunda região verifica-se a razão 1:3 Ba/Ti e sete oxigênios. Com base nos diagramas de fases da seção 2.2, pode-se inferir que se tem o composto BaTiO₃ com 15% em mol de zircônia no sítio do Ti, formando assim o composto Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃; porém, a região 2 indica uma possível formação de um composto com 1 Ba, 3 Ti, e sete O, além de uma fração de zircônia. O composto formado se parece muito com o composto apresentado no lado rico em Ti do diagrama de fase da Figura 2.6, mas deve-se considerar que a fração de zircônia o diferencia em relação ao BaTi₃O₇.



Figura 4.13 – (a) Duas regiões selecionadas para a análise de composição química da cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizada em FEC (b) *back scattering*.



(a)



(b)

Figura 4.14 - Resultados de composição química da cerâmica Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizada em FEC (a) área 1 (b) área 2.

Elementos	Área 1	Área 2
O <i>k</i>	57,36 ± 0,02	$63,28 \pm 0,02$
Ba M	$19,58 \pm 0,02$	$9,43 \pm 0,02$
Zr L	$3,26 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,02$
Ti k	$19,8 \pm 0,02$	25,67 ± 0,02

Tabela 04 – Quantificação de resultados dos elementos em função da % Atômica.

As amostras sinterizadas no forno de indução eletromagnética (FIE) apresentaram um tamanho médio de grãos menor do que as amostras sinterizadas em forno convencional com atmosfera aberta. A baixa pressão parcial de oxigênio, $PO_2 \sim 10^{-7}$ atm, inibiu o crescimento dos grãos, e as amostras sinterizadas com patamares de 1h e 2h apresentaram diâmetro médio de (228 nm ± 71) nm e (248 ± 103) nm, respectivamente (vide Figura 4.15 e 4.16).



Figura 4.15 - MEV de amostra de $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ sinterizada em forno de indução eletromagnética à 1350° C/1 h e sua respectiva contagem.



Figura 4.16 - MEV de amostra de Ba $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em forno de indução eletromagnética à 1350° C/2 h e sua respectiva contagem.

Na Figura 4.17 foram selecionadas seis regiões para a análise de composição. As regiões 1, 2, 3, 5 e 6 tem a mesma composição, mas a região 4 apresenta composição distinta das demais. Na região 4, a quantidade de bário é cerca de 2,5 vezes menor que a quantidade de titânio o que indica semelhança com o composto $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ apresentado no diagrama de fase da Figura 2.9. Porém, deve-se ressaltar que composto estudado nessa tese tem a contribuição dos 15% de zircônia. As composições das seis regiões são apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19. Na Tabela 5, apresentam-se as respectivas quantificações das seis regiões estudadas. Nas regiões 1, 2, 3, 5 e 6 o composto formado apresenta aproximadamente uma relação 1:1 entre Ba e 0,85Ti + 0,15Zr e, uma relação 1:3 desses elementos em relação ao oxigênio. Na região 4, vê-se uma relação 6:17:40 entre Ba, 0,85Ti + 0,15Zr e oxigênio.



Figura 4.17 - Seis regiões selecionadas para a análise de composição química da cerâmica de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FIE.



Figura 4.18 - Resultados de composição química da cerâmica Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizada em FIE (a) área 1 (b) área 2 e (c) área 3.



Figura 4.19 - Resultados de composição química da cerâmica $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ sinterizada em FIE (a) área 4 (b) área 5 e (c) área 6.

Elementos	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6
O k	59,36 ± 0,02	59,57 ± 0,02	$59,72 \pm 0,02$	$65,82 \pm 0,02$	59,22 ± 0,02	59,65 ± 0,02
Ba M	$19,09 \pm 0,02$	20,41 ± 0,02	$19,47 \pm 0,02$	9,88 ± 0,02	19,34 ± 0,02	19,35 ± 0,02
Zr L	2,8 ± 0,02	$2,89 \pm 0,02$	$2,84 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$	2,89 ± 0,02	$2,71 \pm 0,02$
Ti k	$18,75 \pm 0,02$	17,13 ± 0,02	$17,97 \pm 0,02$	$23,19 \pm 0,02$	$18,55 \pm 0,02$	$18,30 \pm 0,02$

Tabela 05 – Quantificação de resultados dos elementos em função da % Atômica.

4.4.4. Ciclo de Histerese das amostras.

Na Figura 4.20 a, a amostra de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ sinterizada em forno convencional a 1350 °C/2h têm um comportamento não linear entre Campo Elétrico e Polarização, ou seja, é ferroelétrica. A forma pontiaguda da curva na condição Polarização Saturada indica o alinhamento dos domínios, o campo coercitivo é de 0,83 KV/cm e a polarização remanescente é de 2,75 µC/cm². Porém, a amostra do mesmo material quando submetida à sinterização em forno de indução eletromagnética não apresenta o comportamento ferroelétrico, assim, podese inferir a respeito da influência do diâmetro médio dos grãos apresentados, aproximadamente 250 nm (vide Figura 4.20 b). O tamanho dos grãos das amostras fabricadas no FIE são menores se forem comparadas com as amostras fabricadas com a mesma temperatura, mesma taxa de aquecimento e patamar de tempo de sinterização, porém, fabricadas no FEC (vide Figura 4.7c). Desta forma, o comportamento elétrico do *bulk* de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ é afetado, assim, o movimento coletivo dos domínios quando um campo elétrico é aplicado na amostra fabricada no FIE não é percebido, ou seja, a amostra não é ferroelétrica.



Figura 4.20 – Diagrama de Histerese das amostras de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizado a (a) 1350 °C/2h em forno convencional elétrico (FEC), (b) 1350 °C/2h em forno indução eletromagnética (FIE).

4.4.5. Comparação das propriedades dielétricas das amostras.

Na Figura 4.21 a, ilustra-se a variação da permissividade dielétrica (ϵ) em função da temperatura para a amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ a 1350 °C/2h em um forno elétrico convencional com atmosfera aberta. Conforme, discutido na seção 2.4 um material ferroelétrico apresenta um pico de máximo da propriedade dielétrica medida. Na Figura 4.21 b existe uma transição de segunda ordem pois T_{cw} < T, tal conclusão é coerente com a teoria que prever gráficos tipo gaussiana para uma transição de segunda ordem. Na Figura 4.22

observa-se que a perda dielétrica – perda de energia - aumenta para temperaturas maiores que T. Desta forma, os resultados apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22 tratam de um ferroelétrico clássico.



Figura 4.21 – (a) Curva de permissividade dielétrica (b) recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de BZT 15, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno elétrico convencional, medida a 1 KHz.



Figura 4.22 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de BZT 15, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno elétrico convencional, medida a 1 KHz.

Para as amostras apresentadas na Tabela 6, observou-se que a temperatura de Curie (T) e a temperatura de Curie-Weiss(T_{cw}) foram afetadas pelas diferentes temperaturas de sinterização. Foi observada a transição de fase de tetragonal para cúbica com temperatura de máxima permissividade variando de T= 41,3 °C até T= 52,95 °C para as amostras de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizadas por 2 horas em distintas temperaturas. Essa variação nas temperaturas **T** e **T**_{cw} pode ser atribuída à variação no tamanho de grãos observado na Figura 4.7.

Tabela 06 – Temperatura de Curie e a Temperatura de Curie-Weiss.

	T (1 KHz)	T _{cw} (1 KHz)
1400 °C	46,53 ℃	29,24 °C
1350 °C	48,3 °C	39,63 ℃
1300 °C	41,3 ℃	29,68 °C
1250 °C	52,95 °C	5,22 °C

Na Figura 4.23 a, ilustra-se a variação da permissividade dielétrica (ε) em função da temperatura para a amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizada a 1350 °C/2h em um forno de indução eletromagnética com baixa pressão parcial de oxigênio *PO*₂ e, não é observado o pico de transição de fase típico dos materiais ferroelétricos semelhante ao pico apresentado na Figura 4.21 a. Na Figura 4.23 b não existe uma reta crescente representando a lei de Curie-Weiss para temperaturas maiores do que T. Na Figura 4.24 observa-se que a perda dielétrica diminui com o aumento da temperatura. Não foi percebido o comportamento ferroelétrico para a amostra em questão. Infere-se com base na Figura 4.16, amostra fabricada no FIE, que o tamanho médio de grãos diminuiu para essa amostra em comparação com as amostras fabricadas no FEC da Figura 4.12, o que acarretou a inibição das propriedades ferroelétricas do *bulk*.



Figura 4.23 – (a) Curva de permissividade dielétrica (b) recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno de indução eletromagnética, medidas a 1 KHz.



Figura 4.24 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C/2 h em forno de indução eletromagnética, medida a 1 KHz.

Baseando-se em alguns trabalhos [4 - 6] que reportaram as mudanças na temperatura de transição de fase do Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ fabricado em FEC com relação à composição foi feito um estudo da permissividade desse composto em um intervalo de -243 a 137 °C e, nesse caso, foi observada a presença do pico de transição de fase para a amostra fabricada no FEC (vide Figura 4.25 a), ou seja, a estrutura muda de cúbica para romboédrica devido aos 15% em mol de ZrO₂ na rede do BaTiO₃ [7]. A medida realizada em diferentes frequências não apresentou deslocamento do pico de máximo o que demonstra que a amostra não apresenta comportamento relaxor. Na Figura 4.25 b, não é observado o pico que indica a transição de fase. Desta forma, está em conformidade com os resultados apresentados na seção 4.4 que indica um ciclo de histerese linear para a amostra fabricada no FIE.



(a)



Figura 4.25 − Curvas de permissividade dielétrica no intervalo de − 243 a 137 °C para amostras fabricadas na condição 1350 °C/2 h (a) FEC e (b) FIE.

4.4.6. Anomalia dielétrica e o desvio da Lei de Curie-Weiss.

Uma característica da anomalia dielétrica é a presença nos gráficos de permisividade (ε) versus temperatura (T) de picos maiores que o pico de máximo que indica a transição de fase. Pode ser observada na Figura 4.26, pois para a frequência de 1 Hz verifica-se um pico maior que o pico de máximo da propriedade.

O desvio na lei de Curie-Weiss, ou seja, um comportamento não linear no gráfico do recíproco da permissividade versus temperatura pode ser observado apenas nas amostras ferroelétricas, fabricadas no forno elétrico convencional, pois as amostras fabricadas no FIE não apresentaram comportamento ferroelétrico, portanto, o comportamento dielétrico dessas amostras não pode ser explicado pela lei de Curie-Weiss. Deste modo, não é observado o desvio da lei de Curie-Weiss (vide Figura 4.23 b).



Figura 4.26 – Curvas de permissividade obtida para a cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 a 1 MHz.

A perda dielétrica torna-se muito grande para as frequências menores (vide Figura 4.27).



Figura 4.27 – Curva de perda dielétrica obtida para a cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 a 1 MHz.

A anomalia dielétrica é um efeito causado pelos contornos de grãos. Desta forma, nas Figuras 4.26 e 4.27 é apresentado um comportamento anômalo. Na Figura 4.28, vê-se um desvio (não linearidade) para a frequência de 1 Hz medida em uma temperatura abaixo de 96 °C e, todas as outra frequências tem um comportamento que pode ser explicado pela lei de Curie-Weiss. A medida realizada à temperatura de 271 °C indica que a frequência de 1 MHz é a única que segue a lei de Curie-Weiss [8].



Figura 4.28 – Curvas do recíproco da permissividade dielétrica obtida para a cerâmica de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C/2 h, medidas de 1 Hz a 1 MHz.

Na figura 4.29 a, pode-se verificar a contribuição dos grãos ao mecanismo de condução, tendo em vista que as frequências de 10 Hz a 1 MHz estão na região do grão e, está de acordo, com o modelo matemático realizado no programa *Z-view*. Desta forma, explica-se o desvio da frequência de 1 Hz devido a contribuição do contorno de grão. Na Figura 4.29 b, o espectro de resistividade é traçado para a temperatura de 271 °C, e as frequências de 1 Hz a 100 KHz estão no contorno de grão, causando assim o desvio da lei de Curie-Weiss. A frequência de 1 MHz está no grãos e, permanece com o comportamento linear. Na Tabela 7, apresentam-se as regiões de cumprimento ou não da Lei de Curie-Weiss.



(a)



Figura 4.29 – Espectro de resistividade: ρ''(parte imaginária da resistividade) versus ρ' (parte real da resistividade) medidos a temperaturas (a) 96 °C e (b) 271 °C. A figura inclui um aumento do espectro na região do grão. Os círculos representam os dados experimentais, a linha tracejada em vermelho representa a deconvolução do grão e o contorno de grão, a linha tracejada em preto representa o *fitting* da curva.

Tabela 7 – Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da Lei de Curie-Weiss (L_{CW}) para as temperaturas de 96 °C e 271 °C no caso da amostra do Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, sinterizada a 1350 °C por 2 horas.

T (°C)	f (Hz)	Localização em termos de	Observação segundo a
		semicírculos	Figura 4.18
		(Figura 15)	
96 ℃	1	C. Grãos	LCW→Não
	10, 100, 1 K, 10	Grãos	LCW→Sim
	K, 100 K e 1 M		
271 °C	1, 10, 100, 1K.	C. Grãos	LCW→Não
	10 K e 100 K		
	1 M	Grãos	LCW→Sim

4.4.7. Comportamento Varistor.

As curvas de histerese elétrica para as amostras fabricadas no forno de indução eletromagnética apresentam comportamento linear típico de material paraelétrico como indicado na Figura 4.20 b, onde o comportamento ferroelétrico desaparece. Na Figura 4.30, observou-se o espectro de resistividade (ρ '' versus ρ ') medido a temperatura de 151 °C. Foi possível perceber que houve um decréscimo de cinco ordens de grandeza da resistividade da amostra sinterizada no forno de indução eletromagnética em relação ao forno elétrico convencional.



Figura 4.30 – Espectro de resistividade (ρ'' versus ρ') medidos a temperaturas de 151 °C. Os círculos representam os dados experimentais, a linha tracejada em vermelho representa a deconvolução do grão e o contorno de grão, a linha tracejada em preto representa o *fitting* da curva.

A energia de ativação diminuiu cerca de 20 vezes em relação às amostras fabricadas em atmosfera aberta, como descrita na literatura [4]. Segundo o formalismo do tipo Arrhenius, a E_{ag} (energia de ativação do grão) é menor do que a E_{acg} (energia de ativação do contorno de grão) (vide Figura 4.31). Isto indica que o material é mais condutor no grão e o contorno de grão passa a ser uma barreira que dificulta a condução dos portadores de cargas.



Figura 4.31 – Comportamento do tipo Arrhenius para resistividades de grãos e contornos de grãos da amostra sinterizada a 1350 °C por 2 horas em FIE.

Na Figura 4.32, apresenta-se a resistividade (ρ) relativa à tensão aplicada (V) e, nesse caso, as amostras foram fabricadas no FEC. As amostras são ferroelétricas, ou seja, os dipolos elétricos se alinham com o campo aplicado e, a resistividade se mantém constante com o aumento da tensão aplicada. Consequentemente, a variação da densidade de corrente (J) relativo ao campo externo aplicado (E) é linear, o que indica um coeficiente angular (β) constante (vide Figura 4.33 e 4.34).



Figura 4.32 – Resistividade versus Tensão das amostras feitas no FEC na condição 1350 °C com patamares de 3 h, 2 h e 1 h.



Figura 4.33 – Densidade de corrente (J) versus campo externo aplicado (E). Amostra feita no FEC na condição 1350 °C/1 h.



Figura 4.34 – Coeficiente angular (β) versus densidade de corrente (J). Amostra feita no FEC na condição 1350 °C/1 h.

Entretanto, as amostras fabricadas no FIE apresentam, Figura 4.35, variação da resistividade (ρ) em função da tensão aplicada (V), isto é, observa-se um típico comportamento varistor. A baixa pressão parcial de oxigênio *PO*₂, além de inibir o crescimento de grãos das amostras fabricadas no FIE (vide Figura 4.15), também causam defeitos do tipo Schottky Completo e Parcial na rede do Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃, conforme seção 2.5. O material torna-se um semicondutor que é resistivo, até uma tensão limite, devido à barreira de potencial gerada pelo deslocamento dos defeitos para a região dos contornos de grãos o que aumenta o nível de Fermi de acordo com o modelo de Pike [9]. Se uma tensão maior que a tensão limite for aplicada, o material torna-se um condutor e, nesse caso, a resistividade diminui com o aumento da tensão.



Figura 4.35 – Resistividade versus Tensão das amostras feitas no FIE na condição 1350 °C com patamares de 3 h, 2 h e 1 h.

O comportamento varistor do Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ fabricado no FIE pode ser observado nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38. Quando o campo externo (E) é positivo a densidade de corrente de corrente (J) aumenta rapidamente com o aumento do campo elétrico e, no caso, onde o campo externo (E) é negativo a densidade de corrente também aumenta rapidamente com o aumento do campo elétrico [10]. Na amostra fabricada na condição 1350 °C/1 h observa-se que a densidade de corrente é nula para o campo elétrico oscilando de -7,5 a 7,5 V/cm. Nas amostras fabricadas na condição 1350 °C/2 h e 1350 °C/3 h observa-se que a densidade de corrente é nula para o campo elétrico oscilando de -11,25 a 11,25 V/cm. Pode-se inferir que as amostras fabricadas com maior tempo de sinterização têm mais defeitos e, portanto, os defeitos formarão uma barreira de potencial maior e, isso, torna o material mais resistente eletricamente em um intervalo maior do campo elétrico aplicado.



Figura 4.36 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/1 h.



Figura 4.37 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/2 h.



Figura 4.38 – Características de um varistor a partir da relação J vs. E não linear. Amostra de $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$ fabricada no FIE a temperatura de 1350 °C/3 h.

O coeficiente linear apresentado é para a condição 1350 °C/1 h e, vê-se que o mesmo varia com relação à densidade de corrente (vide Figura 4.39).



Figura 4.39 – Coeficiente angular (β) versus densidade de corrente (J). Amostra feita no FIE na condição 1350 °C/1 h.

4.4.8. Recozimento das amostras.

As amostras sinterizadas a 1350 °C/2 h no FIE foram submetidas ao processo de recozimento, ou seja, foram levadas a um forno elétrico convencional à temperatura de 900 °C por 20 horas. Não foi observado alteração no ciclo de histerese ferroelétrica (vide Figura 4.40). Na Figura 4.41, não foi observado pico de transição de fase, de acordo com a seção 2.5. Os defeitos gerados são vacâncias de oxigênio, vacâncias de bário, além da redução do Ti⁴⁺ para Ti^{3+.} Assim, o recozimento das amostras não é suficiente para eliminar os defeitos e permitir que a amostra tenha o comportamento ferroelétrico, semelhantes às amostras fabricadas no FEC.



Figura 4.40 –Diagrama de Histerese das amostras de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ sinterizado a 1350 °C/2h em forno de indução eletromagnética (FIE) e, posteriormente, submetidas a recozimento.



Figura 4.41 – Curvas de permissividade dielétrica no intervalo 180 – 360 K de amostras fabricadas na condição 1350 °C/2 h feitas no FIE,e, posteriormente, submetidas a recozimento.

- 4.5. Referências
- Santos C.O.P, Simposio Latino Americano de Polimorfismo e Cristalização em Fármacos e Medicamentos, Métodos de Caracterização I: Difração de Raios X por Policristais, 2007.
- 2. Barsoukov E. and Macdonald J.R., *Impedance Spectrocopy Theory, Experiment and Applications*, Willey-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- Manual de operação do analisador de impedância, modelo 1260A, fabricado pela Solartron Instruments.
- Antonelli E., Deposição de nanopartículas de Ba(Ti0.85Zr0.15)O3 pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser, Tese de Doutorado, 2008.
- 5. Moura F., et alli., Ferroeletric and dieletric properties of vanadium doped BZT10 ceramics, *J. Alloys Compd*, 2008.
- Jaffe B., Cook Jr. W.R., and Jaffe H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.

- 7. Ravez J., Broustera C., Simon A., J. Mater. Chem., 9, 1609, 1999.
- M'Peko, J.C., et al., Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. *Journal of Materials Science*, v.33, n.6, p. 1633-1637, 1998.
- 9. Pike G.E., Semiconducting polycristalline ceramics, *Mater. Sci. Technol.*, Vol 11, Edward J. Publisher: VCH, Weinheim, Germany, p. 731, 1994.
- Van Vlack L.H., Propriedades do Materiais Cerâmicos, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1973.

Capítulo 5:

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Pode-se concluir que foi atingido o objetivo inicial de construir um forno de indução magnética com controle do vácuo dinâmico (pressão parcial de oxigênio). Durante a etapa de testes foi obtido partículas de ítria com diâmetro médio inferior a 500 nm, assim, foi possível fabricar cerâmicas de ítria sinterizadas em temperaturas entre 1800 °C e 1900 °C durante 5 horas de patamar e obter transmissão em linha, e através da sinterização em forno de indução foi possível obter cerâmicas com até 60 % de transmissão em linha na região de 800 nm em tempos de sinterização muito menor que os reportados na literatura. Posteriormente, foi obtida a fase do tipo peroviskita do pó de BZT15 com diâmetro médio inferior a 200 nm; foram obtidas densidades a verde de 57,60%, e as cerâmicas fabricadas no FIE e FEC apresentaram densidades, na melhor condição, de 92,86% e 98,34%, respectivamente.

O tamanho de grãos das cerâmicas fabricadas no FEC é da ordem de micrometros, enquanto o tamanho de grãos das cerâmicas fabricadas no FIE é de aproximadamente 250 nm. Analises de EDS e Difração de Raios X indicam que as cerâmicas fabricadas em ambos os fornos tem a fase do tipo peroviskita.

As amostras de BZT15 fabricadas no FEC apresentam o comportamento ferroelétrico, enquanto as amostras fabricadas no FIE apresentam comportamento varistor, e, nesse caso, o comportamento ferroelétrico não é observado. A permissividade está de acordo com a literatura, e T_{cw} <T indicativo de transição de segunda ordem; ocorreram mudanças na T_c e T_{cw} , devido a temperatura de sinterização.

A LCW não é cumprida para f= 1 Hz para medidas a temperatura de 96 °C. Para medidas a temperatura de 271 °C a LCW não é cumprida pelas frequências 1 Hz, 10 HZ, 100 Hz, 1 KHz, 10 KHz e 100 KHz;

A resistividade da amostra de BZT15 fabricada no FIE é cinco ordens de grandezas menor que a amostra do mesmo material fabricada no FEC; a energia de ativação do grão é menor do que a do contorno de grão, e isto indica que o material é mais condutor no grão e o contorno de grão passa a ser uma barreira que dificulta a condução dos portadores de cargas.

A resistividade das cerâmicas fabricadas no FEC não varia em função da tensão, ou seja, não apresentam comportamento varistor, enquanto a resistividade das cerâmicas fabricadas no FIE varia em função da tensão, o gráfico *J* versus *E* apresentam comportamento
não linear. As amostras fabricadas no FIE e, posteriormente, submetidas à recozimento na condição 900 °C/20 h continuaram não apresentando comportamento ferroelétrico.

5.2. Trabalhos Futuros

- Fabricar o BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ a partir do BaTiO3-puro (ferroelétrico) e do BaZrO₃ (paraelétrico) para obter um metamaterial;
- 2 Melhorar os procedimentos para fabricação de cerâmicas transparentes;
- 3 Fazer um estudo mais aprofundado a respeito dos efeitos do recozimento nas amostras;
- 4 Melhorar o estudo sobre o comportamento varistor, sobretudo realizar medidas que permitam calcular o campo de ruptura.

5.3. Referências

Capítulo 1

- 1. Nogueira S., Romero T., *Física 2011: estado da arte, desafios e perpectivas para os próximos cinco anos*, 1^ª Ed., São Paulo, Chris Mchilliard, 2011.
- 2. Hou X., Zhou S., Jia T., Lin H., Teng H., J.of Luminescence. 131, 9, 2011.
- 3. Podowitz S.R., Gaumé R., Feigelson R.S., J. Am. Ceram. Soc., 93, 1, 82, 2010.
- 4. Sands J.M., Fountzoulas C.G., Gilde G.A., Patel P.J., *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2, 261, 2006.
- 5. Peuchert U., Okano Y., Menke Y., Reichel S., Ikessue A., *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2, 283, 2009.
- Serivalsatit K., Kokwoz B., Yazgan-Kokwoz B., Kennedy B., Ballato J., J. Am. Ceram. Soc. 93, 5, 1320, 2010.
- 7. Chen P.L., Chen W., J. Am. Ceram. Soc. 79, 7, 1801, 1996.
- 8. Hou X., Zhou S., Li Y., Li W., Opt. Mater. 32, 920, 2010.
- 9. Zhai J., Yao X., Zhang L., Shen B., Appl. Phys. Lett. 84, 3136, 2004.
- 10. Choi W.S., Jang B.S., Lim D.G., Yi J., Hong B., J. Cryst. Growth 438, 237, 2002.
- 11. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., J. Appl. Phys. 92, 2655, 2002.
- Dixit A., Agrawal D.C., Mohapatra Y.N., Majumder S.B., Katiya R.S., *Matter. Lett.* 61, 3685, 2002.
- Moura F., Simões A.Z., Stojanovic B.D., Zaghete M.A., Longo E., Varela J.A, J. Alloys Compd. 462, 129, 2008.
- 14. Kell R.C., Hellicar N.J., Acustica. 6, 235, 1956.
- Nanakorn N., Jalupoom P., Vaneesorn N., Thanaboonsombut A., *Ceram. Int.* 34, 779, 2008.

Capítulo 2

 Haertling G.H., Ferroelectric Ceramics: History and Technology, J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 797–818, 1999.

- Hooksby H.P., Compounds of the Structural Type Calcium Titanate, *Nature*, 155, 484, 1945.
- Randall C.A., Newnham R.E., and Cross L.E., *History of the First Ferroelectric Oxide BaTiO3*, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802 USA.
- 4. Vijatovic M.M., Bobic J.D., Stojanovic B.D., History and Challenges of Barium Titanate: Part I, *Science of Sintering*, 40, 155-165, 2008.
- 5. Vijatovic M.M., Bobic J.D., Stojanovic B.D., History and Challenges of Barium Titanate: Part I, *Science of Sintering*, 40, 235-244, 2008.
- 6. Von Hippel A., Breckenridge R.G., Chesley F.G, and Tisza L., High-dietric-constant Ceramics, *J. Ind. Eng. Chem.*, 38, 1097, 1946.
- Kay H.F., Wellard H.J. and Vousden P., Atomic Positions and Optical Properties of Barium Titanate, *Nature*, vol.163, 1949.
- Jackson W., Reddish W., High Permittivity Crystalline Aggregates, *Nature*, 156, 717, 1945.
- 9. Megaw H.D., Crystal Structure of Barium Titanate, *Nature*, 155, 484, 1945.
- 10. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., Appl. Phyc. Lett. 90, 182901, 2007.
- 11. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A.S., Appl. Phys. Lett. 81, 1285, 2002.
- 12. Zhai J., Yao X., Zhang L., Shen B., Appl. Phys. Lett. 84, 3136, 2004.
- 13. Choi W.S., Jang B.S., Lim D.G., Yi J., Hong B., J. Cryst. Growth 438, 237, 2002.
- 14. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., J. Appl. Phys. 92, 2655, 2002.
- Dixit A., Agrawal D.C, Mohapatra Y.N., Majumder S.B., Katiyar R.S., *Matter. Lett.* 61, 3685, 2002.
- Moura F., Simões A.Z., Stojanovic B.D., Zaghete M.A., Longo E., Varela J.A., J. Alloys Compd. 462, 129, 2008.
- Okino Y., Shizuno H., Kusumi S., Kishi H., Jpn. J. Appl. Phys., vol 33, 9B, pg. 5393-5396, part 1, 1994.
- 18. Paes C., Transições de Fases Estruturais do Sistema PZT, Estudados por Espectroscopia no Infravermelho, Dissertação de Mestrado, 2006.
- Pike G.E., Semiconducting polycristalline ceramics, *Mater. Sci. Technol.*, Vol 11, Edward J. Publisher: VCH, Weinheim, Germany, p. 731, 1994.
- 20. Bacelar Jr. W.K., Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.Nb₂O₅, Dissertação de Mestrado, 2000.

- Rase D.E. and Roy R., Phase Equilibrium in system BaO-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38
 [3] 102-13, 1955.
- O'Bryan Jr. M. And Thompson Jr. J., Phase Equilibria in the TiO₂ system, J. Am. Ceram. Soc., 57 [12] 522-26, 1974.
- Negas T. et alii., Subsolidus Phase Relations in the BaTiO3-TiO2 System, *J. solid State Chem.*, 9[3] 297-307, 1974.
- 24. Kirby K.W. and Wechsler B.A., Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [8] 1841-7, 1991.
- Lee S., Defect-Phase Equilibrium and Ferroelectric Phase Transition Behavior in Non-Stoichiometric BaTiO₃ Under Various Equilibrium Conditions, A Thesis in Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, 2006.
- Gong W., Chen T., Jin Z., Thermodynamic investigation of Zr0₂-Ba0 system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17, 232-237, 2007.
- Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S., Yu Z., Guo R., and Bhalla A.S., Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃ BaZrO₃ system, *J. Appl. Phys.* 89, 8085, 2001.
- 28. Maiti T., *Metamaterials: novel relaxor and magnetoelectric nanocomposite*, A Thesis in Materials Science and Engineering, 2007.
- Maiti T., Guo R., and Bhalla A.S., Structure-Property Phase Diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ System, J. Am. Ceram. Soc., 91 [6] 1769–1780, 2008.
- 30. Muensita S., and Binhayeeniyi N., Nanopowders of the barium zirconium titanate for applications in electronic devices, 2010.
- 31. Boulus M., et. alii., Solid State Ionics, 176, 1301, 2005.
- 32. Potdar H.S., Deshpande S.B., Date S.K., Mater. Chem. Phys., 58, 12, 1999.
- 33. Simon-Seveytat L., et. alii., Ceram. Int., 33, 35, 2007.
- Jaffe B., Cook Jr. W.R., and Jaffe H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
- Turlier P., BaTiO3 Synthesis and Some of its Properties, *Chime Moderne*, 4[28] 135-6, 1959.
- 36. Trzebiatowski W., J. Wojciechowska J., and J. Damm J., "The Mechanism of the Synthesis of Barium Titanate," *Roczniki Chemii*, 26, 12-33, 1952.
- Bera J., and Rout S.K., On the formation mechanism of BaTiO3-BaZrO3 solid solution through solid-oxide reaction, 2005.
- 38. Miyake S., and Ueda R., On phase transformation of BaTiO₃, 1947.

- Forsbergh Jr., P.W., Domain Structures and Phase Transitions in Barittm Titanate, *Phys. Rew.*, vol. 76, [8], 1949.
- 40. Von Hippel A., Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase transitions of barium titanate, *Reviews of modern physics*, vol. 22, [3], 1950.
- Kitel C., *Introdução a Física do Estado Sólido*, Rio de Janeiro:Guanabara Dois, pag. 572, 1978.
- Ye Z. –G., Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties, and Phase Transitions, *Key Engineering Materials*, vols. 155-156, p. 81 – 122, 1998.
- Guarany C.A., Estudo de transições de fases estruturais no sistema PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância, Tese de doutorado, 2009.
- 44. Fraygola B.M., Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de Transições de Fase de cerâmicas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Dissertação de Mestrado, 2007.
- 45. Uchino K., Ferroelectric devices. New York: Marcel Dekker, pag. 308, 2000.
- Yao Y., Zhou C., Lv D., Wang D., Wu H., Yang Y., and Ren X., Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO₃-xBaSnO₃ system: The role of phase coexisting, *EPL*, 98, p. 27008, 2012.
- Ciomaga C., et. alii., Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O3 ceramics with relaxor properties, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 27, p. 4061 – 4064, 2007.
- Frenkel J., About the flow in solid and fluid body, *Zeitschrift fuer Physik*, 35, 652-669, 1926.
- 49. Kroger F.A. and Vink H.J., Relations Between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *J. Phys. Chem. Solids*, *5*, 208-223, 1958.
- 50. Kroger F.A. and Vink H.J., Physico-Chemical Properties of Diatomic Crystals in Relation to the Incorporation of Foreign Atoms with Deviating Valency, *Physica XX*, *Amsterdam Conference Semiconductors*, pg. 950-964, 1954.
- 51. Chan Y.H., Sharma R.K., and Smyth D.M., Nonstoichiometry in Undoped Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc., 68[7], 372-76, 1985.
- 52. Nowontny J., Rekas M., Electrical Properties and Defect Structure of Barium Metatitanate within the p-Type Regime, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, pg. 173-82, 1989.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.
 I. Introductory Remarks, *Ceramics International*, 20, pg. 213-15, 1994.

- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. III. Electrical Conductivity, Thermopower and Transport in Single Crystalline BaTiO3, 20, pg. 225-35, 1994.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.IV. Thermopower of Polycrystalline BaTiO3 Within the n-p Transition Range, 20, pg. 237-50, 1994.
- Nowontny J., Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate.II. Consistency Requirements between Defect Models and Crystal Properties, pg. 217-24, 1994.
- 57. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K., BaTiO_{3-δ}: Defect Structure, Electrical Conductivity, Chemical Diffusivity, Thermoelectric Power, and Oxygen Nonstoichiomety, J. *Electroceramics*, 8, pg. 5-36, 2002.
- Yoo H.I., Song C.R., Defect Structure and Chemical Diffusion in BaTiO_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 135, pg. 619-23, 2000.
- Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K., Surface reaction kinetics in oxygen nonstoichiometry re-equilibration of BaTiO_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 160, pg. 381-87, 2003.
- Tsur Y., and Randall C.A., Point Defect Concentrations in Barium Titanate Revisited, J. Am. Ceram. Soc., 84 [9], pg. 2147-49, 2001.
- 61. Kroger F.A. and Vink H.J., Relations Between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 208-223, 1958.
- 62. Milan M.T., et. alli., Metais uma visão objetiva, São Carlos: Suprema, 2004.
- Da Silva A.G.P., Alves Jr. C., Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, *Cerâmica*, vol.44 [289], 1998.
- 64. Shaw N.J., Powder Metall. Int., 21 [3], 16, 1989.
- 65. Guedes M.V., A Corrente Elétrica de Magnetização e a Formação do Circuito Equivalente, *Caderno de Estudos de Máquinas Elétricas*, 4, pag. 3-13, 1992.
- 66. Halliday D., Resnick R., Walker J., *Fundamentos de Física*, v.3, 6 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- 67. Gussow M., *Eletricidade Básica*, 2 ° Ed., Bookman, Porto Alegre, 2009.
- Nussenzveig H.M., Curso de Física Básica, v.3, 2 ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1992.
- 69. Barsoukov E. and Macdonald J.R., *Impedance Spectrocopy Theory, Experiment and Applications* (Willey-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005).

70. *Manual de operação do analisador de impedância*, modelo 1260A, fabricado pela Solartron Instruments.

Capítulo 3

- 1. Serivalsatit K., Kokwoz B., Yazgan-Kokwoz B., Kennedy B., Ballato J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 5, 1320, 2010.
- 2. *MANUAL técnico de instalação e operação: equipamento de média freqüência –* modelo POLITRON 115kW-ES. São Paulo: POLITRON, 2007.
- 3. Mouzon J., Disponível em: < http://pure.ltu.se/portal/files/216665/LTU-LIC-0529-SE.pdf>. Acesso em 12/09/2011.
- 4. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- 5. Duwez P., Brown F.H., Odell F., J. Electrochem. Soc, 98, 9, 356.1, 1951.
- 6. Ikegami T., Li J.G., Mori T., Moriyoshi Y., J. Am. Ceram. Soc., 85, 7, 17, 2002.
- 7. Souza A.D.V., *Desenvolvimento de metodologias para fabricação de ítria transparente*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2012.

Capítulo 4

- Santos C.O.P, Simposio Latino Americano de Polimorfismo e Cristalização em Fármacos e Medicamentos, Métodos de Caracterização I: Difração de Raios X por Policristais, 2007.
- 2. Barsoukov E. and Macdonald J.R., *Impedance Spectrocopy Theory, Experiment and Applications*, Willey-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- Manual de operação do analisador de impedância, modelo 1260A, fabricado pela Solartron Instruments.
- Antonelli E., Deposição de nanopartículas de Ba(Ti0.85Zr0.15)O3 pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser, Tese de Doutorado, 2008.
- 5. Moura F., et alli., Ferroeletric and dieletric properties of vanadium doped BZT10 ceramics, *J. Alloys Compd*, 2008.

- 6. Jaffe B., Cook Jr. W.R., and Jaffe H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
- 7. Ravez J., Broustera C., Simon A., J. Mater. Chem., 9, 1609, 1999.
- M'Peko, J.C., et al., Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. *Journal of Materials Science*, v.33, n.6, p. 1633-1637, 1998.
- 9. Pike G.E., Semiconducting polycristalline ceramics, *Mater. Sci. Technol.*, Vol 11, Edward J. Publisher: VCH, Weinheim, Germany, p. 731, 1994.
- Van Vlack L.H., Propriedades do Materiais Cerâmicos, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1973.