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

RAFAEL BONACIN DE OLIVEIRA

Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo *PTCR* e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio

> São Carlos 2013

RAFAEL BONACIN DE OLIVEIRA

Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo *PTCR* e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio

Versão Original

Dissertação a presentada a o p rograma de Pós-Graduação e m Ciência e Engenharia de M ateriais d a U niversidade d e S ão Paulo, para ob tenção d o t ítulo de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Orientador: Prof. Dr. Jean Claude M'Peko

Versão Corrigida (Original na Unidade)

> São Carlos 2013

AUTORIZO A R EPRODUÇÃO T OTAL O U P ARCIAL D ESTE T RABALHO, PO R QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

 Oliveira, Rafael Bonacin de Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo PTCR e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio / Rafael Bonacin de Oliveira; orientador Jean Claude M'Peko. São Carlos, 2013.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.
1. Titanato de bário. 2. Érbio. 3. Efeito PTCR. 4. Varistor. 5. Modelo core-shell. 6. Espectroscopia de impedância. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado RAFAEL BONACIN DE OLIVEIRA.

Título da dissertação: "Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo PTCR e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio".

Data da defesa: 11/09/2013

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Claude MPeko (Orientador) (Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado:

Prof. Dr. Eduardo Antonelli (Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

Aprovado Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materias: Prof. Titular Waldek Wladimir Bose Filho

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular Denis Vinicius Coury

À minha família e aos meus amigos que muito me ajudaram.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof^o Dr. Jean Claude M'Peko, pela atenção, paciência e principalmente confiança e m m im d epositadas. U m c onvívio s em d úvida m uito importante para meu crescimento científico e intelectual.

À Dr^a Maria Inês Basso Bernardi, por todo apoio e incentivo cruciais durante todo o trabalho.

Ao M sc. E ng. E létrico Luí s C arlos C araschi. Os ex perimentos s ó f oram possíveis graças a s ua di ligência em garantir o melhor funcionamento possível de todo o aparato experimental.

A todos m eus am igos, em es pecial, Carlos Augusto E scanhoela J r, T hiago Martins A maral, V inícius Dantas A raújo e Sérgio Paulo M arcondes; com os quais convivi a maior parte desses 2 anos e meio. Por tudo, muito obrigado!

Aos t écnicos do G CCMC, E Iderson C ássio D ominicucci, M anoel R icardo Roncon, M arcello R ubens Barsi A ndreeta e Geraldo J osé M angerona F rigo; p ela inestimável consideração e atenção quando diante das dificuldades encontradas.

À secretária do GCCMC, Érica Signini, por toda atenção e apoio.

Aos Professores do G CCMC Prof^o Dr. A ntônio C arlos H ernades, por me aconselhar a c onhecer o m eu or ientador e ao Prof^o Dr. Valmor R oberto M astelaro por todo apoio prestado enquanto meu orientador esteve de licença.

Ao Prof. D r. J osé E zequiel de S ouza d a Universidade Federal da G rande Dourados (UFGD) pelas importantes contribuições.

Ao Conselho Nacional de D esenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e p ela política de desenvolvimento em ciência, tecnologia e inovação, a qual está abrindo portas para pessoas como eu e muitos outros em nosso país.

À Fundação de Amparo à P esquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio econômico, sem o qual a qualidade desse trabalho não seria a mesma.

À secretaria do programa Interunidades de Pós - graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Sempre solícitos.

RESUMO

Bonacin de O liveira, R . Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo *PTCR* e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio. 2013. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho, eletrocerâmicas a b ase de B aTiO₃ e Ba (1-x)Er_x TiO₃ com $x(Er^{3+}) = 0,001, 0,010 e 0,050$ for m preparadas através do método dos precursores poliméricos, com o propósito de estudar as pos síveis r elações entre os comportamentos termistor (tipo PTCR) e varistor em nível elétrico e microestrutural. Após c alcinação d os pós -precursores em 7 00 °C por 2h, os pós c ompactados isostaticamente a 300 MPa na forma de pastilhas, foram sinterizados em 1200 °C, 1250 °C, 13 00 ° C e 1350 °C. Foram r ealizadas c aracterizações estruturais e microestruturais aplicando a s técnicas d e di fração d e r aios X e m icroscopia eletrônica de v arredura por em issão de c ampo, além d e es tudos elétricos e dielétricos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância como ferramenta principal. D estas c aracterizações, v erificou-se a o btenção de m ateriais cerâmicos densos e c om valores médios de tamanhos de grãos dependentes de x (Er³⁺) b em como da temperatura de sinterização. A análise dos resultados de espectroscopia de impedância via circuito equivalente revelaram para as amostras de Ba_(1-x)Er_xTiO₃ que as respostas elétricas podem ser associadas a 3 microrregiões (Modelo Core-Shell): os núc leos e as "couraças", ambas relacionadas as porções i nternas dos grãos cerâmicos, mais os c ontornos de g rãos, r espectivamente. Considerando a s contribuições resistivas associadas a c ada microrregião, em função das tensões e temperaturas aplicadas, os comportamentos varistor e termistor das eletrocerâmicas de Ba_(1-x)Er_xTiO₃ são apresentados e caracterizados em relação ao comportamento das amostras de BaTiO₃. No âmbito geral, este trabalho revela uma boa correlação entre estes fenômenos e s uas as sociações a c ada microrregião i dentificada pelos modelos de circuitos equivalentes supostos na literatura.

<u>Palavras-chave</u>: Titanato de bário, Érbio, Efeito PTCR, Varistor, Modelo Core-Shell, Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Bonacin de O liveira, R . Electrical and microstructural correlation between thermistor *PTCR* and varistor behavior in erbium doped barium titanate eletroceramics. 2013. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Electroceramics bas ed on B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$, wit h x (Er^{3+}) = 0, 001, 0, 010, 0, 050 stoichiometry were synthesized by the polymeric precursors method in an attempt to correlate the possible relations between the PTCR effect and the varistor behavior detected in terms of microstructures by electrical properties. After calcinated at 700 °C for 2h, the samples were processed like pellets under isostatically compaction at 30 0 M Pa, an d s intered at 1200 °C, 125 0 °C, 130 0 °C 1350 °C, by 3h. Characterizations were made by x-ray diffraction, scanning electron microscopy with field emission gun and impedance spectroscopy, this last one, as the key tool from this work. The results, in general, showed good densification parameters, which are dependent of x (Er³⁺) and s intering t emperature as w ell. Furthermore, impedance spectroscopy via equivalents circuits, in terms of the series layer model, revealed the appearance of three microregions, which are stated to be in well agreement with the Core-Shell m icrostructural model. C onsidering t he r elation be tween the r esistive response of each microregion, i.e., the nuclei, the intermediary shells and the grain boundaries, it was possible to establish a path to the relation between PTCR effect with the varistor one under the structural, microstructural and electrical peculiarities from t he Ba_(1-x)Er_xTiO₃ electroceramic system, in comparison with t he pur e polycrystalline BaTiO₃ behavior.

<u>Keywords</u>: Barium titanate, Erbium, PTCR Effect, Varistor, Core-Shell Model, Impedance Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de Polarização (eletrônica, iônica, dipolar e espacial ou por
difusão) representados, esquematicamente, antes e depois de um campo elétrico, E,
ser aplicado (CHO; YOON, 2001; MOULSON; HERBERT, 2003)
Figura 2 – Dependência da parte real κ ' e da parte imaginária κ '' com a frequência,
evidenciando os pr ocessos de pol arização correspondentes (MOULSON;
HERBERT, 2003)
Figura 3 - Curva de histerese da polarização elétrica em função do campo elétrico
aplicado em materiais ferroelétricos (GUARANY, 2004)
Figura 4 - Célula unitária i deal para a es trutura t ipo perovskita do B aTiO $_3$
(MOULSON; HERBERT, 2003)
Figura 5 - Gráfico d a constante di elétrica, κ ', em função d a temperatura, medida
para u ma a mostra de BaTiO ₃ , ev idenciando a t emperatura d e C urie (T_C) na qual
ocorre a t ransição d o c omportamento ferroelétrico (estrutura c ristalina t etragonal)
para o comportamento paraelétrico (estrutura cristalina cúbica)40
Figura 6 - Comportamento típico de um dispositivo termistor PTCR composto de
BaTiO ₃ dopado com lantânio (HUYBRECHTS; ISHIZAKI; TAKATA, 1995)44
Figura 7 - Comportamento i deal de u m material v aristor em f unção d a c orrente
elétrica (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1997)46
Figura 8 - Representação es quemática n a forma v etorial do diagrama de A rgand
(SOUZA, 2010)
Figura 9 - Plano complexo para o espectro de i mpedância de um circuito RC em
paralelo (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005)51

Figura 10 - Plano complexo formado por 2 blocos de circuitos RC associados com os
respectivos fasores desenhados a partir da origem.
Figura 11 - Diagramas de Bode para um circuito <i>RC</i> em série $R = 1000 \Omega$ e $C = 1 \mu F$.
Figura 12 - Diagramas de Bode para um circuito <i>RC</i> em paralelo com $R = 1000 \Omega$ e
$C = 1\mu F54$
Figura 13 - Diagramas de B ode para dois circuitos RC em par alelo as sociados
$\cos R1 = R2 = 1000 \ \Omega, C1 = 1\mu F \ e \ C2 = 1nF.$ 54
Figura 14 – Plano c omplexo do B aTiO ₃ medido a 401 °C, com $R1 \approx 3,75 K\Omega$,
$C1 \approx 5 \times 10 - 10F$, $R2 \approx 2,25 \ K\Omega$ e $C2 \approx 2 \times 10 - 8F$ (GARCÍA-SÁNCHEZ e t
al,2003)
Figura 15 – Representação es quemática do modelo brick layer, com a
representação de um corpo cerâmico (a) e a separação de grão e componentes do
contorno de grão (b); em série (caminho 1) e em paralelo (caminho 2) (MACDONALD;
BARSOUKOV, 2005)
Figura 16 - Esquematização do processo de sinterização envolvendo os processos
de densificação e c rescimento de grão para u m material c erâmico policristalino
(SHAW, 1989)
Figura 17 - Diagrama de fases do $BaTiO_3$ expresso em função da concentração das
fases d e B aO (aumento d e c oncentração da di reita para esquerda) e do TiO ₂
(aumento da es querda p ara a direita). A r egião d e c onvergência e ntre as f ases
cúbica e l íquida apar ece e m l inhas tracejadas p ouco ac ima d e 50 mol% d e TiO ₂
onde a razão Ba/Ti é menor que 1 (LEE; RANDALL; LIU, 2007)62
Figura 18 - Rota de síntese, processamento e métodos de caracterização utilizadas
nas amostras de Ba _(1-x) Er _x TiO ₃ com x = 0, 0,001, 0,010 e 0,05066

Figura 19 - Esquema representativo da reação de poliesterificação no método dos precursores poliméricos (SILVA, 2006).....68 Figura 20 - Curvas de sinterização das amostras de Ba_(1-x)Er_xTiO₃.69 **Figura 21** - Difratogramas dos pós de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$, com x= 0, 0,001, 0,010 e 0,050, calcinados em 700 °C por 2h.76 Figura 22 - Difratogramas das amostras de BT e BETO, sinterizadas a 1350 °C por 3 horas. Em destague, no lado direito da figura, está a magnificação dos espectros ao redor de 2θ = 45°, onde encontram-se localizados os picos (002) e (200)......77 **Figura 23** - Difratogramas d as am ostras de B a_{0,990}Er_{0,010}TiO₃ sinterizadas em temperaturas na faixa de 1200 a 1350 °C por 3 horas. Em destaque, no lado direito da figura, está a magnificação dos espectros ao redor de 20 = 45°, onde encontramse localizados os picos (002) e (200).....77 **Figura 24** - Dependência de $2\Delta\theta$ [(002)-(200)] para as cerâmicas com diferentes **Figura 25** - Dependência de $2\Delta\theta$ [(002)-(200)] em f unção da temperatura de sinterização (1200-1350 °C por 3 horas) para as cerâmicas com x=0,010......79 **Figura 26** - Micrografias dos pós precursores de B aTiO₃ (BT) e B a_(1-x)Er_xTiO₃ (BETO), com x = 0,001, 0,010 e 0,050, calcinados em 700 °C por 2h.....80 **Figura 27** - Micrografia da amostra c erâmica d e B aTiO₃ (BT) s interizada em 1350 °C por 3 horas......81 **Figura 28** - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), com x = 0,001, sinterizada em 1350 °C por 3 horas......81 **Figura 29** - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), com x = 0,010, sinterizada em 1350 °C por 3 horas......82

Figura 30 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), com x = 0,050, sinterizada em 1350 °C por 3 horas...... 82 **Figura 31** - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), com **Figura 32** - Micrografia da am ostra cerâmica de Ba (1-x) Er_xTiO₃ (BETO), com Figura 33 - Micrografia da amostra c erâmica de B a_(1-x)Er_xTiO₃ (BETO), com Figura 34 - Comparação entre os comportamentos do tamanho de grão (D) e d a densidade r elativa, e m per centagem, à densidade t eórica d o BaTiO₃ (ρ_{Rel}), e m Figura 35 - Comparação entre os comportamentos do tamanho de grão (D) e d a densidade r elativa, e m per centagem, à densidade t eórica d o BaTiO₃ (ρ_{Rel}), e m função da temperatura de sinterização (1200-1350 °C, por 3 horas), para as **Figura 36** – Espectro térmico da permissividade dielétrica relativa do BaTiO₃ (BT) puro sinterizado em 1350 °C por 3 horas, segundo medidas realizadas em diferentes Figura 37 – Espectros t érmicos da per missividade di elétrica r elativa p ara o $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x=0,001 sinterizado em 1350 °C por 3 horas, segundo medidas Figura 38 - Espectros térmicos da permissividade dielétrica relativa para o $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x=0,010 sinterizado em 1350 °C por 3 horas, segundo medidas

Figura 44 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões alternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x = 0,001 sinterizada em 1350 °C por 3 h, m edidos nas seguintes t emperaturas: (a) 25 °C, onde uma m agnificação

Figura 48 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões alternadas, da amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃, com x=0,010 sinterizada em 1300 °C por 3 h, m edidos nas seguintes t emperaturas: (a) 25 ° C, onde uma m agnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os g ráficos d e âng ulos de fase e m função da frequência (b) e (d), respectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 mV ilustram as microrregiões resolvíveis na amostra, quais são: núcleos, couraças e contornos de grãos (C.G.) em 25 °C; grãos e contornos de grãos (C.G.) em 350 °C......99 Figura 49 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões alternadas, da amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃, com x=0,010 sinterizada em 1250 °C por 3 h, m edidos nas seguintes t emperaturas: (a) 25 ° C, onde uma m agnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os g ráficos d e âng ulos de fase e m função da frequência (b) e (d), respectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 mV ilustram as microrregiões resolvíveis na amostra, quais são: núcleos, couraças e contornos de grãos (C.G.) em 25 °C; grãos e contornos de grãos (C.G.) em 350 °C.....100 Figura 50 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões alternadas, da amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃, com x=0,010 sinterizada em 1200 °C por 3 h, m edidos nas seguintes t emperaturas: (a) 25 ° C, onde uma m agnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os g ráficos d e âng ulos de fase e m função da frequência (b) e (d), respectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 mV ilustram as microrregiões resolvíveis na amostra, isto é, grãos e contornos de grãos (C.G.)...101 Figura 51 - Dependência das resistividades de grãos, contornos de grão (C.G.) e resistividade total (Total) em função do campo elétrico (E=V/h), aplicado na amostra

Figura 53 - Dependência das resistividades de g rãos, contornos de g rãos (C.G.) e resistividade total (Total) em função do campo elétrico (E=V/h) aplicado na amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃ com x = 0,050, sinterizada em 1350 °C, medida a 25 °C (a) e 350 °C (b) comparada com o BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1350 °C e medido em 350 °C.......... 103 **Figura 54** - Dependências das r esistividades de núc leos de g rãos (Núcleos), couraça de grão (Cour.), contornos de grãos (C.G.) e resistividade total (Total) em função do c ampo elétrico (E=V/h) aplicado nas amostras B a_{1-x}Er_xTiO₃ com x = 0,010, sinterizadas em 1300 °C (a) e (b), 1250 °C (c) e (d); e 1200°C (e) e (f), medidas a 25 e 350 °C, respectivamente. Todas as medidas feitas em 350 °C estão comparadas c om as m edidas da d ependência das r esistividades de g rãos e contornos de grãos para BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1300, 1250 e 1200 °C; também medidas em 350 °C.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	25
1.1. Motivações e Objetivo	27
1.2. Organização da Dissertação	29
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1. Propriedades Dielétricas e Materiais Ferroelétricos	33
2.1.1 Dispersão Dielétrica	35
2.2. Materiais Ferroelétricos	37
2.2.1. Titanato de Bário (BaTiO ₃): Características Principais	39
2.3. Efeito Termistor (PTCR) em Materiais Cerâmicos	40
2.4. Efeito Varistor em Materiais Cerâmicos	44
2.5. Espectroscopia de Impedância: Aspectos Básicos	47
2.5.1. Representação por Planos Complexos	50
2.5.2. Diagrama de Bode	52
2.6. Espectroscopia de Impedância em Materiais Eletrocerâmicos	55
2.7 Sinterização	59
CAPÍTULO 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	63
3.1. Planejamento Metodológico	65
3.2. Rota da Síntese, Processamento e Métodos de Caracterização	66
3.2.1 O Método dos Precursores Poliméricos	67
3.2.2. Parâmetros de Compactação e Prensagem	68

3.2.3. Sinterização6	39
3.3. Determinação de Estrutura: Difratometria de Raios X (DRX)	69
3.4. Caracterização morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão	de
Campo (MEV-FEG)	70
3.5. Medidas de Densidade	70
3.6. Caracterização Elétrica: Permissividade dielétrica relativa e resistividade em função d	da
temperatura e da voltagem	71
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1. C aracterísticas E struturais: D ifratogramas dos P ós C alcinados e das A mostra	as
Sinterizadas	75
4.2. Características Microestruturais e Grau de Densificação dos Materiais	80
4.3. Espectros térmicos da permissividade dielétrica	85
4.4. Resistividade Total em Função da Temperatura: Efeito PTCR	89
4.5. Resposta Dielétrica Analisada em Nível Microestrutural	92
4.6. Análise do Efeito Varistor em Nível Microestrutural via Espectroscopia de Impedância1	02
4.7. Análise do Efeito PTCR em Nível Microestrutural via Espectroscopia de Impedância 10	06
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES1	11
CAPÍTULO 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 17	15
REFERÊNCIAS	19

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1. Motivações e Objetivo

Existem numerosos materiais que apresentam variação de sua resistividade mediante al guma m udanca no s istema e m g ue es tão inseridos. P or ex emplo, s e houver tal variação por mudanças na temperatura do material, tem-se os chamados termistores, onde, se com o aumento da temperatura a resistividade diminuir, estes são classificados como termistores tipo NTCR (do inglês - Negative Temperature Coefficient of Resistivity). P or outro I ado, s e a r esistividade aumentar c om o incremento da temperatura, são denominados como termistores tipo PTCR (do inglês - Positivive Temperature Coefficient of Resistivity). Da mesma forma, há os resistores c om c omportamento de pendente da v oltagem, den ominados varistores; estes são materiais que, geralmente, apresentam alta resistividade se submetidos a baixas v oltagens, mas q ue, s ob a aç ão de altas voltagens, apr esentam um decréscimo não linear de resistividade, isto é, um comportamento não-ôhmico, para maiores valores de tensão (MOULSON; HERBERT, 2003). A maioria dos materiais que apr esentam a mbos os c omportamentos c itados s ão c erâmicos e , m ais comumente, c onhecidos p or el etrocerâmicas (RAHAMAN, 2 003). E m c omum, o efeito termistor do tipo PTCR e o v aristor, têm sua origem ligada a ex istência de propriedades semicondutoras, emergentes de junções n-p formadas entre os seus grãos e os seus contornos (ou regiões de interface) respectivamente.

Dentre os materiais cerâmicos que podem exibir semicondutividade, quando devidamente fabricados, destaca-se o titanato de bário, BaTiO₃, um ferroelétrico que em seu estado puro, apresenta energia de gap em torno de 3 eV e uma resistividade em temperatura ambiente em torno de 10^{10} até 10^{12} Ω.cm. Sua aplicabilidade devese principalmente à sua estabilidade química e por possuir alta resistência mecânica e térmica (VIJATOVIC, M. M.; BOBIC, J. D.; STOJANOVIC, B. A., 2008). O BaTiO₃, na sua f orma policristalina, é empregado principalmente n a f abricação de dispositivos capacitores, para isso é preparado com uma série de aditivos que visam aumentar sua constante dielétrica em larga faixa de t emperatura. Quando dopados com í ons t rivalentes (M^{3+}), s ubstituindo os íons de B a^{2+} , o u en tão, pe ntavalentes (M^{5+}) nos s ítios do T i⁴⁺, va lores de r esistividades da or dem 10^3 Ω.cm, ou ab aixo, podem s er o btidos, onde as p orções mais i nternas dos g rãos do p olicristal (os núcleos d o g rão) assumem s emicondutividade do t ipo-n e os s eus c ontornos ou

regiões interfaciais entre os grãos assumem semicondutividade do tipo-p. O material neste caso assume um caráter semicondutor, com uma junção n-p entre seus grãos e contornos, porém sem ter suas propriedades ferroelétricas suprimidas.

Muito embora a polarização inerente da ferroeletricidade, nesta situação de dopagem por í on t ri- ou p entavalente, não poder s er d eterminada c om facilidade devido ao c aráter c ondutivo pr edominante, s ua existência é c rucial p ara o entendimento do c omportamento P TCR des tes B aTiO₃ modificados. E m temperaturas abai xo da temperatura de C urie (T_c), a pol arização es pontânea é responsável pel a di minuição da barreira de pot encial existente n a j unção n -p na s regiões de contornos de grãos, facilitando a passagem de corrente através dessas microrregiões; no e ntanto, q uando e m t emperatura acima de T _c, a pol arização espontânea d esaparece (fase p araelétrica) e a p assagem d e c orrente el étrica é dificultada pela barreira de potencial da junção n-p. Em alguns casos, a resistividade do material pode aumentar em até 7 ordens de magnitude (HAERTLING,1999). Ou seja, a origem do efeito PTCR está em um mecanismo de alteração, via polarização local, da barreira de potencial. Um fenômeno físico que é abordado no item 2.3.

Quanto ao comportamento varistor, a eletrocerâmica que ex ibe a maior variação da resistividade com a voltagem aplicada é obtida pela mistura do óxido de zinco, ZnO, com óxido de bismuto, BiO₃. Os íons de Bi³⁺, substituindo os de Zn²⁺ na rede c ristalina, tendem a s e s egregar nas r egiões de i nterface. V erifica-se d esta maneira, o comportamento tipo-p para estas regiões, enquanto nas regiões internas dos g rãos, o comportamento tipo-n é dominante. Quanto a o transporte de c argas através do material, os m ecanismos basicamente de pendem d e um a bar reira de potencial decorrente, assim como no caso do "BaTiO₃ PTCR", da junção n-p entre os grãos e s eus c ontornos ou i nterfaces. E ntretanto, nes se c aso, a depe ndência d a ativação e s aturação da bar reira es tá l igada a di ferença de p otencial a plica na eletrocerâmica ao i nvés d a t emperatura, que s erá melhor ex plicado no i tem 2.4. Embora se utilize o ZnO modificado com Bi na maioria das situações, em regimes de baixa v oltagem a s ua s ensibilidade é c omprometida (CLARKE, 1999), po rtanto é interessante caracterizar o comportamento varistor que o BaTiO₃.

O o bjetivo do t rabalho apresentado nesta di ssertação é c aracterizar a correlação existente entre os efeitos termistor e varistor para uma eletrocerâmica de BaTiO₃ dopada com baixas concentrações de Er^{3+} , cujo r aio i ônico p ode as sumir valores que permitem substituição tanto dos sítios do Ba²⁺ quanto dos do Ti⁴⁺. Esta

propriedade anfotérica do raio iônico do Er^{3+} em relação ao $BaTiO_3$ é dependente da concentração do d opante e do pr ocessamento das a mostras, o que implica e m peculiaridades n a microestrutura e, c onsequentemente, n o c omportamento semicondutor e dielétrico do material (BUSCAGLIA et al, 2002).

1.2. Organização da Dissertação

No capítulo 2, através da seção 2.1, é dada uma abordagem introdutória aos conceitos e definições chaves para a compreensão dos mecanismos de polarização e s ua r elação c om as pr opriedades di elétricas d o t itanato de bá rio. I sso é consolidado na seção 2.2, onde estão descritas as características fundamentais do fenômeno da ferroeletricidade para este mesmo material. Nas seções 2.3 e 2.4, são fornecidas explanações, de acordo com o escopo do trabalho realizado, acerca dos efeitos termistor e v aristor, r espectivamente. As seções 2.5 e 2.6 destinam-se à apresentação dos fundamentos da es pectroscopia de impedância são introduzidos, com o propósito de esclarecer ao l eitor sobre os critérios e a metodologia utilizada para apresentação dos resultados. Por fim, a seção 2.7 traz uma breve explanação sobre os conceitos básicos acerca d a teoria de s interização, com o propósito de fundamentar al guns dos aspectos relativos a esta que foram considerados nes te trabalho.

Ao capítulo 3 é reservada a apresentação do planejamento experimental, da rota de s íntese e pr ocessamento, bem c omo as t écnicas experimentais e os respectivos métodos de caracterização empregados.

Os resultados são mostrados no capítulo 4, começando pelas características estruturais i nferidas através da t écnica d e difração de r aios-x (DRX), os as pectos morfológicos v ia m icroscopia de v arredura por em issão de c ampo (MEV-FEG) e suas associações c om a densificação d as a mostras es tudadas. A c aracterização elétrica é e ntão a presentada a partir d o i tem 4. 3, on de os c omportamentos dielétricos e suas especificidades são indicados e associam-se os comportamentos termistor e varistor em função das microrregiões distinguidas pela espectroscopia de impedância.

No capítulo 5 são apresentadas as c onclusões baseadas n a análise e discussão dos resultados.

O capítulo 6, por úl timo, traz al gumas sugestões considerando quais seriam as c aracterizações pertinentes a t rabalhos futuros q ue c orroborariam e desenvolveriam ainda mais a pesquisa apresentada neste trabalho.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste c apítulo s ão apr esentados os principais conceitos a s erem considerados ao longo de todo trabalho. A definição de materiais dielétricos e suas propriedades, bem como as grandezas físicas, consideradas fundamentais a estes, são abordadas. O contexto está direcionado à classe de materiais el etrocerâmicos ferroelétricos d otados de c aracterísticas relativas aos e feitos t ermistor e v aristor, conceitos t ambém ex plicados. Uma f undamentação t eórica em es pectroscopia d e impedância, voltada para s ua aplicação no estudo de materiais el etrocerâmicos, principalmente no q ue c oncerne a r epresentação de processos c ondutivos e de polarização, encerra o capítulo.

2.1. Propriedades Dielétricas e Materiais Ferroelétricos

De acordo com os fundamentos da física do estado sólido, materiais sem elétrons I ivres que apr esentam u ma *energia de gap* (energia necessária p ara promover um elétron da banda de valência para a banda de condução) de grande magnitude s ão conhecidos como di elétricos (KITTEL, 1996). Tal f ato i mplica na presença de uma alta resistividade nesses materiais, permitindo que sejam utilizados na fabricação de isolantes elétricos. Por outro Iado, esses materiais também podem ser utilizados na fabricação de o utros elementos de circuitos el étricos, como por exemplo, os capacitores.

Macroscopicamente, a capacitância, *C*, é de finida como a razão entre a carga, *Q*, ar mazenada e m pl acas c ondutoras, p ela di ferença de potencial, V, aplicada en tre es tas placas. C aso ex ista um material di elétrico de permissividade elétrica ε' preenchendo o es paço entre os condutores, notar-se-á um aumento da capacitância do sistema dado por:

$$C = C_o \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = C_o \kappa', \tag{1}$$

onde C_o , é a c apacitância tomada entre as placas vazias e κ' é a r azão entre a permissividade dielétrica do material e a c onstante de permissividade elétrica do vácuo, ε_o . A esta razão κ' é atribuído o nome de *permissividade dielétrica relativa* ou *constante dielétrica*, uma grandeza adimensional e intrínseca de cada material.

Do ponto de vista microscópico, é s abido que o fenômeno de aumento da capacitância, pel a i ntrodução de u m m aterial di elétrico ent re a s pl acas de u m capacitor, es tá i ntimamente r elacionado ao des envolvimento de u m pr ocesso conhecido como polarização, P, quando o material é s ujeito a u m campo e létrico (E = V/d); es te campo elétrico rearranja as cargas do m aterial em função de s ua intensidade, direção e sentido.

Os dielétricos são classificados por sua estrutura atômica em dois grupos. O primeiro grupo compõe os chamados di elétricos *apolares*, onde o al inhamento das cargas é produzido em função do campo elétrico aplicado; o que resulta na formação de *dipolos induzidos*. O s egundo g rupo d iz respeito a os di elétricos *polares* ou *dipolares*, c ujos dipolos j á ex istem n aturalmente (os c hamados *dipolos permanentes*), de tal forma que o campo elétrico, quando aplicado, atua orientando-os. O s pr ocessos de interação do c ampo e létrico com essas duas c lasses d e materiais dielétricos apresentados são denominados respectivamente de *polarização induzida* e de *orientação*.

Estes processos de polarização ocorrem via mecanismos distintos de forma independente ou c oncomitante, de pendendo da na tureza d o material. Em s e tratando de um pequeno deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo do átomo, é di to t ratar-se de u m processo de *polarização atômica ou eletrônica*. Se c aso o material f or c onstituído por I igações de c aráter i ônico, h á ai nda a c ontribuição relativa à tendência de alinhamento dos dipolos formados pelos íons em relação ao campo elétrico, ocorrendo *polarização iônica*. Ambos os mecanismos fazem parte do *processo de polarização induzida*.

Para as moléculas dotadas d e um momento de dipolo el étrico nat ural, denominadas *dipolares*, c omo por ex emplo, as da ág ua, t ambém t endem a s e polarizar, ou or ientar-se e m r elação ao c ampo el étrico aplicado, t ratando-se d e *polarização dipolar*. Por fim, há a *polarização espacial* ou por *difusão*, quando há um deslocamento de cargas até uma barreira física do material. Estes mecanismos, por sua v ez, fazem p arte do *processo de polarização de orientação* No c aso de u m material cerâmico, essa barreira é formada possivelmente pelos contornos de grãos ou u ma h eterogeneidade d e fase (CHO; Y OON, 2 001; MOULSON; HE RBERT, 2003). O s pr ocessos e os s eus r espectivos m ecanismos descritos ac ima s ão apresentados esquematicamente na Figura 1.


Figura 1 - Mecanismos de Polarização (eletrônica, iônica, dipolar e espacial ou por difusão) representados, esquematicamente, antes e depois de um campo elétrico, *E*, ser aplicado (CHO; YOON, 2001; MOULSON; HERBERT, 2003).

2.1.1 Dispersão Dielétrica

Seja um campo elétrico, *E*, alternado em frequência, *f*, aplicado ao material dielétrico, dado por:

$$E = E_0 \exp(j\omega t); \ \omega = 2\pi f , \qquad (2)$$

onde ω é a f requência ang ular e $j = \sqrt{-1}$. S egundo a l iteratura (MOULSON; HERBERT, 2003; MACDONALD; BARSOUKOV 2005), a polarização dependente do tempo p ara os m ateriais dielétricos, quando expressa em função da f requência, obedece ao modelo de Debye. A polarização em função do campo elétrico definido na equação (2) pode ser expressa como:

$$P'(t) = \frac{\varepsilon_0(\kappa_s - \kappa_\infty)}{1 + j\omega\tau} E_0 \exp(i\omega t),$$
(3)

assumindo um a constante di elétrica complexa, $\kappa^* = \kappa' - j\kappa''$ as equações (4) e (5) mostram:

$$\kappa' = \kappa_{\infty} + \frac{(\kappa_s - \kappa_{\infty})}{[1 - (\omega\tau)^2]}$$
 e (4)

$$\kappa'' = \frac{(\kappa_s - \kappa_\infty)}{[1 - (\omega\tau)^2]} \omega\tau.$$
(5)

onde κ_{∞} é a c onstante dielétrica r elativa em altas frequências e κ_s é a constante dielétrica estática e $\tau = 1/\omega_0$ é o tempo de relaxação dos dipolos.

As equações (4) e (5) são conhecidas como as relações de dispersão de Debye. E stas compõem u m modelo b ásico d e descrição d o comportamento da relaxação di elétrica para di polos i deais, s em v ínculos de interação ou de forças restauradoras, resultando em uma dependência exclusiva com a frequência.

Separadamente, representadas em função da f requência, a parte real, κ' , apresenta u ma s érie de patamares, c ujos pontos d e i nflexão s ão da dos por ω_0 . Nestes mesmos v alores de ω_0 , o c omportamento de κ'' é visto a través de sucessivos picos. Na Figura 2, esses gráficos são mostrados em conjunto, com os valores correspondentes aos processos de polarização apontados.



Figura 2 – Dependência da parte real κ ' e da parte imaginária κ '' com a frequência, evidenciando os processos de polarização correspondentes (MOULSON; HERBERT, 2003).

2.2. Materiais Ferroelétricos

De um po nto de vista es trutural, m ateriais que ex ibem pol arização permanente se encontram em uma condição de equilíbrio na qual os centros de carga pos itivos e neg ativos n ão s ão coincidentes. I sto I eva a existência de u m momento de dipolo permanente, o qual pode ser reorientado com a aplicação de um campo el étrico ex terno. Denomina-se es sa classe de m ateriais, cristalinos ou policristalinos como *ferroelétricos*, termo cunhado em analogia com comportamento *ferromagnético*. Nos f erroelétricos, di polos elétricos adj acentes com m esma orientação formam estruturas conhecidas como domínios ferroelétricos.

Além da r eversibilidade d o al inhamento d os di polos el étricos, em di reção e/ou s entido, estes m ateriais pos suem um a t emperatura crítica na qual o ordenamento dos dipolos el étricos é per dido e o material dei xa de ser ferroelétrico para t ornar-se *paraelétrico*, esta t emperatura r ecebe o n ome d e *temperatura de Curie* e é di ferente para c ada m aterial. Após e ssa t ransição d e fase, ou s eja, em T>T_C, κ' é descrito via lei de *Curie-Weiss*:

$$\kappa' = \frac{C}{T - T_{CW}} , \qquad (6)$$

nesta equação *C* é a *constante de Curie- Weiss*, cujo valor é d a ordem de 10^{5} °C para a maioria dos ferroelétricos, T é a temperatura instantânea do sistema e T_{CW} é a *temperatura de Curie-Weiss*, temperatura na qual a polarização total do material se anula. É importante salientar que a igualdade, ou não, entre a temperatura de Curie-Weiss e a temperatura de Curie, determina se a transição de fase em questão será de 1ª ordem (T_{CW} < T_C) ou de 2ª ordem (T_{CW} = T_C) (DEVONSHIRE, 1964).

Por f im, h á o as pecto da hi sterese, a de pendência da polarização c om respeito a o campo el étrico externo aplicado no material ferroelétrico, mostrada n a figura 3.



Figura 3 - Curva de histerese da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado em materiais ferroelétricos (GUARANY, 2004).

Quando o al inhamento dos domínios é m áximo, o m aterial at inge a máxima polarização, conhecida como *polarização de saturação* (P_{sat}). Reduzindo-se o campo aplicado à zero, o material pr eserva c erto g rau d e p olarização, c onhecida c omo *polarização remanescente* (P_r). Invertendo-se o c ampo, a p olarização s e r eduz a zero e, a seguir, é invertida até atingir novamente a saturação. O campo necessário para anular a polarização é conhecido como *campo coercitivo* (E_c). Esta reorientação da pol arização observada nos materiais f erroelétricos é responsável pelos al tos valores de ε que el es apr esentam (desde c entenas a té m ilhares ou dezenas d e milhares de unidades), fazendo deles os materiais ideais para integrar e ot imizar o

desempenho de capacitores em circuitos eletrônicos.

2.2.1. Titanato de Bário (BaTiO₃): Características Principais

O t itanato de bário, B aTiO₃ (BT) f oi um dos pr imeiros materiais com comportamento ferroelétrico a s er es tudado (VON H IPPEL, 1950; J AFFE, 1971; RAVEAU, 2 007). Trata-se de u m material pertencente à família de m ateriais que possuem formula estrutural do tipo ABO₃, as *perovskitas*, nome dado em ênfase ao isomorfismo relativo ao CaTiO₃ (RAVEAU, 2007). Tomando como o exemplo o B T, idealmente, as per ovskitas s ão v isualizadas c omo u m s istema cristalino do t ipo cúbico visto na Figura 4.



Figura 4 - Célula uni tária ideal p ara a es trutura t ipo per ovskita do B aTiO₃ (MOULSON; HERBERT, 2003).

Trata-se, portanto, de uma estrutura compacta formada por planos de í ons de Ba²⁺ e O²⁻ se alternando ao longo da família de di reções < 111>. Os interstícios octaédricos r esultantes des se e mpilhamento s ão pr eenchidos pelos í ons T i⁴⁺ (BHALLA; GUO; ROY, 2000). Os valores dos parâmetros de rede variam em função da temperatura e pr essão, portanto, há a ocorrência d e pol imorfismo. F ases c om sistema cristalino romboédrico e ortorrômbico mostram pontos de transição em torno de -90 ° C e 5 ° C, r espectivamente. A f ase ferroelétrica t etragonal, oc orre aproximadamente entre 5 ° C e 1 25 ° C e em t emperaturas s uperiores, a fase paraelétrica c uja es trutura é c úbica (Figura 5), predomina. E ntretanto, t anto as transições de fase quanto as grandezas associadas ao comportamento dielétrico do material são alterados em função da presença de defeitos e/ou impurezas na rede

cristalina e, quando pol icristalino, dos parâmetros de síntese e processamento. (VIJATOVIC, M. M.; BOBIC, J. D.; STOJANOVIC, B. A., 2008 I; II).



Figura 5 - Gráfico da constante di elétrica, κ ', em função da temperatura, medida para uma amostra de B aTiO₃, evidenciando a temperatura de C urie (T_C) na qual ocorre a transição d o comportamento ferroelétrico (estrutura c ristalina t etragonal) para o comportamento paraelétrico (estrutura cristalina cúbica).

2.3. Efeito Termistor (PTCR) em Materiais Cerâmicos

Os comportamentos da resistividade em função da temperatura, dividem-se em 2 tipos: *NTCR* (*do inglês negative temperature coefficient of resistivity*) e *PTCR* (*positive temperature coefficient of resistivity*). Os semicondutores, os dielétricos e os isolantes apresentam um comportamento *NTCR*, pois a condutividade aumenta com a temperatura e consequentemente a r esistividade di minui. Nos metais ocorre u m comportamento ligeiramente do tipo *PTCR*, enquanto que em materiais cerâmicos compostos por ligações predominantemente i ônicas, estrutura do tipo perovskita e dopados (o BaTiO₃ é um caso) o efeito *PTCR* é muito mais acentuado. (MOULSON; HERBERT, 2003).

O BaTiO₃ puro é considerado um material isolante, com energia de *gap* da ordem de 3 e V e uma resistividade a temperatura ambiente em torno de $10^{10} \Omega$.cm. Quando es te é dopado com cátions trivalentes (por exemplo La³⁺, Y³⁺ e Gd³⁺) e m

substituição preferencial aos í ons de B a²⁺, ou então, pe ntavalentes (por ex emplo Nb⁵⁺, Ta ⁵⁺ e Sb ⁵⁺) sendo dessa f orma os í ons de T i⁴⁺ substituídos, el e adq uire comportamento semicondutor e podem ser obtidas resistividades da ordem de 10^{3} - $10^{5} \Omega$.cm a t emperatura a mbiente (LINES; G LASS 1 977; CHI ANG, DUNB AR P. BIRNIE; KINGERY, 1997; HAERTLING, 1999).

Para s atisfazer a c onservação de c arga, di versos m ecanismos p ara a formação d e es truturas de de feitos na r ede cristalina s ão propostas (TING et al., 1990; UREK; DROFENIK, 1999; JIANG et al., 2003; CHEN, 2007). As equações de equilíbrio químico de (7) a (12), s ervem como exemplo d e al gumas das pos síveis estruturas de defeitos que concomitantemente, ou não, fazem parte do processo de surgimento do comportamento semicondutor no titanato de bário.

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{3+} \rightarrow Ba^{2+}{}_{1-x} M^{3+}{}_{x} Ti^{4+}{}_{1-x} (Ti^{4+} e^{-})_{x} O_{3}^{2-},$$
(7)

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{5+} \rightarrow Ba^{2+}Ti^{4+}{}_{1-2x} M^{5+}{}_{x} (Ti^{4+} e^{-})_{x} O_{3}^{2-},$$
(8)

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{3+} \rightarrow Ba^{2+}{}_{1-x} M^{3+}{}_{x} Ti^{4+}{}_{1-x/4} (V_{Ti})_{x/4} O_{3}^{2-},$$
(9)

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{3+} \rightarrow Ba^{2+}{}_{1-3x/2} (V_{Ba})_{x/2} M^{3+}{}_{x} Ti^{4+} O_{3}^{2-},$$
(10)

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{5+} \rightarrow Ba^{2+}Ti^{4+}{}_{1-5x/4} M^{5+}{}_{x} (V_{Ti})_{x/4} O_{3}^{2-} e$$
(11)

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_{3}^{2-} + x M^{5+} \rightarrow Ba^{2+}{}_{1-x/2} (V_{Ba})_{x/2} Ti^{4+}{}_{1-x} M^{5+}{}_{x} O_{3}^{2-}.$$
(12)

As equações (7) e (8) des crevem um mecanismo o nde, para s atisfazer o excesso de c argas positivas, o Ti⁴⁺ deve capturar um elétron mudando seu estado de oxidação para Ti³⁺ (Ti⁴⁺ + e⁻ \leftrightarrow Ti³⁺). Dessa forma, quando um campo elétrico é aplicado s obre o material, o s el étrons po dem s er ex citados p ara a ban da d e condução e o material mostra uma semicondutividade tipo *n*. As equações de (9) a (12) descrevem o s urgimento d e v acâncias de c átions, as q uais i mplicam e m semicondutividade de tipo *n*, nas microrregiões correspondentes aos g rãos do policristal, e semicondutividade do t ipo *p*, para os c ontornos de grão (com a al ta concentração de vacâncias). A concentração do cátion doador (La³⁺, Nb⁵⁺, etc) a ser

utilizado para induzir o estado semicondutor do material é um fator importante que precisa ser controlado. Em excesso, vacâncias catiônicas criam uma diminuição da mobilidade el etrônica para a ba nda de condução (HENNINGS; SCHREINEMACHER, 199 4; HANSEN; H ENNINGS; S CHREINEMACHER, 19 98; CHEN, Y. L.; YANG, 2011).

A interface *n-p*, formada entre grãos e contornos de grãos nas cerâmicas, é fundamental para o desenvolvimento do efeito *PTCR* no material. Com o aumento da temperatura, a r esistividade do B T do pado s egue um r egime d o t ipo *NTCR*, n o entanto, quando a t empertaura atinge o v alor de T_C , a r esistividade au menta abruptamente, atingindo v alores g eralmente de 2 a 5 or dens de superiores e m relação àqueles abaixo da transição de fase, que pode ser visto como o surgimento uma barreira de potencial ϕ durante a transição e que agora precisa ser vencida para ocorrer condução.

O primeiro modelo desenvolvido para explicar a anomalia *PTCR* foi proposto por H eywang, s egundo o qua I, e ste e feito é devido à existência de barreiras d e potencial nos contornos de g rãos (HEYWANG, 1964). Trata-se de uma barreira de potencial do tipo S chottky, cuja natureza d e sua formação está fora do al cance do escopo deste trabalho (KITTEL, 1996). Atualmente, muitas evidências experimentais sugerem a validade deste modelo. Como resultado, as resistividades de grãos (ρ_g) e de contornos de grãos (ρ_{cq}) combinam-se da forma:

$$\rho_{Total} = \rho_g + \rho_{cg} = A \ e^{\left(\frac{E}{2kT}\right)} + B \ e^{\left(\frac{E}{2kT} + \frac{e\phi}{kT}\right)},\tag{13}$$

onde *A* e *B* são os f atores pré-exponenciais fracamente de pendentes d a temperatura, *E* é a energia de ativação do salto do el étron à banda de condução desde o ní vel doa dor, *k* a constante de Boltzmann, e *T* a temperatura absoluta. A barreira, ϕ , está relacionada com a sua espessura física, *d*, através da equação de Poisson, pela relação:

$$\phi = \frac{e^2 N_d d^2}{2 \kappa'_g \varepsilon_o} , \qquad (14)$$

sendo N_d a c oncentração de es tados doadores i onizados, κ'_g a per missividade dielétrica relativa dos grãos, ε_o a permissividade dielétrica do vácuo e *e* a carga do elétron. Relembrando que acima de T=T_C, a permissividade dielétrica dos materiais ferroelétricos decresce com a temperatura segundo a l ei de Curie-Weiss, e quação (6), hav endo um i ncremento brusco d a r esistividade ac ima d e T_C associado a o aumento do fator exponencial de ρ_{cg} , equação (13), até a saturação da barreira ϕ em T=T_{máx}, iniciando-se outro regime de condução do tipo *NTCR*.

Contudo, muitos aspectos do efeito PTCR e sua interpretação microscópica, que incluem a origem física de uma barreira de potencial nestes materiais a base de BaTiO₃, têm sido em muitos casos "controversos". Enquanto que no modelo original de Heywang (HEYWANG, 1964) a formação de defeitos aceitadores (do tipo p) na superfície dos grãos foi at ribuída a i mpurezas, pos teriormente Jonker (JONKER, 1964) propôs um a modificação, onde a o xidação da s uperfície dos g rãos (por adsorção de ox igênio) at ua como a principal causadora dos estados aceitadores interfaciais. Também, Jonker i ntroduz a pol arização i nstantânea (ferroelétrica) dos grãos, na faixa de temperaturas abaixo de T_C, como a causa da compensação das cargas es paciais na bar reira de potencial, on de o material m ostra um comportamento do tipo NTCR como é típico de materiais semicondutores (JONKER, 1964). Daniels considera níveis aceitadores intrínsecos no material promovidos por vacâncias, especialmente de Ba²⁺, nos contornos de grãos (DANIELS; WERNICKE, 1976). Lew is ressalta a importância d a s egregação de impurezas e es tado de oxidação da s uperfície dos g rãos c omo fonte d o e feito PTCR nestes m ateriais (LEWIS; C ATLOW; CASSELTON, 1 985). D e fato, ne nhum d os m odelos e/ou hipóteses acima mencionados consegue explicar independentemente o perfil total da anomalia PTCR. A Figura 6 mostra graficamente a junção entre os modelos de Heywang-Jonker para descrever o comportamento termistor nos materiais a base de BaTiO₃ policristalino dopado (HUYBRECHTS; ISHIZAKI; TAKATA, 1995).



Figura 6 - Comportamento t ípico de um dispositivo t ermistor *PTCR* composto de BaTiO₃ dopado com lantânio (HUYBRECHTS; ISHIZAKI; TAKATA, 1995).

2.4. Efeito Varistor em Materiais Cerâmicos

Um material que apresenta uma alta resistividade para uma baixa voltagem e, so b i nfluência d e uma a lta v oltagem, apresenta ba ixa resistividade, p ode s er utilizado como parte de um elemento de proteção de um circuito elétrico quando este é s ubmetido a aç ão de correntes *transientes*. U m material q ue apr esenta tais características é denominado *Varistor* (PUYANÉ, 1995; CLARKE, 1999).

A princípio, para valores de corrente ou voltagem considerados pequenos, é possível perceber que a relação entre essas grandezas segue um regime linear de acordo c om a l ei de Ohm (uma relação ôhmica), ou seja, a resposta elétrica do material corresponde a uma resistência ou resistividade constante. Com o aumento das g randezas de en trada (voltagem o u c orrente), a p artir de um valor limiar, o comportamento do varistor ent ra em um r egime de operação on de a s ua resistividade r esultante n ão apr esenta mais v alores l ineares, i sto é , u m comportamento não ôhmico. Dessa forma, a des crição da variação das grandezas macroscópicas d entro des se i ntervalo obe dece a s eguinte relação d e

proporcionalidade:

 $I \propto V^{\alpha}$,

onde expoente α indica o quão rápido o aum ento da corrente ocorre, em função da intensificação da voltagem, por i sso α é utilizado como um fator i mportante para medir a velocidade da resposta do varistor em aplicações práticas.

Dentre os materiais cerâmicos utilizados como varistores, des tacam-se o carbeto de silício, SiC, o óxido de z inco, ZnO e o dióxido de titânio, TiO₂. Porém utilizam-se comercialmente compósitos cerâmicos a base de ZnO, os quais podem apresentar valores de α da ordem de até 200. Em estado puro, o ZnO apresenta energia de g ap da ordem de 3,2 eV, um valor característico de materiais isolantes, mas quando este é m isturado com óx ido de bi smuto, Bi₂O₃, há s egregação nas regiões i ntergranulares do pol icristal formado e s urgimento de propriedades semicondutoras e ntre os g rãos e s eus c ontornos, i nerentes a o c omportamento varistor (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1995). O tr ansporte d e c argas através do material depende de uma barreira de potencial também do tipo Schottky, tal como ocorre no e feito termistor, modelado pela equação (13). Entretanto, nesse caso, a dependência da ativação e saturação da barreira estão ligadas à diferença de potencial aplicado a amostra e não a temperatura. No caso do efeito varistor, as propriedades não l ineares s urgem e m função d a s upressão dessa bar reira. N a Figura 7, há u ma da s pos síveis m aneiras de i lustrar o c omportamento d e u m material varistor através de um gráfico de tensão, V, versus a corrente aplicada, I.

(15)



Figura 7 - Comportamento i deal de um material v aristor em função d a c orrente el étrica (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1997).

Conforme o gráfico apresentado na Figura 7 é possível observar que quando a v oltagem é s uficientemente bai xa (região I), a c orrente r esultante q ue passa através dos contornos de grãos, implica em um comportamento ôhmico. Conforme a voltagem nos contornos atinge um nível alto suficiente, um valor de limiar ou "gatilho" para o pr ocesso, a b arreira de p otencial é s uprimida d e t al m aneira a permitir a passagem de um fluxo de cargas, assim, um incremento de proporção exponencial na corrente (ou dens idade de corrente do m aterial) é notado em função d e um aumento discreto da voltagem, ou seja, um comportamento não ôhmico (região II). Por f im quando a de nsidade de corrente at inge ní veis críticos para a banda d e condução do m aterial, a r esistência (ou r esistividade) v olta a um comportamento ôhmico (Região III), em grande, parte devido a resistividade intrínseca dos grãos da cerâmica (GREUTER; BLATTER, 1990).

Se e nfatiza q ue os pr ocessos de s egregação e formação de fases intergranulares e os m ecanismos f ísicos envolvidos na at ivação do pot encial de barreira, quando s e trata do comportamento v aristor, são b em mais complexos do que foi abordado no texto acima. O objetivo principal deste tópico é apenas ressaltar a conexão entre os meios de ativação em comum para um material que, como por exemplo o B aTiO₃ dopado, pode emergir como termistor e/ou varistor, algo que de

fato é i mplícito, mas não precisamente posicionado pela literatura consultada (BLATTER; GREUTER, 1986a; b; CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1995; OBA; ADACHI; TANAKA, 2000; MOULSON; HERBERT, 2003; SATO; YAMAMOTO; IKUHARA, 2007; KÖRNER; ELSÄSSER, 2011).

2.5. Espectroscopia de Impedância: Aspectos Básicos

Através de u ma as sociação entre a r esposta elétrica d a a mostra c om modelos de c ircuitos eq uivalentes, a es pectroscopia de i mpedância t em s ido aplicada c om s ucesso n a c aracterização d e di ferentes propriedades elétricas e m nível microscópico, para di versas es pécies de materiais. S eu objetivo c onsiste n a determinação quantitativa da magnitude da resistência, capacitância e indutância, as quais pod em es tar as sociadas a diferentes microrregiões, processos de c ondução e/ou polarização locais em um meio heterogêneo. Do ponto de vista experimental, as grandezas são expressas em função da frequência, $f = \omega/2\pi$.

Esta técnica é baseada no processamento da resposta elétrica (impedância elétrica c omplexa, $Z^*(\omega)$) d a a mostra a partir d a a nálise da corrente r esultante, $I^*(\omega)$, defasada de um ângulo ϕ , em resposta a uma voltagem alternada aplicada de frequência v ariável, $V^*(\omega)$. G eralmente, a m agnitude da voltagem apl icada, V_o , é mantida em valores suficientemente baixos para garantir uma relação de linearidade entre o sinal de entrada e o de saída. Isto permite definir a impedância elétrica como uma generalização da lei de Ohm:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_o \exp(j\omega t)}{I_o \exp(j\omega t + \phi)} = Z_o \exp(-j\phi),$$
(16)

sendo $V^*(\omega)$ e $I^*(\omega)$ representados como quantidades complexas em coordenadas polares. Valores fixos, I_o e Z_o , d efasados de um â ngulo ϕ são uma forma simplificada de descrever o comportamento em um regime estacionário.

Outras informações r elevantes s obre o s istema e m an álise p odem s er obtidas ex pandindo o t ermo ex ponencial e c onsiderando s ua c orrelação c om o sistema de coordenadas cartesianas. Isto é:

$$Z^* = Z' - jZ'' = Z_o \cos\phi - jZ_o \sin\phi, \tag{17}$$

com a p arte real, $Z' = Z_o cos \phi$ e i maginária $Z'' = jZ_o sen \phi$ separadas. Dessa forma, define-se o ângulo de fase, ϕ , como:

$$\phi = tg^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'}\right),\tag{18}$$

e o módulo de Z^* é:

$$Z_o = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}.$$
(19)

Da equação (19), admitindo-se uma amostra de área de seção transversal, *A* e espessura *d*, como as grandezas que compõem o seu fator geométrico é possível, de forma análoga ao que é feito pela lei de ohm, obter a resistividade, ρ , do material em estudo, ou seja:

$$\rho = Z_o \frac{A}{d} , \qquad (20)$$

a qual, tratada como uma quantidade complexa ρ^* é expressa como:

$$\rho^* = Z^* \frac{A}{d} = (Z' - jZ'') \frac{A}{d} = \rho' - j\rho'' , \qquad (21)$$

e s e c aso l evada e m conta uma condutividade, σ , g randezas semelhantes po dem ser encontradas. Tomando-se o i nverso da impedância, de nominada ad mitância, *Y*, que na forma complexa, *Y*^{*}, é:

$$Y^* = Y' + jY''.$$
 (22)

e a c apacitância po de s er r elacionada c om a i mpedância o u a a dmitância, d a seguinte forma:

$$C^{*}(\omega) = C^{*} = C' - jC'' = \frac{1}{j\omega Z^{*}(\omega)} = \frac{Y^{*}}{j\omega}.$$
 (23)

Desconsiderando a o corrência de fenômenos i ndutivos, os quais ocorrem em o utras c lasses de m ateriais, por ex emplo, c erâmicas magnéticas o u as multiferróicas; es tas s ão as g randezas bás icas, r eferentes ao es tudo do comportamento de materiais di elétricos (MOULSON; H ERBERT, 2003). L ogo é possível inquirir, de acordo com essas noções, como a resposta dielétrica pode ser modelada em termos de elementos elétricos (circuitos equivalentes), tanto resistivos quanto capacitivos, associando-os à microestrutura e/ou mecanismos de cinética de reação.

Muito e mbora os modelos d e c ircuitos equivalentes c onstituam os bl ocos fundamentais da espectroscopia de impedância, os métodos de representação dos dados obtidos são da mesma maneira, um componente fundamental dessa técnica. Para o estudo de m ateriais dielétricos, e mpregam-se frequentemente os pl anos complexos de capacitância (veja Figura 9), por ser esta a característica de interesse mais r ecorrente. A d esvantagem desse t ipo de gr áfico, é q ue p ara t empos d e relaxação muito próximos, e/ou, intervalos onde a grandeza investigada possui uma intensidade fraca, pode haver um obscurecimento quanto às faixas de frequência a serem especificadas (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

É com o objetivo de sanar essa deficiência que outro tipo de apresentação dos resultados pode ser combinado com os planos complexos; são os *diagramas de Bode*, cuja as sociação das medidas em função da frequência é muito mais clara. Portanto, nos itens 2.5.1 e 2.5.2, são apresentadas breves explanações acerca da natureza destas duas representações gráficas, os planos complexos e o di agrama de bod e, respectivamente (MACDONALD; B ARSOUKOV, 200 5; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

2.5.1. Representação por Planos Complexos

A parte imaginária, $Z'' = jZ_o sen\phi$, e a parte real, $Z' = Z_o cos\phi$ da impedância complexa, para um valor fixo do ângulo de fase, são componentes de um diagrama de A rgand. N este c aso, o eixo das ordenadas é atribuído à parte i maginária, enquanto que a parte real é expressa nas abscissas; o resultado é a composição de um vetor de módulo Z_o , denominado *fasor*, inclinado por um ângulo ϕ em relação ao eixo Z', conforme visto na Figura 8.



Figura 8 - Representação es quemática na forma vetorial do di agrama de A rgand (SOUZA, 2010).

No e ntanto, ao t ratar a questão do p onto de v ista di nâmico, é pr eciso considerar as ex pressões matemáticas para a i mpedância quanto ao d omínio da frequência. U m ex emplo des se c aso é o da i mpedância de u m c ircuito *RC* em paralelo, tal que a equação para $Z^*(\omega)$ pode ser escrita como:

$$Z^{*}(\omega) = Z' - jZ'' = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^{2}} - j\frac{\omega R}{1 + (\omega\tau)^{2}},$$
(24)

Substituindo $\omega = \omega_o = 1/\tau$, a equação (24) pode ser reescrita como:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2,$$
(25)

que é a equação analítica da circunferência, com raio R/2 e centro nas coordenadas (R/2, 0). Conclui-se que o modo de representação da impedância dada em função da f requência, em um plano complexo, nat uralmente segue a f orma de u m semicírculo de di âmetro R; a r esistência t otal m edida p elo a parato ex perimental, representado genericamente na Figura 9. Tal gráfico também pode ser denominado como *espectro de impedância*.



Figura 9 - Plano complexo para o espectro de i mpedância de um circuito RC em paralelo (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

Cada ponto do s emicírculo v isto na Figura 9 é equivalente a o v alor da impedância em função da frequência crescente da di reita para esquerda (sentido anti-horário). O po nto de máximo do g ráfico, por s ua v ez, c orresponde as coordenadas (R/2, R/2) ou [$Z'(\omega_o)$, $Z''(\omega_o)$] (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

Os pl anos c omplexos s ão m uito u tilizados, poi s s eu formato permite u ma compreensão abrangente sobre quais são os possíveis mecanismos ou fenômenos reguladores d o c omportamento da a mostra. S e, p or ex emplo, for obtido u m semicírculo per feito, t rata-se d e u m m aterial q ue pos sui u m t empo de r elaxação único e muito b em definido, u m modelo i deal. C aso o s emicírculo apr esentar u m

deslocamento de s eu ponto c entral (R/2) em relação ao ei xo da s abs cissas (vide Figura 9), o gráfico assume o formato de um arco de círculo. Este último caso é mais próximo do c omportamento real dos materiais, onde na realidade mais de um arco de círculo (semicírculo), em g eral, s ão aferidos e m odelos mais det alhados s ão necessários. No entanto, des vantagens quanto a dificuldades de identificação clara da d ependência da frequência, para os a rcos c om t empos de r elaxação m uito próximos, por exemplo, dificulta a c onfiabilidade no modelo de c ircuito equivalente assumido como plausível. Portanto, se faz necessário identificar regiões distintas em função da frequência, de uma forma mais clara, neste caso os diagramas de Bode são muito mais úteis (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

2.5.2. Diagrama de Bode

Como ferramenta complementar ao plano complexo, os diagramas de Bode assumem u ma função d e ex trema u tilidade. Trata-se de doi s g ráficos, o nde individualmente, são expressos os valores do módulo da impedância, Z_o , e do ângulo de f ase, ϕ , ambos e m f unção da f requência apresentada em es cala logarítmica. Dessa maneira, tendências e comportamentos, c ujos v alores s e encontram muito próximos em u ma escala l inear, pod em s er m elhor di stinguidos (MACDONALD, 2005; ORAZEM, 2008).

Para uma melhor compreensão, do comportamento do ângulo de fase em função da impedância, (equação 18), a Figura 10 apresenta um gráfico genérico das impedâncias para doi s c ircuitos *RC*, cada q ual c om os r espectivos resistores e capacitores em p aralelo, associados em sé rie. São d ois s emicírculos c om n ove fasores traçados a partir da origem, marcados em ordem decrescente de al tas para baixas f requências; r essaltando que s eus comprimentos c orrespondem ao módulo da i mpedância, ex pressa pel a eq uação (19), enq uanto o ângulo de fase, ϕ , é tomado a partir do eixo real, destacado para o fasor número 9.



Figura 10 - Plano complexo formado por 2 blocos de circuitos *RC* associados com os respectivos fasores desenhados a partir da origem.

Para o semicírculo situado na faixa de frequências mais altas, os fasores de 1 a 5, mostram uma variação de $\phi \rightarrow 90^{\circ}$ até $\phi \rightarrow 0^{\circ}$. Então, a partir de 5, o ângulo volta a aumentar, atingindo um valor máximo em 7 e tendendo ao mínimo em 9.

Se considerarmos um *único* circuito *RC* em série ou paralelo, de acordo com o m odelo d e D ebye, a frequência d e r elaxação, ω_o , c orresponde à $\phi \rightarrow 45^o$. Entretanto para dois semicírculos, é possível compreender através da Figura 10, que não é possível obter um mesmo ângulo de fase para os dois tempos ou frequências de r elaxação. A v ariação d o m ódulo d a impedância nos d ois c asos, por s ua v ez, denota um comportamento inversamente proporcional ao ângulo de fase (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Assim sendo, as Figuras 11 e 12 mostram, como exemplo, os diagramas d e B ode para u m c ircuito *RC* em s érie e em paralelo, am bos c om $R = 1000 \Omega$ e $C = 1\mu F$, r espectivamente. Já na Figura 13, são vistos os diagramas correspondentes à as sociação de dois c ircuitos *RC* em p aralelo, associados em série, cujos planos complexos se as semelham a Figura 10, com $R_1 = R_2 = 1000 \Omega$, $C_1 = 1\mu F$ e $C_2 = 1nF$.



Figura 11 - Diagramas de Bode para um circuito *RC* em série $R = 1000 \Omega$ e $C = 1 \mu F$.



Figura 12 - Diagramas de Bode para um circuito *RC* em paralelo com $R = 1000 \Omega$ e $C = 1\mu F$.



Figura 13 - Diagramas de B ode p ara d ois c ircuitos RC em p aralelo associados com $R_1 = R_2 = 1000 \Omega$, $C_1 = 1 \mu F$ e $C_2 = 1 n F$.

Considerando a Figura 13, n ota-se qu e o gráfico d e $Z_o vs f$, m ostra d ois patamares, estes são os valores da parte real da impedância, Z', para cada bloco de circuito *RC* separadamente. O gráfico de $\phi vs f$ pode ser compreendido com a ajuda da F igura 10, seguindo a v ariação d as magnitudes dos ângulos dos fasores (os ângulos de fase), correspondentes ao semicírculo no i ntervalo de frequências mais baixas, até $\phi \rightarrow 90^{\circ}$, correspondente ao semicírculo de altas frequências. Portanto, é por p ermitir a i dentificação da t ransição e ntre um s emicírculo e o utro c om mais facilidade, que o di agrama de $\phi vs f$ pode ser ut ilizado como um a ferramenta de grande u tilidade, principalmente e m materiais c om c omportamento dielétrico (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; ORAZEM; TRIBOLLET 2008).

2.6. Espectroscopia de Impedância em Materiais Eletrocerâmicos

A espectroscopia d e impedância per mite a modelagem do comportamento elétrico de materiais el etrocerâmicos, p ela as sociação em s érie, de bl ocos d e circuitos *RC* em p aralelo, os q uais por s ua v ez c orrespondem a di ferentes microrregiões da a mostra em análise. Dessa forma, é possível associar a resposta elétrica, c om as pectos m icroestruturais ou em al guns c asos estruturais, o que dependerá estritamente das faixas de frequência ut ilizadas dur ante o ensaio. Em particular, o t itanato de bário, BaTiO₃, é u m dos casos mais notáveis de aplicação dessa metodologia de análise, sendo um espectro típico de sua impedância, medida em altas temperaturas, mostrado na Figura 14.



Figura 14 – Plano c omplexo do BaTiO₃ medido a 40 1 °C, co m $R_1 \approx 3,75 \ K\Omega$,

$$C_1 \approx 5 \times 10^{-10} F$$
, $R_2 \approx 2,25 K\Omega e C_2 \approx 2 \times 10^{-8} F$ (GARCÍA-SÁNCHEZ et al,2003).

Matematicamente, de ac ordo c om o modelo de D ebye, a oc orrência d e vários semicírculos, associados a impedância num conjunto de circuitos *RC*, é da da por:

$$Z^{*}(\omega) = \sum_{i} \left[\frac{(R_{o})_{i}}{1 + \omega^{2}(\tau_{o}^{2})_{i}} + j \frac{\omega(\tau_{o}R_{o})_{i}}{1 + \omega^{2}(\tau_{o}^{2})_{i}} \right].$$
 (26)

onde o índice *i*, indica o número de semicírculos levados em consideração. Nota-se, entretanto, que a Figura 14 é composta por arcos de círculo sobrepostos, portanto na prática, a equação (26) representa apenas uma aproximação dos valores de impedância para as diferentes m icrorregiões mostradas. Ocorre nes te caso, um a dispersão d os v alores de fase da capacitância em r elação a o modelo d e D ebye (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). O fato é que, sendo um material policristalino, os fenômenos elétricos relacionados aos grãos e aos contornos de grão não são os únicos dessa classe que podem ser detectados pela espectroscopia de impedância; dentre os mais prováveis, uma lista com os seus valores típicos de capacitância e suas interpretações mais usuais é exibida na Tabela 1.

Capacitância	Fenômeno Responsável		
$10^{-12} - 10^{-11}$	Grão (Bulk)		
10 ⁻¹¹	Fase secundária ou minoritária		
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contornos de grão		
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grãos ferroelétricos		
$10^{-9} - 10^{-7}$	Superfícies ou interfaces de contornos de grão		
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface eletrodo – eletrólito (amostra)		
10^{-4}	Reações eletroquímicas		

Tabela 1 – Ordens d e g randeza de c apacitância as sociados as suas r espectivas interpretações usuais (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990).

A s eparação das c ontribuições m icroestruturais, pode d essa m aneira, implicar e m u m c ontexto de a nálise d e al ta c omplexidade, d o p onto de v ista do desenvolvimento de modelos de circuitos equivalentes (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990).

Sendo $\omega = 1/RC$, onde $RC = \tau$, é possível inferir da Figura 14, com ajuda da tabela 1, que R_1C_1 , o arco contido na faixa de frequências mais altas, corresponde à parte mais i nterna do m aterial; t rata-se do n úcleo o u s implesmente o g rão propriamente dito do B aTiO₃. Com o m esmo argumento, $R_2 C_2$, visto pa ra frequências m ais bai xas, corresponde à s m icrorregiões m ais e xternas, atribuídas aos c ontornos ou i nterfaces e ntre os grãos adj acentes. Assim se ndo, são necessários modelos q ue l evem e m c onta a r esposta el étrica e m função d a microestrutura da amostra. No caso de um material cerâmico, as microrregiões são assumidas c omo ar ranjos de c ubos di spostos e m c amadas. (*brick layer models*), conforme esquematizado na Figura 15 (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).



Figura 15 – Representação esquemática d o m odelo *brick layer*, com a representação de um corpo cerâmico (a) e a separação de grão e componentes do contorno de grão (b); em série *(caminho 1)* e em paralelo *(caminho 2)* (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

De ac ordo c om o modelo, ex istem doi s p ossíveis c aminhos pelos quais a corrente elétrica irá atravessar a amostra, vistos na Figura 15 (b). Caso a resistência dos c ontornos de g rão for maior que a dos g rãos, a c ondução el étrica s e dará através dos grãos cúbicos e seus contornos vistos em série caminho 1 (*series layer model*). No caso contrário, se a resistência do grão for maior que a resistência dos contornos, a c ondução i rá ocorrer ao l ongo dos c ontornos de g rãos, o caminho 2 (*parallel layer model*) (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). Concomitantemente a esse modelo, as r espostas d e r elaxação são c onsideradas c omo uma s oma d e expressões empíricas, construídas em termos de distribuições do modelo de Debye para diversos tempos de relaxação. Para isso, os desvios de fase da capacitância são m odelados em termos de outro elemento d e c ircuito, c ujo ângulo de fase é independente da frequência, denominado *CPE* (*Constant Phase Element*); um *CPE* é i ntroduzido, em s ubstituição à c ada c apacitor dos blocos *RC* em p aralelo, q ue compõem o modelo de c ircuito eq uivalente da eletrocerâmica dielétrica. A s ua impedância é descrita pela seguinte equação:

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{T(j\omega)^{\varphi}},$$
(27)

onde o p arâmetro, *T*, r epresenta o m ódulo da c apacitância r eal env olvida n o processo p ara um a dad a f requência, $f = \omega/2\pi$ e o ex poente, φ , é r elativo a descentralização dos semicírculos em relação ao ei xo real. Q uando $\varphi \rightarrow 1$, o comportamento d o s istema é c orrespondente ao d e u m c apacitor i deal, e m conformidade c om o modelo de D ebye. E ntretanto p ara a m aioria das c erâmicas dielétricas e f erroelétricas, φ , é s empre menor q ue 1, normalmente c ontido n os intervalos entre 0,9 e 0,99. Assim sendo a resposta da impedância total do material eletrocerâmico é modela de acordo com a seguinte expressão:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + TR(j\omega)^{\varphi}}, \qquad (28)$$

onde, de pendendo d as r espostas di elétricas em es tudo, o ex poente φ pode ser ajustado de m odo a enc ontrar a melhor simulação de acordo com o espectro d e impedância em estudo (MACDONALD, 2005; ORAZEM, 2008).

2.7 Sinterização

Como parte no processo de fabricação dos materiais eletrocerâmicos, considera-se o processo de sinterização uma et apa fundamental. Este processo consiste basicamente e mu ma at ivação térmica, normalmente, at ravés de temperaturas entre 70 e 9 0% do ponto de fusão teórico para o material. O corpo cerâmico, previamente conformado, é aquecido de modo a induzir o desenvolvimento e coesão da microestrutural, melhorando as propriedades mecânicas.

Compreender todos o s m ecanismos envolvidos, e ntretanto, é um tema d e alta complexidade no que concerne a ciência dos m ateriais cerâmicos e existem muitos modelos desenvolvidos. Um enfoque abrangente se tornaria uma tarefa muito além do que este trabalho pretende. D essa forma, a penas os aspectos bás icos envolvidos serão abor dados resumidamente (RAHAMAN, 2003). A Figura 16, logo abaixo, esquematiza o processo fundamental envolvido na sinterização. Trata-se da redução da e nergia l ivre s uperficial total d as p artículas que compõe a c erâmica verde (ainda não sinterizada).



Figura 16 - Esquematização do processo de sinterização envolvendo os processos de d ensificação e c rescimento de g rão para u m m aterial c erâmico p olicristalino (SHAW, 1989).

Com base no esquema ilustrado da Figura 16, a minimação da energia livre

de superfície pode o correr através de du as formas pos síveis, o que de fato caracteriza a energia livre superficial como a força motriz da sinterização. Em (I) está mostrada a s ubstituição d as i nterfaces s ólido-gás por i nterfaces s ólido-sólido, consequentemente ocorrendo a densificação do material. Concomitantemente, em (II) tem-se o c rescimento de g rãos, o q ue ac arreta e m u ma r edução da área superficial es pecifica. P ortanto, as modificações m icroestruturais decorrentes do processo de sinterização são resultantes da combinação destes dois mecanismos, onde é pos sível dividi-lo em 3 estágios. No primeiro estágio, inicial, o processo de densificação s e i nicia c om o arredondamento das partículas precursoras. T al configuração t em c omo consequência a formação d e pes coços ou de c ontornos entre as m esmas. I nicia-se u ma t roca de massa, v ia di fusão, promovendo crescimento de grãos. E m s eguida, c omo parte d e u m estágio intermediário, os grãos do material cerâmico alcançam di mensões consideráveis, se agrupando de forma a eliminar os poros, havendo assim, uma maior densificação, o que pode ser visto, em geral, como uma retração das dimensões do corpo cerâmico. Por fim, no estágio final, os por os residuais são el iminados, mas o crescimento de grãos já alcançou um nível de tamanho critico, portanto, a densidade do material pouco ou nada se alterará ao fim do processo.

De outra forma, também é possível relacionar es ses mecanismos básicos, descritos acima, com a diferença de curvatura entre as superfícies das partículas precursoras. I sso p elo fato de q ue t al diferença ac arreta uma di ferença de concentração de v acâncias, b em como ou tros tipos de impurezas, ou s eja, u ma diferença de potencial químico. A ssim s endo, o transporte de massa é favorecido dependendo diretamente da energia superficial e do raio de curvatura das partículas e é descrito pela equação de Gibbs-Thomson

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right)$$
(28)

onde C(r) é a c oncentração de v acâncias ou impurezas na s uperfície com raio de curvatura r. O c oeficiente C_{∞} representa a concentração d estes de feitos p ara um plano or togonal em relação direção de movimento das mesmas, γ é a e nergia de superfície e Ω é o volume ocupado pela vacância ou átomo de impureza. Tomando

apenas o fluxo de v acâncias, c omo ex emplo, u m g radiente de c oncentrações; resultante das variáveis da equação (28) tem sua taxa controlada de acordo com a lei de Fick para difusão, descrita abaixo na sua forma unidimensional como

$$J = -D\frac{dC}{dx}$$
(29)

sendo *J* o fluxo de v acâncias, *D* o coeficiente de difusão e dC/dx o gradiente, ou nesse caso, a taxa de variação da concentração de vacâncias (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1 997 RAHAMAN, 20 03) Assim s endo, no estágio i nicial da sinterização, o transporte de m assa, ocorre em função do f luxo de vacâncias. Os íons da cerâmica se movem em direção oposta à das vacâncias, para uma região de menor pr essão. E ssa pr essão é i nversamente pr oporcional ao r aio d e c urvatura, portanto enquanto os elementos químicos componentes do material se movem para o interior do grão, as vacâncias se movem para as regiões de "empescoçamento" entre estes. Consequentemente, há uma concentração de vacâncias nos contornos de grão. (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1997).

No c aso d o t itanato de b ário, B aTiO₃, a i nfluência d a es tequiometria, explícita em f unção da razão e ntre os í ons d e bár io e t itânio, B a/Ti, p ode s er fundamental para obtenção d e uma maior densidade final. Quando B a/Ti<1, existe uma região no diagrama de fases (Figura 17) em temperaturas próximas de 1320 °C onde coexistem fase líquida e BaTiO₃ cúbico. (LEE; RANDALL; LIU, 2007).



Figura 17 - Diagrama de fases do BaTiO₃ expresso em função da concentração das fases de BaO (aumento de concentração da direita p ara esquerda) e do T iO_2 (aumento da esquerda p ara a di reita). A r egião de c onvergência ent re as fases cúbica e líquida aparece em linhas tracejadas po uco acima de 50 m ol% de T iO_2 onde a razão Ba/Ti é menor que 1 (LEE; RANDALL; LIU, 2007).

Dessa forma, quando no resfriamento a partir de temperaturas superiores a 1320 °C, oc orre u ma confluência dessas fases, ou s eja, há a formação de um sistema binário de BaTiO₃, em sua fase cúbica, mais uma fase líquida acomodada nas r egiões i ntergranulares. Essa f ase líquida (vítrea q uando na t emperatura ambiente) contribui na expulsão de poros residuais, corrobora para o aumento das forças coesivas entre os grãos e para o aumento do tamanho médio d e grão d e forma significativa, al ém do mais, seu caráter i solante proporciona um aumento na permissividade dielétrica relativa (RAHAMAN, 2003).

CAPÍTULO 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste ca pitulo s ão d escritos os métodos experimentais u tilizados p ara a preparação das amostras el etrocerâmicas, de fórmula genérica $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$, co m x = 0, 0,001, 0,010 e 0,050, a caracterização estrutural e microestrutural via difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), finalizando c om a a presentação d os c omportamentos el étricos e di elétricos dos materiais, utilizando a espectroscopia de impedância como principal ferramenta.

3.1. Planejamento Metodológico

As a mostras titanato de b ário d opado com c átions de érbio (Er^{3+}), Ba_(1-x)Er_xTiO₃, com *x* = 0, 0,001, 0,010 e 0,050 foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos. Após o tratamento térmico para a calcinação dos pós, os mesmos foram c onformados e m pastilhas (em 2 replicas p or c omposição) e sinterizadas em diferentes temperaturas. A Tabela 2 apresenta u m resumo d estas variáveis, em que totaliza 32 amostras e destaca as 10 amostras escolhidas para a caracterização elétrica.

Temperatura	$Ba_{1-x}Er_x TiO_3$ (BETO)			
de Sinterização	Quantidade de Dopante $x(Er^{3+})$			
(°C)	BaTiO ₃ (x=0)	0,001	0,010	0,050
1350	Х	х	Х	Х
1300	Х		Х	
1250	x		x	
1200	х		x	

Tabela 2 - Quadro de amostras sinterizada, com destaque para aquelas que foram escolhidas para a caracterização elétrica.

3.2. Rota da Síntese, Processamento e Métodos de Caracterização

A Figura 18 apresenta o fluxograma das etapas de síntese, processamento e diferentes caracterizações feitas nas a mostras de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x = 0, 0,001, 0,010 e 0,050, obtidas pelo método dos precursores poliméricos.



Figura 18 - Rota de síntese, processamento e métodos de caracterização utilizadas nas amostras de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x = 0, 0,001, 0,010 e 0,050.

A caracterização es trutural f oi f eita pel a difração de raios X e a caracterização morfológica foi ob tida pel a m icroscopia el etrônica d e v arredura por e missão d e c ampo. A caracterização el étrica das amostras já s interizadas foi realizada utilizando-se da espectroscopia de impedância como a principal ferramenta de análise. Os eletrodos foram feitos de tinta de platina, secos em 700 °C/2h.

Com ex ceção d a m icroscopia el etrônica, realizada em parceria c om o Laboratório d e Caracterização E strutural, s ituado na U niversidade F ederal de S ão Carlos (LCE-UFSCAR), todo o t rabalho foi feito no I aboratório CCMC (Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos) situado na USP de São Carlos.

3.2.1 O Método dos Precursores Poliméricos

Esta rota de síntese é derivada do processo originalmente desenvolvido por Maggio P. Pechini entre meados da década de 60 (PECHINI, 1967). Íons metálicos obtidos a partir de carbonatos, nitratos o u alcoóxidos são complexados e m uma solução a quosa de um ác ido α -carboxílico, c omo p or ex emplo, o ác ido c ítrico, formando um citrato. A estrutura molecular resultante dessa reação é de nominada grego quelos, como al usão à u ma analogia e ntre a quelato, do estrutura bidimensional da molécula e u magarra de caranguejo. Diferentes soluções de quelatos podem ser preparadas e devidamente misturadas, dessa forma, o resultado final d o pr ocesso de s íntese, s erá u m c omposto óx ido m ultimetálico d e estequiometria ABO, por exemplo. Quando es sa solução é misturada e aquecida com um pol iálcool, tal c omo o et ileno g licol, um a r eação de pol iesterificação (formação de um poliéster) ocorre. Com excesso de água removido através de mais aquecimento, u ma resina transparente é formada. E ssa resina é s ubmetida a u m processo d e queima, onde os s eus c omponentes or gânicos s ão dec ompostos e eliminados.

O primeiro tratamento térmico (normalmente obtida para temperaturas acima de 300 °C) promove a oxidação dos cátions metálicos, os quais se combinam de maneira a formar um composto tipo óxido. O titanato de bário é um exemplo, se for compreendido como um óxido de bário e titânio; o material resultante, de as pecto poroso, é então, macerado e c alcinado dando or igem a o pó, de di mensões nanométricas e altamente homogêneo, o qual será conformado e sinterizado como

67

uma cerâmica. Um controle de pH da solução, antes da pol iesterificação, pode ser necessário para garantir a melhor solubilidade possível dos íons metálicos. (DURAN et al., 200 2; RAHAMAN, 2 003; COSTA et al ., 20 06; SILVA; BER NARDI; HERNANDES, 2007; RIBEIRO et al., 2010; BRITO; GOUVÊA, 2011). A Figura 19 mostra um es quema de r eação, para a formação de uma molécula de p oliéster, envolvendo o ácido c ítrico c omo formador de quelatos e o et ilieno g licol, como agente poliesterificador.



Figura 19 - Esquema representativo da reação de poliesterificação no método dos precursores poliméricos (SILVA, 2006).

3.2.2. Parâmetros de Compactação e Prensagem

Os pós ob tidos ap ós a c alcinação foram conformados em u ma pr ensa uniaxial na forma de *pellets* de 6 mm de diâmetro e com força média aplicada de 25 KgF durante 1 minuto. Isso resulta em uma pressão média de 13 MPa, da ordem de 4,3% da pressão isostática aplicada de 300 MPa por 10 minutos, portanto, um valor de pressão uniaxial suficientemente baixo, evitando assim qualquer possível dano de laminação que pudesse ser causado nas amostras. Não foi utilizado ligante com o propósito de não i nterferir na c oesão e em out ros po ssíveis aspectos microestruturais das amostras.

3.2.3. Sinterização

Na Figura 20 estão m ostrados os g ráficos d e tempo em f unção da temperatura, r elativos ao pr ocesso de s interização das a mostras. E m tais curvas, estão especificadas as respectivas taxas de aquecimento e resfriamento, bem como os patamares de temperatura alcançados.



Figura 20 - Curvas de sinterização das amostras de Ba_(1-x)Er_xTiO₃.

3.3. Determinação de Estrutura: Difratometria de Raios X (DRX)

Após os tratamentos térmicos de calcinação em 400 °C por 4 horas e 700 °C por 2 horas e após a sinterização (mostrados na F igura 1 8) as amostras foram analisadas at ravés d a t écnica de di fração de r aios X (DRX). Foi ut ilizado um difratômetro *RIGAKU ROTAFLEX RU – 200B* equipado com um goniômetro *RIGAKU ULTIMA IV* em arranjo do tipo θ - 2 θ com passo de 0,02°/s, no intervalo de varredura de 20° até 80°, na temperatura ambiente, utilizando radiação K α do Cu.

3.4. Caracterização morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (*MEV-FEG*)

A c aracterização m orfológica de s uperfície das a mostras s interizadas f oi realizada em um microscópio da m arca *Phillips*, m odelo *XL-30 FEG*. A s a mostras foram devidamente p olidas e t ratadas t ermicamente, d e m odo a t erem os s eus contornos d e g rão r evelados. P osteriormente, estas f oram f ixadas em pe destais (*stubs*) e r ecobertas por u m filme de ouro, at ravés d a t écnica de d eposição por *sputtering*. Contatos de t inta pr ata foram feitos, l igando a s uperfície r ecoberta da amostra a o *stub*, como f orma de aterramento d as amostras. A c ontagem e a determinação dos tamanhos médios dos grãos das amostras foram calculadas por métodos computacionais.

Para as amostras em pó foi utilizado o microscópio eletrônico da marca *FEI*, modelo MagellanTM 400 L. O seu emprego se deu em virtude das dimensões, de ordem nanométrica, das partículas dos pós cerâmicos. As amostras foram dispersas em ál cool i sopropílico, dep ositadas e m fita de carbono, dupla face e c oladas nos respectivos *stubs*, também aterradas por contatos de tinta prata. Não foi realizado o recobrimento com um filme metálico.

3.5. Medidas de Densidade

As de nsidades das cerâmicas (amostras e m forma d e *pellets*) f oram medidas c om o o bjetivo de r elacioná-las com os c omportamentos el étricos analisados. Para a r ealização de tais medidas utilizou-se um a ba lança *METLER-TOLEDO*, modelo *AG-285*, com um módulo de medição de densidades de sólidos da mesma marca. A metodologia seguida foi *baseada* na norma *ASTM C373-88*. Com as cerâmicas polidas e secas, foram medidas as respectivas *massas secas*, M_d . Em seguida, as amostras foram levadas a fervura em um béquer de 2L, contendo água destilada, por 3 horas. Todo o aparato foi deixado em repouso por cerca de 24 horas após o tempo de fervura. Então, amostra por amostra, teve o seu excesso de água removido e medidas as respectivas *massas úmidas*, M_h . I mediatamente a pós e sse passo, *massas suspensas*, M_s , foram medidas depositando-se uma amostra por vez, sob a cesta de metal imersa em água destilada. Esse procedimento foi repetido 6 vezes p ara cada a mostra, as quais foram mantidas submersas em água destilada
entre u ma medida e outra. C om os v alores m édios c alculados de M_h , M_s e M_d é possível calcular a densidades através da seguinte relação:

$$\rho = \frac{M_d}{M_h - M_s} \rho_L + \rho_{ar} \tag{30}$$

onde, ρ_L é a densidade do l íquido auxiliar utilizado para medir M_S , no caso a água destilada, ρ_{ar} é a densidade do ar, a qual, de acordo com a norma, precisa se r somada ao r esultado. A t emperatura d o l íquido auxiliar er a m edida para aj ustar valores médios de sua densidade, entre o inicio e o fim das medidas, para cada lote de amostras. A densidade do ar foi considerada como constante d e v alor 0,0012 g/cm³. Dessa forma, foram calculados os v alores de densidade relativa, ρ_{Rel} (%), tomando o valor da densidade teórica do BaTiO₃ que é de 6,02 g/cm³.

3.6. Caracterização Elétrica: Permissividade dielétrica relativa e resistividade em função da temperatura e da voltagem

A dependência da permissividade di elétrica relativa f oi m edida para as frequências de 1 00 H z, 1 k Hz, 10 k Hz e 100 k Hz, nas amostras s interizadas a 1350 °C, c om a temperatura v ariando de 25 a 155 °C. Tais dados foram o btidos através de um impedancímetro marca *Solartron*, modelo FRA *1260*, acoplado à uma interface dielétrica, d o m esmo fabricante, m odelo *1296 – Dielectric Interface*. Um forno elétrico de filamento resistivo e u m porta amostras, ambos des envolvidos no próprio laboratório, associados a um termopar tipo-k, foram utilizados para controle da temperatura.

Para v erificar o efeito P TCR d as amostras, s interizadas e m 1350 ° C, destacadas na Tabela 2 (item 3.1) foram medidas as resistividades com uma tensão aplicada de 1 V_{DC}, variando-se a temperatura de 25 a 350 °C (taxa de 3 °C/min). Utilizou-se uma fonte *Keithley 228A Voltage/Current Source* acoplada e m paralelo com um multímetro (na função ohmímetro) *Hewlett-Packard 3478A Multimeter* e um eletrômetro *Keithley 6514 System Electrometer* ligado em série, para a medição dos valores de corrente.

Por f im, f oram realizadas medidas de es pectroscopia de impedância. Utilizando-se t ensão de 100 m V_{AC}, v ariou-se a t emperatura no i ntervalo d e 25 a 35 0 °C e a frequência no intervalo de 1 MHz a 1 Hz, de modo a di stinguir as contribuições dos grãos e s eus contornos. Para estudar o c omportamento varistor, fixou-se a temperatura em 25 e em 350 °C e as medidas foram repetidas variando a tensão en tre 10 m V_{AC} e 6 V _{AC}. Os dados f oram c oletados por um a i nterface computadorizada e a análise f oi f eita no software *Z View* [®] versão 3.3 *a*, desenvolvido pela empresa *Scribner Associates, Inc.* Todos os valores de voltagem indicados nessa seção foram escolhidos com o intuito de evitar grandes distorções, causadas por eventuais ruídos e problemas com as escalas dos equipamentos, bem como em função das respostas fornecidas pelas amostras em testes prévios.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste c apítulo s ão apr esentados e discutidos os r esultados da s caracterizações estruturais, microestruturais e (di)elétricas. Nos itens 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados do es tudo realizado a p artir d a di fração d e r aios X (DRX), as m edidas d e dens idade v ia m étodo d e A rquimedes, e a microscopia eletrônica de v arredura por emissão de c ampo (MEV-FEG). N o item 4. 3, s ão mostrados os comportamentos das pr opriedades (di)elétricas em f unção da temperatura p ara todas as amostras s interizadas à 1350 °C. Nos itens 4.4 a 4. 8, finalmente, são a presentados os resultados c orrespondentes aos comportamentos termistor (do tipo *PTCR*) e varistor encontrados nestes m ateriais, via m edidas em corrente contínua e de espectroscopia de impedância. Todos estes estudos foram realizados e m t ermos de : (1) e feito do d opante e m a mostras s interizadas a uma determinada t emperatura: 1350 °C, no c aso, e (2) e feito d a t emperatura de sinterização para uma determinada composição; $x(Er^{3+}) = 0,010$, no caso.

4.1. Características Estruturais: Difratogramas dos Pós Calcinados e das Amostras Sinterizadas

Como r elatado no C apítulo a nterior, o s pós s intetizados p elo método d os precursores poliméricos foram submetidos a um tratamento térmico em 400 °C por 4 horas, com o propósito de eliminar os componentes orgânicos residuais. Os padrões de difração de raios X (DRX) destes pós (não mostrados neste texto) foram típicos de materiais amorfos.

A Figura 21 mostra os difratogramas obtidos em temperatura ambiente para esses mesmos pós a pós calcinação em 700 °C por 2 hor as. Os picos de di fração observados foram i dentificados c omo s endo d o B aTiO₃ com es trutura c úbica (ICSD 99736), r esultado que es tá de acordo com o es perado na literatura por s e tratar de pós (calcinados, porém) compostos de partículas com tamanhos ainda na escala nanométrica (KIM; JUNG; RYU, 2004). Nestes difratogramas, alguns outros picos de muito baixa intensidade foram observados, como pode ser notado ao redor de 2_{θ} = 23 e 28°, sendo atribuíveis a BaCO₃ (ICDD 41- 0373) e TiO₂ (ICSD 069331), indicando a reação d e formação do B aTiO₃ ainda i ncompleta (BRITO; GOU VÊA, 2011).



Figura 21 - Difratogramas dos pós de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$, com x= 0, 0,001, 0,010 e 0,050, calcinados em 700 °C por 2h.

As Figuras 22 e 2 3 mostram os di fratogramas de DRX obtidos e m temperatura ambiente para as amostras sinterizadas. Comparado com a Figura 21, observa-se nestas figuras um estreitamento da largura dos picos, o que é indicativo de um aumento do grau de cristalinidade, resultado provavelmente associado a um aumento do tamanho m édio dos g rãos (como s erá discutido n a s eção s eguinte). Além do mais, observa-se um desdobramento de vários picos de difração, os quais foram indexados p elo p adrão ICSD 100799, c orrespondente à fase t etragonal do BaTiO₃, com a = b = 3,9945 Å e c = 4,0335 Å (WÄSCHE; DENNER; SCHULZ, 1981). Além desta fase, não foram identificados picos adicionais, o que sugeriria uma total solubilidade do do pante na m atriz de B aTiO₃, i sto é, na faixa de c omposições estudada. No entanto, esta questão será revisada mais para frente, considerando os resultados da caracterização elétrica versus limite de detecção da técnica de DRX (~ 5% em massa).



Figura 22 - Difratogramas das amostras de BT e BETO, sinterizadas a 1350 °C por 3 horas. Em destaque, no l ado direito da figura, está a magnificação dos espectros ao redor de 2θ = 45°, onde encontram-se localizados os picos (002) e (200).



Figura 23 - Difratogramas das amostras de $Ba_{0,990}Er_{0,010}TiO_3$ sinterizadas em temperaturas na faixa de 1200 a 1350 °C por 3 horas. Em destaque, no lado direito da figura, está a magnificação dos espectros ao redor de 2θ = 45°, onde encontramse localizados os picos (002) e (200).

As Figuras 22 e 2 3 incluem u ma magnificação dos padrões de difração na região 2 θ = 42.5 a 47.5°, on de s ão l ocalizados os pi cos (002) e (200). Uma estimativa do espaçamento angular $(2\Delta\theta)$ entre estes picos permite, de forma rápida e qualitativa, realizar u ma av aliação do grau de tetragonalidade da es trutura cristalina nestes materiais. As Figuras 24 e 25 i lustram os gráficos de $2\Delta\theta$ [(002)-(200)] em função da c oncentração de dopante e da temperatura de s interização, respectivamente. N a Figura 24 observa-se primeiro, u m a umento d e $2\Delta\theta$ entre 001, seguido de uma di minuição com o a umento d a do pagem. x = 0 e 0.Considerando o c aráter t eoricamente a nfotérico do E r³⁺ quando i ncorporado n a estrutura do B aTiO₃, e ste c omportamento um tanto c omplexo d o grau de tetragonalidade, ao variar a concentração do dopante, poderia estar associado com mudanças n o s ítio c ristalográfico (Ba²⁺ e/ou T i⁴⁺) de oc upação do do pante nes ta estrutura. Este aspecto será explorado mais tarde neste trabalho, sobre a base dos resultados d a c aracterização el étrica. Por outro l ado, na F igura 25, observa-se também um aumento de $2\Delta\theta$ entre T = 1200 e 1250 °C, seguido de uma diminuição em 13 00 °C. E ntre 130 0 e 135 0 °C, as variações de 2Δθ não s ão r ealmente significativas, ficando na or dem do passo de 0,02° usado nestas medidas de DRX. Como ar gumentado m ais à frente, novamente sobre a base dos r esultados d a caracterização elétrica, este comportamento, também um tanto complexo, parece ser o resultado da dinâmica e sítio cristalográfico de introdução do dopante na estrutura do BaTiO₃ (BUSCAGLIA et al, 2002).



Figura 24 - Dependência d e $2\Delta\theta$ [(002)-(200)] p ara as cerâmicas c om di ferentes quantidades de dopante sinterizadas em 1350 °C por 3 horas.



Figura 25 - Dependência de $2\Delta\theta$ [(002)-(200)] em f unção da temperatura de sinterização (1200-1350 °C por 3 horas) para as cerâmicas com x=0,010.

4.2. Características Microestruturais e Grau de Densificação dos Materiais

A Figura 26 mostra as micrografias correspondentes aos pós de BaTiO₃ (BT) e Ba_(1-x)Er_xTiO₃ (BETO), com x = 0,001, 0,010 e 0,050, calcinados em 700 °C por 2 horas. Observou-se uma t endência d as partículas a se ag lomerar, dificultando a determinação precisa dos r espectivos t amanhos m édios. P orém, os t amanhos de algumas partículas, os quais são de ordem nanométrica, puderam ser determinados de forma aproximada (como indicado n as micrografias), sendo que as do BT puro exibem os maiores valores aparentes.



Figura 26 - Micrografias dos pós pr ecursores d e B aTiO₃ (BT) e Ba $_{(1-x)}$ Er_xTiO₃ (BETO), com x = 0,001, 0,010 e 0,050, calcinados em 700 °C por 2h.

As Figuras 2 7 a 30 ilustram as m icrografias das cerâmicas (todas as composições aqui estudadas) sinterizadas em 1350 °C, e nquanto que nas Figuras 31 a 33 s ão apresentadas as micrografias das a mostras com a c omposição x = 0,010, s interizadas em 1300, 1250 e 1 200 °C, r espectivamente, a m icrografia para 1350 °C tendo sido apresentada na Figura 29. Cada figura vem acompanhada do s eu r espectivo hi stograma de tamanhos d e g rãos e v alor m édio (D), c ujos comportamentos são, respectivamente, visualizados nas figuras.



Figura 27 - Micrografia da a mostra c erâmica de B $aTiO_3$ (BT) s interizada em 1350 °C por 3 horas.



Figura 28 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,001, sinterizada em 1350 °C por 3 horas.



Figura 29 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,010, sinterizada em 1350 °C por 3 horas.



Figura 30 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,050, sinterizada em 1350 °C por 3 horas.



Figura 31 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,010, sinterizada em 1300 °C por 3 horas.



Figura 32 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,010, sinterizada em 1250 °C por 3 horas.



Figura 33 - Micrografia da amostra c erâmica de B $a_{(1-x)}Er_xTiO_3$ (BETO), c om x = 0,010, sinterizada em 1200 °C por 3 horas.

Nas Figuras 34 e 35, a seguir, são ilustrados os gráficos de D assim como os de densidade r elativa dos materiais e m função d a c omposição x (Er^{3+}), pa ra a s amostras s interizadas em 1350 ° C, e d a t emperatura de s interização, para x(Er^{3+}) = 0,010. Como relatado no item 3.5, os valores de densidade são expressos em termos dos valores relativos, $\rho_{Rel.}$ (%), à densidade teórica do BaTiO₃, que é de *6,02 g/cm*³.



Figura 34 - Comparação en tre os comportamentos do tamanho de grão (D) e da densidade r elativa, em p ercentagem, à d ensidade teórica do B aTiO₃ (ρ_{Rel}), em função de x (Er³⁺), para as amostras sinterizadas em 1350 °C por 3 horas.



Figura 35 - Comparação en tre os comportamentos do tamanho de grão (D) e da densidade r elativa, em p ercentagem, à d ensidade teórica do B aTiO₃ (ρ_{Rel}), e m função da t emperatura de s interização (1200-1350 °C, por 3 hor as), pa ra as cerâmicas com x(Er³⁺) = 0,010.

As seguintes observações podem ser realizadas em relação a estes últimos gráficos. Na Figura 34, nota-se que tanto a densidade quanto o tamanho médio dos grãos variam de acordo c om uma t endência s emelhante, n o s entido de que os valores destes parâmetros são menores para as amostras dopadas. Em particular, a diminuição de D com o aumento da concentração do dopante sugere que o Er³⁺ atua como i nibidor do crescimento dos grãos, como consegüencia de um bloqueio do processo de migração dos contornos de grãos durante a sinterização (MOULSON; HERBERT, 2 003). N a F igura 35, po r o utro lado, o t amanho m édio dos grãos aumenta com a temperatura de sinterização, especialmente (de forma anormal, no caso) a partir de T=1300 °C. E ste é um resultado bem conhecido no BaTiO₃, e é consequência do desenvolvimento do mecanismo de sinterização com participação de fase líquida, sendo que este material a presenta um ponto eu tético muito per to desta temperatura (em T = 1320 °C, concretamente) para razões Ba/Ti ligeiramente menores que 1, c onforme c omentado no i tem 2. 7. Nesta f igura, o grau de densificação das cerâmicas seguem um comportamento mais ou menos similar, consistente em um aumento significativo entre T=1250 e 1300 °C, enquanto que as variações entre T=1200 e 1250 °C, por uma parte, e e ntre T=1300 e 1350 °C, por outra p arte, podem s er consideradas relativamente p ouco s ignificativas. Este resultado é t ambém de ser esperado, poi s a fase líquida aj uda a melhorar os processos de di ssolução e pr ecipitação dos c átions (da m atriz de B aTiO₃) e transporte de massa, que contribuem para o aumento do tamanho dos grãos e para a densificação destes materiais, respectivamente (NUNES, 2009).

4.3. Espectros térmicos da permissividade dielétrica

Na Figura 36 estão i lustrados os espectros térmicos da permissividade do titanato de bário (BT) puro, para diferentes frequências do campo elétrico aplicado. Observa-se a ocorrência de um pico dielétrico em torno de 125 °C (temperatura de Curie, T_C), como esperado da l iteratura (CHIANG; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY, 1997; MOULSON; HERBERT, 2003). Esta temperatura denota o ponto de transição de f ase f erroelétrica-paraelétrica n este m aterial. A lém d o mais, obs erva-se u ma coincidência dos d ados (da per missividade e, por tanto, T_C) para as di ferentes frequências aplicadas.



Figura 36 – Espectro térmico da permissividade dielétrica relativa do $BaTiO_3$ (BT) puro sinterizado em 1350 °C por 3 horas, segundo medidas realizadas em diferentes frequências do campo elétrico.

As Figuras 37 a 39 ilustram agora os espectros térmicos da permissividade dielétrica relativa, em diferentes f requências, para as c erâmicas de Ba_(1-x)Er_xTiO₃ com x=0,001, 0,010 e 0,050 sinterizadas em 1350 °C (por 3 horas). Em comparação ao B T (Figura 3 6), observa-se que os da dos da permissividade nas di ferentes frequências não coincidem, al ém do f ato do pico di elétrico se l ocalizar em temperaturas (T_C) ligeiramente inferiores, e mostrar uma tendência a caráter difuso. Em particular, a Figura 40 apresenta a permissividade máxima (ou seja, em $T=T_C$) concentração do do pante, para estas a mostras. A tí tulo de em f unção da interpretação, é importante assinalar aq ui q ue as pr opriedades dielétricas (permissividade, no c aso) d e materiais el etrocerâmicos em frequências relativamente bai xas envolvem, nor malmente, u ma al ta i nfluência da r esposta dielétrica dos c ontornos d e g rãos, aos qua is correspondem altas c apacitâncias, como apresentado na Tabela 2, i tem 2.6. Estas i nterfaces são responsáveis do fenômeno conhecido como polarização i nterfacial (M'PEKO e t al., 20 11), se manifestando na forma de um incremento e dispersão dielétrica da permissividade dielétrica em baixas frequências, podendo ocorrer em temperaturas relativamente baixas, dependendo d o grau de condutividade do material. Este é o caso dos materiais semicondutores (como esperado no BETO), os quais podem proporcionar uma quantidade significativa de por tadores de cargas que tendem a se acumular nestas i nterfaces que s ão, naturalmente, parcialmente bloqueadoras. Observe nestas Figuras 37 a 40 que, diferentemente da amostra de BaTiO₃ puro (Figura 36), que espera-se seja basicamente isolante, a permissividade nas amostras do padas aumenta continuamente com a diminuição da frequência.



Figura 37 – Espectros t érmicos d a permissividade dielétrica relativa para o $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x=0,001 sinterizado em 1350 °C por 3 horas, segundo medidas realizadas em diferentes frequências do campo elétrico.



Figura 38 - Espectros t érmicos d a p ermissividade di elétrica r elativa p ara o $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x=0,010 sinterizado em 1350 °C por 3 h oras, s egundo medidas realizadas em diferentes frequências do campo elétrico.



Figura 39 - Espectros t érmicos d a p ermissividade di elétrica r elativa p ara o $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com x=0,050 sinterizado em 1350 °C por 3 horas, s egundo m edidas realizadas em diferentes frequências do campo elétrico.



Figura 40 - Valores m áximos de permissividade (κ'_{Max}) em f unção de x (Er³⁺) medidos para 100 Hz, 1KHz, 10 KHz e 1 00 KHz, para as amostras sinterizadas em 1350 °C por 3 horas.

4.4. Resistividade Total em Função da Temperatura: Efeito PTCR

Na Figura 41 são ilustrados os espectros térmicos da resistividade medidos em tensão de 1 V (em corrente contínua) paras as amostras de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$ com $x(Er^{3+}) = 0,001, 0,010 = 0,050$ sinterizadas em 1350 °C. Estes espectros mostram comportamentos c oerentes c om o esperado nos m ateriais t ermistores, i sto é, a resistividade é b aixa em t emperatura a mbiente, c omo r esultado da semicondutividade induzida pelo dopante, mas, a partir de uma certa temperatura, apresenta um aumento brusco (região *PTCR*). As temperaturas de início do e feito *PTCR* coincidem r ealmente c om as temperaturas de C urie (T_c) encontradas p ara estes materiais nas Figuras 37 a 39.



Figura 41 - Espectros t érmicos d a r esistividade (em c orrente c ontinua, c om u ma tensão aplicada de 1 V) m edidos nas a mostras d e $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$ com x = 0,001 (BETO_0,001), x=0,010 (BETO_0,010) e x = 0,050 (BETO_0,050), sinterizadas em 1350 ° C por 3 horas. O g ráfico i nserido na figura s e r efere à v ariação da resistividade a temperatura ambiente.

O gráfico inserido nesta Figura 41 mostra o comportamento da resistividade na temperatura de ambiente, em função de $x(Er^{3+})$. A amostra de BaTiO₃ apresenta uma al ta r esistividade ($\rho = 10^{12} \ \Omega$.cm), c omo es perado para um material isolante. Com o a umento d e x (Er^{3+}), oc orre u ma diminuição d os v alores de r esistividade, atingindo seu menor valor, em torno de $10^4 \ \Omega$.cm, para $x(Er^{3+})=0,010$, porém, para amostra com maior quantidade de d opante, $x(Er^{3+})=0,050$, a resistividade v olta aumentar. Este comportamento envolve, muito provavelmente, o caráter an fotérico do Er^{3+} que, por apresentar um raio iônico intermediário entre o do Ba²⁺ e o do Ti⁴⁺, substitui preferencialmente o Ba²⁺, quando incorporado em pequenas quantidades, e o Ti⁴⁺, uma vez atingido o limite de solubilidade nos sítios de Ba²⁺ (BUSCAGLIA et al., 2002).

A F igura 42 ex ibe o c omportamento de T_c , bem como a taxa de v ariação (incremento) da resistividade no regime *PTCR*, $\Delta \rho / \Delta T$, em função da concentração

do dopante. Os valores de $\Delta \rho / \Delta T$ são medidos como s endo a di ferença ent re os valores máximos de resistividade e os registrados em T_C, divididos pelas diferenças dos respectivos valores de temperatura, segundo processado da Figura 41. Tanto o comportamento da t emperatura d e C urie q uanto o de $\Delta \rho / \Delta T$ mostram t endências idênticas à obs ervada no g ráfico i nserido na Figura 41. O g ráfico para $\Delta \rho / \Delta T$ na Figura 42 ex clui o ponto x (Er³⁺) = 0, pois o B aTiO₃ puro n ão ap resenta comportamento termistor *PTCR*. Em particular, considerando que a temperatura de Curie (T_c) é u ma propriedade intrínseca da cada material ferroelétrico, as variações deste parâmetro, c omo o bservado na F igura 42, s ão pr ova da i ncorporação d o dopante na estrutura do BaTiO₃. Observe que este parâmetro diminui ao incrementar o dopante até x(Er³⁺)=0,010, o que espera-se para a substituição pelo Ba²⁺. Porém, T_c mostra u m a umento s ignificativo no c aso de x (Er³⁺)=0,050, o q ue pod e s er explicado ap enas assumindo a s ubstituição pel o Ti⁴⁺, u ma v ez q ue o I imite d e solubilidade nos sítios de Ba²⁺ é atingido.

De acordo a estas Figuras 41 e 42, o limite de solubilidade, X_{LS} , nestes sítios deve estar localizado na região de composições 0,001 $\leq X_{LS} \leq$ 0,010. É de se esperar que esta mudança no sítio de incorporação do dopante tenha um impacto no grau de tetragonalidade d a e strutura, c omo foi observado na F igura 2 4 e m t ermos d e espaçamento 2 $\Delta\theta$ entre os pi cos (002) e (200). P oderia então c oncluir-se q ue a substituição pelo Ba²⁺ tem a tendência aparente de aumentar a tetragonalidade da estrutura, enquanto que a substituição pelo Ti⁴⁺ tem o efeito contrário.



Figura 42 - Temperaturas de Curie e variações de resistividades, $\Delta \rho / \Delta T$, em regime *PTCR*, ob tidas dos espectros t érmicos d a r esistividade e m c orrente c ontinua medidos nas am ostras de Ba_{1-x}Er_xTiO₃ com x = 0,001 a 0,050, sinterizadas em 1350 °C por 3h.

4.5. Resposta Dielétrica Analisada em Nível Microestrutural

A F igura 43 mostra o s pl anos c omplexos de i mpedância, c onvertidos e m resistividade i maginária (ρ'') v ersus a r esistividade r eal (ρ'), para a am ostra de BaTiO₃ (BT) sinterizada em 1350 ° C por 3h, e os s eus r espectivos gráficos d os ângulos de fase, tendo sido todos estes dados medidos à temperatura de 350 °C, na faixa de frequência de 1 a 10⁶ Hz, e usando diferentes valores de tensão alternada.



Figura 43 - a) E spectros de impedância (convertida em resistividade) medidos no Ba_{1-x}Er_xTiO₃, com x=0, a temperatura de 350 °C, para diferentes tensões alternadas. Trata-se da amostra sinterizada à 1350 °C por 3h. O gráfico inserido nesta figura é uma magnificação dos dados em alta frequência. Nele as contribuições de grãos e contornos de grãos (CG) são assinaladas. b) Gráfico de ângulo de fase em função da f requência. Simulações f eitas para o es pectro ob tido em 100mV i lustram as microrregiões resolvíveis na amostra.

É pos sível obs ervar na F igura 43(a), q ue o pl ano c omplexo c onsiste d e 2 arcos de círculo, cada um podendo ser representado pela combinação de circuitos de tipo RC, em paralelo, associados e m s érie, onde a i mpedância t otal s egue, idealmente, o comportamento des crito pel o modelo Debye (vide itens 2.1.1, 2.5 e 2.6). É preciso s alientar que, devido ao BT ser isolante, foi necessário realizar as medidas em altas temperaturas para diminuir a impedância do material, fazendo com que os semicírculos sejam resolvíveis. Usando o critério de ordem de magnitude da capacitância (Tabela 1), estes s emicírculos f oram i dentificados como s endo d os grãos, e m al tas frequências, e c ontornos d e grãos (C.G.), e m b aixas frequências.

É importante lembrar que o diâmetro de cada semicírculo representa basicamente a resistividade c orrespondente à microrregião de i nteresse. D esta forma, u ma observação importante é que tanto a resistividade dos grãos quanto a dos contornos de grãos não mudam com a variação da tensão aplicada, indicando resposta elétrica linear, como é de ser esperado no BaTiO₃ puro.

Por outro I ado, na F igura 44 mostra os planos complexos de i mpedância, convertidos em resistividade imaginária (ρ'') versus a resistividade real (ρ'), para a amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃ (BETO) c om x (Er³⁺)=0,001, s interizada e m 1350 °C por 3h, conforme medidas realizadas nas temperaturas de 25 e 350 °C. Observe neste caso que os semicírculos são resolvidos desde a temperatura ambiente, como resultado do caráter semicondutor do material. Neste caso, observa-se uma forte dependência da resposta elétrica em relação à temperatura e à voltagem aplicada, traduzindo-se em mudanças nos di âmetros dos s emicírculos (e, por tanto, r esistividades) principalmente dos contornos de grãos. No caso da dependência com a v oltagem, estas m udanças s e manifestam n a forma de u ma di minuição d a r esistividade em várias ordens de grandeza, um comportamento esperado para um material varistor; aspecto q ue s erá a profundado no pr óximo item (4.6). Para os d ados c oletados a 350 °C (Figuras 44 (c) e (d)), observa-se que um aumento na voltagem leva a uma maior s obreposição dos semicírculos, dificultando em alguns casos a di stinção das contribuições correspondentes a cada microrregião.



Figura 44 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões alternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x = 0,001 sinterizada em 1350 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da frequência (b) e (d), r espectivamente. Simulações f eitas p ara os dados obtidos em 100 mV i lustram a s m icrorregiões resolvíveis na amostra, isto é, grãos e contornos de grãos (C.G.).

Nas Figuras 45 a 47 s ão mostrados os d ados de r esistividade (planos complexos) e ângulo de fase (versus freqüência) correspondentes às amostras com x(Er3+) = 0, 01 e 0, 050, s interizadas em 1350 oC por 3h, s egundo medidas realizadas a 25 e 350 °C. A dificuldade de distinção das microrregiões também pode ser visualizada na Figura 45, onde são observados desvios de inclinação nas curvas

medidas, como destacado no gráfico. Tais des vios indicam, de uma forma sutil, a existência de 3 arcos de semicírculo. É por este motivo que os gráficos de ângulo de fase s ão u tilizados neste t rabalho, poi s q uando c ombinados c om os pl anos complexos da resistividade, podem ser uma ferramenta muito útil na di stinção de microrregiões e as grandezas elétricas a elas associadas, como pode ser observado na Figura 46. Os dados apresentados na Figura 46 realmente sugerem a existência de duas microrregiões associadas aos grãos, além dos contornos de grãos, fato que já foi sugerido na literatura em uma série de trabalhos, em se tratando de materiais termistores *PTCR* a bas e de B aTiO₃ (SINCLAIR; W EST, 1 989; MORRISON; SINCLAIR; W EST, 2 001; FIORENZA et al, 2009). Nestes ar tigos, os aut ores conseguem i dentificar ap enas u m s emicírculo para os g rãos e o utro p ara os contornos de grãos, tendo verificado, porém, um caráter ligeiramente PTCR para os grãos, em c ontradição c om o fato d e q ue es te efeito nã o é obs ervado e m monocristais. Desta forma, os autores postularam a existência de duas regiões de grãos, uma tendo resposta PTCR e a outra não. Os resultados apresentados nesta Dissertação (vide F igura 46(b)) s ão a pr imeira ev idência, em t ermos d e espectroscopia de i mpedância, d a ex istência d estas r egiões. A ssim s endo, denominamos as duas m icrorregiões r elacionadas aos g rãos c omo núcleo dos grãos, o u s implesmente núcleo (em al tas f requências) e couraça dos grãos (em frequências intermediárias). Para a resposta elétrica na faixa das frequências mais baixas, se seguirá usando o termo de sempre: contornos de grãos.



Figura 45 - Plano complexo medido e s imulado em 100 m V_{AC} da a mostra c om $x(Er^{3+}) = 0,010$, s interizada à 1350 °C po r 3 h. Em d etalhe, i nternas a o g ráfico, encontram-se m agnificações i ndicando as m icrorregiões i dentificadas para es ta amostra: O s c ontornos de g rãos (C.G.), as c ouraças (Cour.) ent re os g rãos monocristalinos e os contornos; b em como a por ção mais interna e m onocristalina do material, os núcleos (N).



Figura 46 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões al ternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x=0,010 sinterizada em 1350 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da f requência (b) e (d), r espectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 m V i lustram as m icrorregiões resolvíveis na amostra, quais são: núcleos, couraças e contornos de grãos (C.G.) em 25 °C; grãos e contornos de grãos (C.G.) em 350 °C.

A complexidade na separação des tas microrregiões, como obs ervado em muitos casos, está ligada ao fato de que a região intermediária (couraça) possui, em geral, tempos de r elaxação muito próximos dos grãos ou dos contornos de grãos. Este é o c aso dos dados a presentados na Figura 47 (b) que, quando comparados com os dados na Figura 46(b), sugerem que existe uma sobreposição das respostas elétricas do núcleo e da couraça dos grãos, sendo, neste e outros casos verificados neste t rabalho, usada s implesmente a palavra *grãos* para fins de i dentificação. Devemos as sinalar q ue, p ela di ficuldade comumente enc ontrada n a s eparação destas microrregiões via espectroscopia de impedância, apenas via a ut ilização de técnicas av ançadas de microscopia é q ue vem s ido p ossível, em alguns casos relatados na literatura, a identificação de forma direta destas microrregiões (núcleo e couraça) (FIORENZA et al, 2009).



Figura 47 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões al ternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x=0,050 sinterizada em 1350 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da frequência (b) e (d), r espectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 m V i lustram as m icrorregiões resolvíveis na amostra, isto é, grãos e contornos de grãos (C.G.).

As F iguras 48 a 50 m ostram os pl anos c omplexos de i mpedância, convertidos em resistividade imaginária (ρ'') versus a resistividade real (ρ'), com as cerâmicas on de x (Er^{3+}) = 0, 010 e s interizados a 13 00, 12 50 e 1 200 ° C, respectivamente. N elas, observam-se as m esmas tendências enc ontradas nas Figuras 43 a 47, em termos de dependências dos dados nos planos complexos da impedância (convertida em resistividade) e ângulo de fase com a frequência e com a temperatura de medida.



Figura 48 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões al ternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x=0,010 sinterizada em 1300 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da f requência (b) e (d), r espectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 m V i lustram as m icrorregiões resolvíveis na amostra, quais são: núcleos, couraças e contornos de grãos (C.G.) em 25 °C; grãos e contornos de grãos (C.G.) em 350 °C.



Figura 49 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões al ternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x=0,010 sinterizada em 1250 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da frequência (b) e (d), r espectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 m V i lustram as m icrorregiões resolvíveis na amostra, quais são: núcleos, couraças e contornos de grãos (C.G.) em 25 °C; grãos e contornos de grãos (C.G.) em 350 °C.



Figura 50 - Espectros de impedância (convertida em resistividade), para diferentes tensões al ternadas, da amostra $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$, com x=0,010 sinterizada em 1200 °C por 3h, medidos nas seguintes temperaturas: (a) 25 °C, onde uma magnificação para os dados em alta frequência está inserida e (c) 350 °C. Ambos relacionados com os gráficos d e â ngulos d e fase e m função da frequência (b) e (d), r espectivamente. Simulações feitas para os dados obtidos em 100 m V i lustram as m icrorregiões resolvíveis na amostra, isto é, grãos e contornos de grãos (C.G.).

Das Figuras 48 a 50, é possível notar porém, que a magnitude da resposta dielétrica mostra variações com a temperatura de s interização. Tal fato, que deve estar relacionado com a dinâmica de incorporação do dopante (Er^{3+}) na estrutura do BaTiO₃ será discutido na seção 4.7.

4.6. Análise do Efeito Varistor em Nível Microestrutural via Espectroscopia de Impedância

As Figuras 51 a 54 mostram os comportamentos da resistividade, em termos da t ensão apl icada, das t rês microrregiões i dentificadas nas a mostras c ontendo érbio, on de a r esistividade t otal é a s oma det odas as c ontribuições $(\rho_{total} = \rho_{nucleo} + \rho_{cour} + \rho_{C,G})$. O resultado mostra que tanto os contornos dos grãos quanto as couraças, quando é possível resolvê-las, exibem um comportamento do tipo varistor, enquanto que a resposta elétrica dos núcleos dos grãos é basicamente linear. N as Figuras (51 (a), 52 (b), 53(b), e 54 (e)), a resposta dos grãos não se mostra linear, no entanto, considera-se es te des vio da linearidade decorrente das microrregiões aqui chamadas de couraça, e cuja resposta elétrica é nã o linear. Nestes casos, pel a dificuldade de s eparar núc leos e c ouraças, em t ermos de resposta elétrica, resolvemos simplesmente denominar tal conjunto como grãos. Nos outros c asos, on de a r esposta el étrica n ão l inear é at ribuída s implesmente a os contornos d e g rãos, é i mportante l evar em c onta a existência de c ontribuições relativas às c ouraças as q uais, e ntretanto, por n ão p oderem ser dev idamente identificadas, não são explicitadas.



Figura 51 - Dependência d as r esistividades de g rãos, contornos de g rão (C.G.) e resistividade total (Total) em função do campo elétrico (E=V/h), aplicado na amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃ com x= 0,001, sinterizada em 1350 °C, medida a 25 °C (a) e 350 °C (b) comparada com o BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1350 °C medido em 350 °C.



Figura 52 - Dependência das resistividades de núcleos de grãos (Núcleos), couraça de grãos (Cour.) e r esistividade total (Total) em função do campo el étrico (E=V/h) aplicado na amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃ com x=0,010, sinterizada em 1350 °C, medida a 25 °C (a) e 350 °C (b) comparada com o BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1350 °C medida em 350 °C.



Figura 53 - Dependência das resistividades de grãos, contornos de grãos (C.G.) e resistividade total (Total) em função do campo elétrico (E=V/h) aplicado na amostra Ba_{1-x}Er_xTiO₃ com x = 0,050, sinterizada em 1350 °C, medida a 25 °C (a) e 350 °C (b) comparada com o BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1350 °C e medido em 350 °C.



Figura 54 - Dependências das r esistividades de núc leos de g rãos (Núcleos), couraça de grão (Cour.), contornos de grãos (C.G.) e r esistividade total (Total) em função do campo el étrico (E=V/h) a plicado nas amostras $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$ com x = 0,010, sinterizadas em 1300 °C (a) e (b), 1250 °C (c) e (d); e 1200°C (e) e (f), medidas a 25 e 350 °C, respectivamente. Todas as medidas feitas em 350 °C estão comparadas c om as m edidas d a de pendência das r esistividades d e g rãos e contornos de grãos para BaTiO₃ (BT) sinterizado a 1300, 1250 e 1200 °C; também medidas em 350 °C.

Uma i nformação i mportante a s er extraída destas Figuras 51 a 54 é a observação de que, como a couraça dos grãos apresenta também u m comportamento v aristor (vide F iguras 5 2(a) e 5 4(c)), é de s e es perar q ue a diminuição da sua resistividade com a tensão aplicada ocorra até o ponto em que esta (a r esistividade) t ome v alores m uito abaixo da r esistividade do n úcleo d os grãos. Em termos de espectros de impedância, isto é equivalente a uma supressão (parcial o u a té total) do semicírculo correspondente a es tas m icrorregiões. Acreditamos que o fato de r ealizar m edidas de es pectroscopia de i mpedância usando valores de tensão ou campo elétrico relativamente altos (seria acima de 1 V/mm na s F iguras 52 (a) e 54(c)) possa e ntão s er a r azão destas m icrorregiões associadas aos grãos (núcleo e couraça) não terem sido i dentificadas de forma separada nos outros trabalhos da literatura on de a técnica de espectroscopia de impedância é a plicada (SINCLAIR; WEST, 1989; MORRISON; SINCLAIR; WEST, 2001). Em o utras palavras, o fato de t erem s ido c onsideradas, nes te t rabalho, tensões tão pequenas quanto possível (implicando campos elétricos muito abaixo de 1 V/mm) foi decisivo para a detecção destas microrregiões por esta técnica.

É oportuno realizar a obs ervação seguinte. Sabe-se da literatura (seção 2.3) que o efeito *PTCR* encontrado nestes materiais (Figura 41), segundo o modelo de Heywang, é pr oduzido pel a formação de barreiras de potencial do t ipo S chottky entre os grãos da cerâmica (com resposta semicondutora de tipo-n) e os contornos de grãos (com resposta semicondutora de tipo-p). Espera-se, por isso mesmo, que estas barreiras de Schottky sejam a razão da observação do comportamento varistor nestes materiais. N o e ntanto, es ta parece s er a primeira v ez q ue este comportamento não linear d as propriedades el étricas é amplamente caracterizado neste tipo de cerâmicas a base de BaTiO₃.

4.7. Análise do Efeito PTCR em Nível Microestrutural via Espectroscopia de Impedância

Neste t rabalho, o es tudo de es pectroscopia de i mpedância foi realizado numa a mpla faixa de t emperaturas, o q ue p ermite pr ocessar os da dos de resistividade el étrica das m icrorregiões identificadas, as sim c omo a r esistividade total, em termos de espectros térmicos. Estes resultados são mostrados nas Figuras 55 e 56 para as a mostras s interizadas e m 1 350 °C (todas a s c omposições) e aquelas c om x (Er^{3+})=0,010 s interizadas e m diferentes t emperaturas, respectivamente, respectivamente.



Figura 55 - Dependência das resistividades em função da temperatura de núcleos, couraças e interfaces ou contornos, d etectados para as a mostras de B $a_{1-x}Er_xTiO_3$ com $x(Er^{3^+}) = 0,001$ (a), $x(Er^{3^+}) = 0,010$ (b) e $x(Er^{3^+}) = 0,050$ (c); sinterizadas à 1350 °C por 3h. Em todos os gráficos es tão i dentificados às m icrorregiões de núc leos, couraças (Cour), ou somente grãos qua ndo a s couraças não são i dentificadas, os contornos de grãos (C.G.) e as resistividades totais (Total).


Figura 56 - Dependência das resistividades em função da temperatura de núcleos, couraças e interfaces ou c ontornos, d etectados para as a mostras de B $a_{1-x}Er_xTiO_3 \cos x(Er^{3^+}) = 0,010$, sinterizadas à 1300 °C (a), 1250°C (b) e 1200 °C (c) por 3h Em todos os gráficos estão identificados às microrregiões de núcleos, couraças (Cour), ou somente grãos quando as couraças não são identificadas, os contornos de grãos (C.G.) e as resistividades totais (Total).

A Figura 55 (b) é a que apresenta os resultados onde as respostas elétricas das três microrregiões de núcleo, couraça e contornos de grãos foram devidamente separadas. A informação extraída das Figuras 55 e 56 é que tanto os contornos dos grãos q uanto as couraças (quando é pos sível r esolvê-las) ex ibem u m comportamento do tipo termistor *PTCR*. Nos casos identificados simplesmente como resposta el étrica de g rãos (porém, compreendidos de núcleo m ais couraça), a resposta elétrica é também d o t ipo t ermistor *PTCR*. Em contrapartida, a s microrregiões aqui identificadas como núcleos de grãos, apresentam características semicondutoras (tipo-n), porém, s em r esposta t ermistor *PTCR*, r efletindo os

resultados encontrados nos monocristais deste tipo de material (SINCLAIR; WEST, 1989; MORRISON; SINCLAIR; WEST, 2001; FIORENZA et al, 2009). Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os modelos relacionados a o efeito *PTCR*, q ue é n ormalmente as sociado ao s contornos d e g rãos, p recisam ser revisados em função de considerar t ambém a contribuição da microrregião aq ui identificada como couraça, como parte integrante dos grãos.

Finalmente, foi interesse nosso também realizar uma análise da influência da temperatura de s interização na r esistividade el étrica d estes materiais. O s dad os processados para as amostras com $x(Er^{3+}) = 0,010$ são mostrados na Figura 57.



Figura 57 - variações de r esistividades, m edidas e m t emperatura a mbiente, detectados para as amostras de $Ba_{1-x}Er_xTiO_3 \operatorname{com} x(Er^{3+}) = 0,010$, s interizadas à 1200 °C, 1250 °C, 1300°C e 1350 °C (c) por 3h.

A partir da Figura 57 observa-se uma diminuição da resistividade entre 1200 e 1300 °C, seguido de um aumento para T = 1350 °C. Este resultado chama muito a atenção, poi s es tas v ariações de r esistividade não p odem s er explicadas p elas variações obs ervadas nes tas a mostras em relação à densidade e tamanho m édio dos g rãos (Figura 35). I sto s ignifica q ue estas v ariações d e r esistividade es tão realmente associadas à dinâmica de incorporação do dopante (Er^{3+}) na estrutura do

BaTiO₃ (BT). Aqui é possível postular que em baixas temperaturas (1200 °C, por exemplo), ape nas uma pequena p arte do $E r^{3+}$ se i ncorpora na estrutura d o B T, preferencialmente nos sítios do Ba²⁺, como esperado para pequenas concentrações do do pante. O resto do do pante que fica fora da es trutura não é det ectado nos difratogramas (Figura 23), p or es tar e m uma q uantidade a baixo do limite d e detecção do eq uipamento (~5% e m massa). A o a umentar a t emperatura d e sinterização, o processo de incorporação do dopante é melhorado, levando a uma maior s emicondutividade d o m aterial (ou s eja, di minuição da r esistividade). O aumento da r esistividade p ara T = 1350° C s omente pode s er ex plicado considerando que, nesse caso, o limite de solubilidade do dopante nos sítios do Ba²⁺ é at ingido, e es te passa a s e i ncorporar agora nos sítios do Ti⁴⁺, l evando, como esperado, a um a perda p arcial da semicondutividade. L ogicamente, i sto i mplica mudanças no grau de tetragonalidade da estrutura, as que devem estar na origem do comportamento complexo que foi observado na Figura 25 para o espaçamento $2\Delta\theta$ entre os picos (002) e (200). Esta análise está de acordo com aguela realizada ao final da seção 4.4 (quando d a di scussão d o comportamento dos da dos nas Figuras 41 e 42 em relação à Figura 24), no sentido de que a substituição pelo Ba²⁺ deve ter a tendência aparente de aumentar a tetragonalidade da estrutura, enguanto que a substituição pelo Ti⁴⁺ tem o efeito contrário.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

Neste t rabalho, foram es tudados m ateriais el etrocerâmicos a bas e d e $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$, para x (Er^{3+}) variando de 0,001 a 0,050, em comparação ao BaTiO₃. O propósito principal foi caracterizar uma possível correlação existente entre os efeitos termistor e v aristor, v ia espectroscopia de impedância em nível m icroestrutural. Orientadas por es tes obj etivos, as c onclusões der ivadas d este es tudo s ão apresentadas abaixo:

1. Foram obtidas eletrocerâmicas de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3 \operatorname{com} x(Er^{3+}) = 0, 0,001, 0,010 e 0,050 a partir do método dos precursores poliméricos, sinterizadas em 1200, 1250, 1300 e 1 350 ° C, c aracterizadas es truturalmente v ia D RX e microestruturalmente por MEV - FEG, a s q uais apresentam c omportamento semicondutor associados aos efeitos termistor tipo PTCR e varistor .$

2. As m icrografias dos pós r evelaram q ue e stes pos suem di mensões nanométricas e s ão al tamente ag lomerados. Estes pós, ut ilizados no processamento, r esultaram em el etrocerâmicas de al ta d ensidade, v erificando-se que a di stribuição d e t amanho m édio de g rãos de pende principalmente d a quantidade d e do pantes ut ilizados. O t amanho m édio dos g rãos e o g rau de densificação das a mostras com $x(Er^{3+}) = 0$, 010 crescem com o au mento das temperaturas de sinterização, estando isto certamente ligado ao comportamento das fases presentes no material hospedeiro, o BT, em função da temperatura.

3. A permissividade di elétrica relativa dos materiais dopados apresentam efeitos de polarização i nterfacial, c omprovados pelo a umento d os v alores de κ ' medidos e m frequências m enores. I sto i ndica d efeitos e ntre as i nterfaces e contornos dos grãos, além de uma segregação preferencial dos íons (Er³⁺) n estas regiões.

4. A ap arição do e feito *PTCR* nas am ostras dopadas comprova que a dissolubilidade dos í ons E r^{3+} na r ede c ristalina s e d á pr eferencialmente e m substituição os B a^{2+} . E o au mento da q uantidade de í ons de E r^{3+} substituindo os í ons de B a^{2+} implica no a umento d os p arâmetros de r esistividade, ligados ao comportamento termistor tipo *PTCR*.

5. Em ní vel m icroestrutural, o comportamento el étrico e di elétrico é governado pel a i nteração de 3 microrregiões: O s núcleos e as c ouraças (constituintes dos g rãos), c ujas frequências d e r elaxação podem es tar m uito

próximas, o que dificulta a sua distinção, e os contornos de grãos.

6. As contribuições para o efeito varistor dividem-se principalmente entre os contornos de grãos e as regiões de couraça. Porém, as couraças puderam ser identificadas claramente apenas para as amostras com $x(Er^{3+}) = 0,010$ sinterizadas em 1250 e 1350 °C. Para as outras amostras, como os valores das frequências de relaxação das couraças são da ordem dos valores das porções mais internas dos grãos, isto é os núcleos, ou então, mais próximos das frequências de relaxação dos contornos de grãos, torna-las resolvíveis se tornou inviável através das ferramentas de análise utilizadas.

7. O e feito t ermistor, v erificado n as a mostras do padas, apresenta um comportamento e m função das m icrorregiões a nálogo a o q ue é v isto p ara os respectivos comportamentos v aristores e a s contribuições de nú cleos, couraças e contornos de grãos só puderam ser resolvidas para a amostra com $x(Er^{3+}) = 0,010$ sinterizada em 1350 °C. A s eparação dos valores de r esistividade e m função d a temperatura dos núcleos e das couraças também não foi pos sível p ara as out ras amostras em virtude da proximidade dos tempos de relaxação.

8. Os e feitos t ermistor ti po *PTCR* e v aristor s ão c ooperativos e interligados nas a mostras de $Ba_{(1-x)}Er_xTiO_3$. P ois, a lém de am bos os f enômenos serem ex plicados v ia m odelos d e bar reiras de po tencial t ipo S chottky e s erem mensuráveis nas amostras estudadas, ambos deixam de ser significativos em torno da m esma temperatura. Em 35 0 ° C a r esistividade em função da temperatura começa a di minuir de forma, ou s eja, as am ostras deixam de apr esentar um comportamento t ipo *PTCR* e o e feito varistor apresenta pouca ou at é m esmo nenhuma contribuição.

CAPÍTULO 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta di ssertação de mestrado t raz r esultados i nteressantes no q ue diz respeito às propriedades m icroestruturais do t itanato d e b ário d opado c om érbio. Estes íons possuem valores de raios iônicos intermediários, em relação aos cátions formadores d a r ede hospedeira, p ermitindo a substituição tanto dos s ítios de B a²⁺ quanto dos í ons d e Ti⁴⁺, dependendo da quantidade d e ér bio i nserida n a r ede cristalina. Além d o mais, h á u ma t endência d e s egregação d os s ítios s ubstituídos próximos nas microrregiões dos contornos de grãos, s endo es ta s egregação a suposta c ausa pr incipal das distorções v istas no c omportamento dielétrico das amostras. Caracterizar es te e feito de s egregação, dadas as b aixas c oncentrações de dopante utilizadas, por si só, já consiste em um grande desafio experimental.

As r espostas ob tidas v ia es pectroscopia de i mpedância mostraram satisfatoriamente, em alguns casos, a existência de 3 microrregiões para o material estudado (núcleos, couraças e contornos de grãos), sendo que, de acordo com as consultas realizadas na literatura até o presente momento, a r esposta el étrica d a couraça nu nca fora m edida s eparadamente. P ortanto, v erificar c omo estas microrregiões es tão di stribuídas n o que di z respeito às s uas es pessuras, grau d e cristalinidade, em função da quantidade d e dopante e temperatura d e s interização comporia um conjunto de da dos muito pertinentes p ara um entendimento m ais profundo dos fenômenos estudados neste trabalho. Isto poderia ser alcançado pela combinação d e t écnicas de microscopia ad equadas e espectroscopia d e impedância, realizados de forma análoga a que foi apresentada neste texto.

REFERÊNCIAS¹

BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The Perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research and Innovation**, v. 4, p.3–26, 2000.

BLATTER, G.; GREUTER, F. Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries. **Physical Review B**, v. 34, n. 12, p. 8555-8572, 1986a.

_____. Carrier transport through grain boundaries in semiconductors. **Physical Review B**, v. 33, n. 6, p. 3952-3966, 1986b.

BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Obtenção de BaTiO3 livre de resíduos de carbonato de bário pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 57, p. 338-347, 2011.

BUSCAGLIA, M. T. et al. Incorporation of Er3+ into BaTiO3. Journal of American Ceramic Society, v. 85, n. 6, p. 1569 - 1575, 2002.

CHEN, Y.-C. Annealing effects of semiconducting barium-titanate thermister. **Journal** of Marine Science and Technology, v. 15, n. 4, p. 307 - 314, 2007.

CHEN, Y. L.; YANG, S. F. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 5, p. 257 - 269, 2011.

CHIANG, Y.-M.; DUNBAR P. BIRNIE; KINGERY W. D. **Physical ceramics**. New York: John Wiley, 1997.

CHO, Y. S.; YOON, K. H. Dielectric ceramics. In: HARI SINGH, N. et al. (Ed.). **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices**. Burlington: Academic Press, 2001. Cap.5, p.175-199.

CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO2. **Cerâmica**, v. 52, p. 255 - 259, 2006.

DANIELS, J.; WERNICKE, R. New aspects of an improved PTC model. **Philips Research Reports**, v. 31, n.6, p. 544-559, 1976.

DEVONSHIRE, A. F. Some recent work on ferroelectrics. **Reports on Progress in Physics**, v. 27, n. 1, p. 1-22, 1964.

¹ Elaborada de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 6023/2002.

DURAN, P. et al. Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO3 prepared by thermal decomposition of (Ba,Ti)-citrate polyester resins. **Ceramics International**, v. 28, p. 283 - 292, 2002.

FIORENZA, P. et al. Direct imaging of the core-shell effect in positive temperature coefficient of resistance-BaTiO3 ceramics. **Applied Physics Letters,** v. 95, p. 3, 2009.

GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F. et al. An Elementary picture of dielectric spectroscopy in solids Physical basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062 - 1073, 2003.

GREUTER, F.; BLATTER, G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 111, 1990.

GUARANY, C. A. Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. 2004. 89p. (Dissertação) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.

HANSEN, P.; HENNINGS, D.; SCHREINEMACHER, H. Dielectric properties of acceptor-doped (Ba,Ca)(Ti,Zr)O3 ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 2, n. 2, p. 85-94, 1998.

HENNINGS, D. F. K.; SCHREINEMACHER, B. S. Temperature-stable dielectric materials in the system BaTiO3-Nb2O5-Co3O4. Journal of the European Ceramic Society, v. 14, n. 5, p. 463-471, 1994.

HEYWANG, W. Resistivity anomaly in doped barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 47, n. 10, p. 484 - 490, 1964.

HUYBRECHTS, B.; ISHIZAKI, K.; TAKATA, M. The Positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2463-2474, 1995.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics : characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.

JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.

JIANG, S. et al. Effect of heat-treatment under oxygen atmosphere on the electrical properties of BaTiO thermistor. **Microelectronic Engineering**, v. 66, p. 896–903, 2003.

JONKER, G. H. Some aspects of semiconducting barium titanate. **Solid State Electronics**, v. 7, p. 895-903, 1964.

KIM, Y.-I.; JUNG, J. K.; RYU, K.-S. Structural study of nano BaTiO3 powder by rietveld refinement. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 7–8, p. 1045-1053, 2004.

KITTEL, C. Introduction to solid state physics. New York: John Wiley, 1996.

KÖRNER, W.; ELSÄSSER, C. Density functional theory study for polycrystalline ZnO doped with Si or Nb. **Physical Review B**, v. 83, n. 20, p. 205306, 2011.

LEE, S.; RANDALL, C. A.; LIU, Z.-K. Modified phase diagram for the barium oxide – titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 90, n. 8, p. 2589–2594, 2007.

LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A.; CASSELTON, R. E. W. PTCR Effect in BaTiO3. Journal of the American Ceramic Society, v. 68, n. 10, p. 555-558, 1985.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977. (The International Series of Monographs on Physics).

M'PEKO, J.-C. et al. How grain boundaries modify the high-temperature dielectric response of ferroelectric electroceramics like BaTiO3?. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 136 -139, 2011.

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. New York: John Wiley, 2005.

MORRISON, F. D.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Characterization of lanthanumdoped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 531-538, 2001.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. West Sussex: John Wiley, 2003.

NUNES, L. M. Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO3. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OBA, F.; ADACHI, H.; TANAKA, I. Energetics and electronic structure of point defects associated with oxygen excess at a tilt boundary of ZnO. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 10, p. 2167-2175, 2000.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2008. 532 p.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanate and **niobates**: secondary title. United States of America, 1967. 3330697, 7 p.

PUYANÉ, R. Applications and product development in varistor technology. **Journal** of Materials Processing Technology, v. 55, n. 3–4, p. 268-277, 1995.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2003

RAVEAU, B. The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T C superconductivity. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, n., p. 171-173, 2007.

RIBEIRO, P. C. et al. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO2 pelo método pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos,** v. 5, n.3, 2010.

SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models - I. Densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.

SILVA, R. S. D. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba1-xCaxTiO3 ($0 \le x \le 0.30$) sinterizadas a laser. 2006. 185p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, R. S. D.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C. Synthesis of non-agglomerated Ba0.77Ca0.23TiO3. Journal of Sol-Gel Science Technics, v. 42, p. 173–179, 2007.

SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO3 showing positive temperature coefficient of resistance. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 8, p. 3850-3856, 1989.

SOUZA, J. E. D. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B**₂**O**₃**-PbO-PbF**₂ **abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010. 168p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Campus São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

TING, C.-J. et al. lanthanum-magnesium and lanthanum-manganese donoracceptor-codoped semiconducting barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 329-334, 1990.

UREK, S.; DROFENIK, M. PTCR behaviour of highly donor doped BaTiO3. **Journal** of the European Ceramic Society, v. 19, n., p. 913 - 916, 1999.

UREK, S.; DROFENIK, M.; MAKOVEC, D. Sintering and properties of highly donordoped barium titanate ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 4, p. 895-901, 2000. VIJATOVIC, M. M.; BOBIC, J. D.; STOJANOVIC, B. A. History and challenges of barium titanate: part I. Science of Sintering, v. 40, n. 2, p. 155-165, 2008.

_____. History and challenges of barium titanate: part II. **Science of Sintering**, v. 40, n. 3, p. 235-244, 2008.

VON HIPPEL, A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. **Reviews of Modern Physics**, v. 22, n. 3, p. 221-237, 1950.

WÄSCHE, R.; DENNER, W.; SCHULZ, H. Influence of high hydrostatic pressure on the crystal structure of barium titanate (Ba Ti O3). **Materials Research Bulletin**, v. 16, n. 5, p. 497-500, 1981.