



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Propriedades dielétricas da titânia co-dopada

DEBORAH YOHANA BERTOLDO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Propriedades dielétricas da titânia co-dopada

Versão Corrigida
Versão Original Disponível no IPEN

DEBORAH YOHANA BERTOLDO DA SILVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

São Paulo
2023

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SILVA, D. Y. B. ***Propriedades dielétricas da titânia co-dopada***. 2023. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Deborah Yohana Bertoldo
Propriedades dielétricas da titânia co-dopada / Deborah
Yohana Bertoldo Silva; orientadora Eliana Navarro dos Santos
Muccillo. -- São Paulo, 2023.
109 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. titânia. 2. dopantes. 3. microestrutura. 4.
propriedades dielétricas. I. Navarro dos Santos Muccillo,
Eliana, orient. II. Título.

*À Dona Tereza pelo amor incondicional e a todos que lutam e acreditam na ciência
brasileira.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer principalmente minha mãe, Tereza, por permitir e incentivar meus estudos, independente de todos os sacrifícios que passamos.

Agradeço á minha orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo pela orientação desde o período de iniciação científica até a presente data. Por além de todo o conhecimento passado por me motivar e permitir me encantar cada vez mais pela área de ciência dos materiais. Também devo agradecer a Shirley Leite dos Reis por todo o ensinamento nos meus primeiros passos no laboratório. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro do processo n° 133620/2019-0 e ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares pelo suporte ao laboratório onde o projeto foi realizado.

Não posso deixar de agradecer meus queridos colegas de laboratório, Lucas Almeida Carvalho, Lucas Aparecido dos Santos Ferreira, Pâmela Peres de Paula, Rafael Denaldi e Talita Fujimoto pelos momentos de discussão, de descontração e risadas e idas no bandeirão. Também gostaria de deixar meu agradecimento á toda a ajuda pela parte experimental á Yone Vidotto França, Sabrina Gonçalves de Macedo Carvalho, Julio Cesar C. Albornoz e Midilane Sena Medina.

Agradeço ao professor Alexandre dos Passos Suaide pela permissão e acesso ao cluster SAMPA do HEPIC do Instituto de Física da Universidade de São Paulo para rodar simulações do projeto. Não posso deixar de fora meus amigos Anderson Ferreira, Natália Villa Nova Rodrigues, Laia de Sousa Laia, Leonardo Vetritti, Rafael Moreno dos Santos Medrano, Sabrina Aparecida Silva Martins, Vitor Hugo Yukio Fugivala por toda a parceria, o suporte emocional, lágrimas, risadas e todo o carinho despendido para minha pessoa desde o começo da minha graduação e que me permitiu chegar até aqui.

E não menos importante, agradeço a todas as mulheres e LGBTQIA+ na ciência por permitir que cada vez mais ocupemos esses espaços para que continuemos (re)existindo.

"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos."

Marie Curie

RESUMO

SILVA, Deborah Yohana Bertoldo da. **Propriedades dielétricas da titânica co-dopada.** Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Neste trabalho foram investigadas a microestrutura, as propriedades elétricas e dielétricas da titânia contendo dopantes à base de terras raras. O principal objetivo foi avaliar o efeito da temperatura de sinterização e da concentração de dopantes tri- e pentavalentes na microestrutura e nas propriedades elétricas e dielétricas dos materiais sinterizados. Cerâmicas de TiO_2 contendo Y_2O_3 e Nb_2O_5 foram preparadas pelo método convencional de mistura dos reagentes na proporção estequiométrica seguida de reação em altas temperaturas. Os teores de dopantes foram de 2,5; 5 e 10% mol e as temperaturas de sinterização foram 1480 e 1500 °C. A caracterização das amostras foi realizada por meio de técnicas de difração de raios X, para identificação das fases cristalinas, e observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva associada e microscopia de varredura por sonda. As propriedades elétricas e dielétricas foram estudadas por meio de medidas de espectroscopia de impedância. A microestrutura resultante evidenciou a formação de fases de impureza, especialmente YNbTiO_6 , para 5% e 10% mol de dopantes, e densidades aparentes acima de 80% da densidade teórica. Além da fase de impureza, excesso de dopantes deram origem a outras fases nos contornos de grão, como evidenciado por microscopia eletrônica. Os tamanhos médios de grão variaram entre 20 e 30 μm . A sinterização em 1500 °C produziu uma fase amorfa nos contornos de grão e crescimento acentuado dos mesmos, sugerindo a formação de fase líquida durante a sinterização. Para todas as composições foi obtida permissividade elétrica colossal (acima de 1.000). Valores de energia de ativação para a condução através dos contornos de grão variaram entre aproximadamente 0,2 e 0,33 eV evidenciando um comportamento semicondutor. A tangente de perdas a 60 °C foi de $\approx 0,2$. A maior permissividade elétrica foi obtida para a composição contendo 5% mol de dopantes.

Palavras-chave: titânia, dopantes, microestrutura, propriedades dielétricas.

ABSTRACT

SILVA, D. Y. B. **Dielectric properties of co-doped titania**. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

In this work, the microstructure, the electrical and dielectric properties of titania containing rare earth co-dopants were investigated. The main purpose was to evaluate the effect of the sintering temperature and the tri- and pentavalent co-dopants on the microstructure and the electrical and dielectric properties of sintered materials. TiO_2 ceramics containing Y_2O_3 and Nb_2O_5 were prepared by the conventional method of mixture of the starting reagents followed by reaction at high temperatures. Total dopant contents were 2.5, 5 and 10 mol%, and the sintering temperatures were 1480 and 1500 °C. The sintered specimens were analyzed by X-ray diffraction for phase characterization, and microstructure observation by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy and scanning probe microscopy. The electric and dielectric properties were studied by impedance spectroscopy measurements. The final microstructure revealed impurity phases, especially YNbTiO_6 for 10 mol% total dopants, and apparent densities above 80% of the theoretical value. Besides that, impurity phase, excess dopants gave rise to other impurity phases along the grain boundaries, as evidenced by electron microscopy. The estimated mean grain size was 20-30 μm . For specimens sintered at 1500 °C, an amorphous phase was detected at the grain boundaries along with sharp increase of the grain size, suggesting liquid phase formation during sintering. Colossal electric permittivity (above 1,000) was obtained for all compositions. Activation energy values for conduction along the grain boundaries varied from 0.2 to 0.33 eV evidencing a semiconducting behavior. The loss tangent at 60 °C was ≈ 0.2 . The highest electric permittivity was obtained for 5 mol% total dopants.

Keywords: titania, dopants, microstructure, dielectric properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da permissividade elétrica do BTO dopado com La em diferentes concentrações a) em função da frequência; b) em função da temperatura.	23
Figura 2 – Constante dielétrica complexa e perdas dielétricas da cerâmica policristalina CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas de medida.	24
Figura 3 – Gráficos do NiO dopado com Li e Ti mostrando: a) Dependência da temperatura da permissividade elétrica (acima) e perda dielétrica (abaixo) b) Dependência da frequência da permissividade elétrica (acima) e perda dielétrica (abaixo)	25
Figura 4 – Estrutura cristalina do rutilo visto de um eixo paralelo ao eixo z.	27
Figura 5 – Diagrama de fase do TiO ₂	28
Figura 6 – Concentração de defeitos do TiO ₂ em função da pressão parcial de oxigênio p(O ₂) para a) 800 °C; b) 1000 °C; c) 1200 °C.	32
Figura 7 – Arranjo do TiO ₂ a) dopado com In; b) dopado com Nb.	34
Figura 8 – Fluxograma das etapas para o processamento do pó até a obtenção do precursor do rutilo co-dopado.	39
Figura 9 – Diagrama de blocos das etapas de processamento para obtenção das cerâmicas consolidadas.	40
Figura 10 – Circuito elétrico equivalente adotado para a cerâmica YNTO.	42
Figura 11 – Difratoogramas de raios X do YNTO10 após moagem, após calcinação a 1100 °C/1 h e sinterizado a 1480 e 1500 °C por 4 h.	46
Figura 12 – Micrografias obtidas em MEV do YNTO10 sinterizado a) e b) a 1480 °C, c) e d) a 1500 °C; e) Perfil topográfico de microrregião do YNTO10 sinterizado a 1480 °C.	47
Figura 13 – Micrografias do YNTO10 sinterizado a 1480 °C por 4 h para diferentes microrregiões.	49
Figura 14 – Distribuição de elementos (Y, Nb e Ti) para a microrregião mostrada na parte superior à esquerda.	50
Figura 15 – Áreas analisadas em EDS do grão (R1) e da fase de impureza (R2) do YNTO10 sinterizado a 1480 °C.	51
Figura 16 – Micrografias do YNTO10 sinterizado a 1500 °C por 4 h para diferentes microrregiões.	52
Figura 17 – Micrografias do YNTO10 sinterizado a 1500°C por 4 h obtidas em diferentes regiões.	53
Figura 18 – Áreas analisadas em EDS do grão (microrregião 1) e da fase de impureza (microrregião 2) do YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	53

Figura 19 – Microscopia do YNTO10 sinterizado a 1500 °C evidenciando a) fase amorfa, b) fases de impureza.	54
Figura 20 – Diagramas de impedância para a amostra sinterizada a 1480 °C por 4 h. O gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.	56
Figura 21 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida.	56
Figura 22 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade intergranular e (b) tempo de relaxação dielétrica em função da temperatura.	57
Figura 23 – Diagramas de impedância para a amostra sinterizada a 1500 °C por 4 h. O Gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.	59
Figura 24 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	60
Figura 25 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade através dos contornos de grão, e (b) tempo de relaxação dielétrica para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	61
Figura 26 – Evolução da permissividade elétrica e perdas dielétrica para amostras de YNTO10 sinterizadas a 1480 e 1500 °C.	62
Figura 27 – Difractogramas de raios X do YNTO2,5 e YNTO5 sinterizado a 1480 °C por 4 h.	64
Figura 28 – Micrografias do (a,b) YNTO2,5 e (c,d) YNTO5 sinterizado a 1480 °C por 4 h para diferentes microrregiões.	65
Figura 29 – Micrografias do YNTO5 mostrando fases de impureza e contornos de grão.	66
Figura 30 – Diagramas de impedância para o YNTO2,5% sinterizado a 1480 °C por 4 h. O gráfico interno mostra a região de altas frequências o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.	66
Figura 31 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNTO2,5.	67
Figura 32 – Gráficos de Arrhenius para (a) a condutividade elétrica através dos contornos de grão e (b) o tempo característico da relaxação para o YNTO2,5.	68
Figura 33 – Evolução da (a) permissividade elétrica e (b) perdas dielétricas em função da frequência para diferentes temperaturas de medida do YNTO2,5.	69
Figura 34 – Diagramas de impedância para a amostra YNTO5. O gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta direção de aumento da frequência.	70

Figura 35 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNTO5.	71
Figura 36 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade através dos contornos de grão, e (b) tempo de relaxação dielétrica para o YNTO5.	72
Figura 37 – Evolução da permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita), com gráfico interno enfatizando perdas elevadas. em função da frequência para diferentes temperaturas de medida do YNTO5.	73
Figura 38 – Evolução da (a) permissividade elétrica (b) e perdas dielétricas em função da frequência para diferentes concentrações de dopantes na temperatura ambiente.	75
Figura 39 – Evolução da parte imaginária da impedância elétrica (vermelho) e módulo elétrico (azul) para o (a) YNTO2,5 e (b) YNTO5.	76
Figura 40 – Estruturas otimizadas geometricamente após cálculo de DFT para (a) supercélula 3x2x4 do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula 2x2x6 do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.	78
Figura 41 – Estrutura cristalina do rutilo destacando os defeitos do tipo (a) triangular e (b) diamante.	79
Figura 42 – Densidade de estados da estrutura obtida através da: (a) supercélula 3x2x4 do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula 2x2x6 do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.	80
Figura 43 – Função de localização de elétrons no plano (1 $\bar{1}$ 0) da estrutura obtida através da: (a) supercélula 3x2x4 do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula 2x2x6 do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.	81
Figura 44 – Distribuição dos tamanhos de grãos para o YNTO10 sinterizado a (a) 1480 °C e (b) 1500 °C e para o (c) YNTO2,5 e (d) YNTO5 sinterizado a 1480 °C.	91
Figura 45 – Energia total da estrutura após cálculo de DFT em função do parâmetro de energia de corte da função da onda plana. O gráfico interno destaca a variação da energia total em torno de 2 eV a partir da energia de corte de 450 eV.	92
Figura 46 – Condição de Von Laue para interferência construtiva.	95
Figura 47 – Equivalência geométrica entre as condições de Laue e Bragg	97
Figura 48 – Grão tetrakaidecaédrico com aresta de comprimento l.	98
Figura 49 – Grão convexo mostrando o parâmetro $D(\theta)$ como função da orientação	99
Figura 50 – Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.	101

Figura 51 – Variação de diferentes polarizações em função do tempo devido ao campo periódico.	105
Figura 52 – Evolução de ϵ_r , ϵ_r'' e $\tan\delta$ em função da frequência para caso em que a contribuição da condutividade devido a movimentação dos portadores de carga e desprezível.	106
Figura 53 – Diagrama de Argand para o plano $\epsilon_r - \epsilon_r''$ em função da frequência. . .	107
Figura 54 – $\epsilon_r - \epsilon_r''$, para: (A) $\sigma_0 = 0$; (B) $\sigma_1 = 1$; (C) $\sigma_2 > 1$; (D) $\sigma_3 > \sigma_2$	107
Figura 55 – ϵ_r e ϵ_r'' como funções de ω para temperaturas T1 e T2 fixadas, com T2 > T1; b) ϵ_r e ϵ_r'' como funções da temperatura para frequências ω_1 e ω_2 fixadas, com $\omega_1 < \omega_2$; c) $\tan\delta$ como função da temperatura para frequências ω_1 e ω_2 fixadas, com $\omega_1 < \omega_2$. Para mesma frequência, T_{mx} de ϵ_r'' é maior que T_{mx} de $\tan\delta$	108
Figura 56 – Ajuste de Cole-Cole para materiais dielétricos com distribuição de tempos de relaxação.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas das fases do TiO_2	26
Tabela 2 – Notação de Kröger & Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede de óxido metálico).	30
Tabela 3 – Descrição dos reagentes utilizados.	37
Tabela 4 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) numa microrregião (Figura 14) para YNTO10 sinterizado a 1480 °C.	50
Tabela 5 – Concentração elementar obtido por EDS para YNTO10 sinterizado a 1480 °C para a microrregião do grão da matriz (R1) e da fase de impureza (R2).	51
Tabela 6 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) para uma microrregião do YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	54
Tabela 7 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) para a YNTO10 sinterizado a 1500 °C para fase amorfa (A1) e fase de impureza (A2).	55
Tabela 8 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE obtidos por ajuste dos dados de impedância do YNTO10 sinterizado a 1480 °C.	55
Tabela 9 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNTO10 sinterizado a 1480 °C.	58
Tabela 10 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	60
Tabela 11 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.	61
Tabela 12 – Propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de medidas a 10 kHz do YNTO10.	63
Tabela 13 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNTO2,5 sinterizado a 1480 °C.	67
Tabela 14 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNTO2,5.	68
Tabela 15 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNTO2,5 sinterizado a 1480 °C.	70
Tabela 16 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNTO5.	72
Tabela 17 – Propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de medidas a 10 kHz do YNTO sinterizado a 1480 °C.	74

Tabela 18 – Resumo das características elétricas e dielétricas do TiO ₂ co-dopado com Y e Nb.	74
Tabela 19 – Parâmetros de rede obtidos após cálculo de DFT e através do espectro da difração de raios x.	77
Tabela 20 – Comparação da densidade do rutilo obtida computacionalmente com a densidade obtida experimentalmente para o YNTO com diferentes concentrações de dopagem.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTO	Titanato de Bário (BaTiO_3)
CCTO	Titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)
CPE	Elemento de fase constante
DFT	Density functional theory - Teoria do funcional da densidade
DOS	Density of States
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ELF	Electron Localization Function
EPDD	Electron pinned defect dipoles - Defeitos dipolares de elétrons confinados
GGA	Generalized gradient approximation
IBLC	Internal Barrier Layer Capacitance
INTO	TiO_2 co-dopado com In e Nb
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBE	Esquema Perdew-Burke-Ernzerhof
PDF	Powder Diffraction File
SAMPA	Sistema de Análise e Multi-Processamento Avançado
SBLC	Surface Barrier Layer Capacitance
SCF	Self Consistent Field
SPS	Spark plasma sintering - Sinterização por centelha de plasma
SPM	Scanning probe microscopy - Microscopia de varredura por sonda
USPP	UltraSoft PseudoPotential
YNT0	TiO_2 co-dopado com Y e Nb
YNT02,5	TiO_2 co-dopado com Y e Nb na proporção 2,5% molar
YNT05	TiO_2 co-dopado com Y e Nb na proporção 5% molar
YNT010	TiO_2 co-dopado com Y e Nb na proporção 10% molar

LISTA DE SÍMBOLOS

M''	Componente imaginário do módulo elétrico
Z''	Componente imaginário da impedância elétrica
ϵ'	Permissividade elétrica relativa
$\tan\delta$	Tangente de perdas
σ	Condutividade elétrica
τ	Tempo de relaxação dielétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos	21
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.1	Materiais dielétricos	22
2.1.1	BTO	22
2.1.2	CCTO	23
2.1.3	NiO co-dopado	23
2.2	Permissividade elétrica e fator de dissipação	24
2.3	O TiO₂	26
2.3.1	Propriedades elétricas do TiO ₂	29
2.4	TiO₂ co-dopado	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Materiais	37
3.2	Elaboração das amostras	37
3.3	Métodos de caracterização	40
3.4	Métodos computacionais	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Influência da temperatura de sinterização	45
4.1.1	Difração de raios X - YNTO10	45
4.1.2	Microscopia eletrônica - YNTO10	46
4.1.2.1	YNTO10 sinterizado a 1480 °C	48
4.1.3	YNTO10 sinterizado a 1500 °C	51
4.2	Propriedades elétricas e dielétricas do YNTO10	55
4.2.1	YNTO10 sinterizado a 1480 °C	55
4.2.2	YNTO10 sinterizado a 1500 °C	59
4.2.3	Permissividade elétrica e fator de dissipação do YNTO10	61
4.3	Influência da concentração de dopantes	63
4.4	Difração de raios X e microscopia do YNTO2,5 e YNTO5	63
4.4.1	Propriedades dielétricas do YNTO2,5	65
4.4.2	Propriedades dielétricas do YNTO5	69
4.4.3	Propriedades dielétricas para diferentes composições.	74
4.5	Medidas em temperatura ambiente para diferentes composições.	74

4.6	Modelagem estrutural computacional do rutilo com adição de defeitos	77
5	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICES	90
	APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS .	91
	APÊNDICE B – ENERGIA DE CORTE DA FUNÇÃO DE ONDA PLANA	92
	ANEXOS	94
	ANEXO A – CONDIÇÃO DE VON LAUE	95
	ANEXO B – MÉTODO DE MENDELSON	98
	ANEXO C – DEFINIÇÕES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	101
C.1	Equivalência entre funções da admitância	102
C.2	Formato da impedância	102
C.3	Formato da admitância	102
C.4	Formato do módulo	103
C.5	Formato da constante dielétrica ou capacitância	103
	ANEXO D – TIPOS DE POLARIZAÇÃO E EQUAÇÃO DE DEBYE	104

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de cerâmicas avançadas com características que possibilitem sua aplicação em setores industriais importantes como na informática (5G), inteligência artificial, indústria 4.0, energias renováveis, sensores, etc., mostra a necessidade de intenso trabalho de pesquisa na área de ciência dos materiais. O aumento da permissividade elétrica é uma abordagem desejável para a obtenção de elevada capacitância, para posterior utilização em sensores, filtros, dispositivos multifuncionais, entre outros. Materiais dielétricos com permissividade elétrica, ou constante dielétrica, (ϵ') colossal (acima de 10^3) têm atraído o interesse de muitos pesquisadores devido ao seu potencial uso em aplicações como as citadas acima [1–3]. Alguns materiais dielétricos típicos com permissividade elétrica colossal, extensivamente investigados nas últimas duas décadas, são óxidos com estrutura perovskita [4–16].

Para aplicações na microeletrônica e no armazenamento de energia, as principais propriedades que tais materiais devem possuir são: permissividade elétrica colossal (acima de 10^3) e baixo fator de dissipação, ou tangente de perdas ($\tan\delta < 1$), além de serem estáveis em um amplo intervalo de temperaturas e frequências [2]. Entretanto, é muito difícil uma cerâmica policristalina atender simultaneamente esses três requisitos, motivando estudos de otimização de propriedades dielétricas e melhor compreensão dos fenômenos que originam tais características. Dentre os novos materiais pesquisados, o TiO_2 co-dopado é um óxido misto descoberto recentemente que apresenta as características desejáveis [17].

Portanto, é necessário que novos sistemas cerâmicos sejam intensamente investigados, no intuito de atingir o objetivo de produzir materiais dielétricos com permissividade elétrica colossal e baixo fator de dissipação, em amplas faixas de frequência e temperatura.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como principais objetivos: (I) estudo da influência do teor total de co-dopantes (2,5; 5 e 10% mol) na microestrutura e nas propriedades dielétricas do TiO_2 ; (II) avaliação do efeito da temperatura de sinterização (1480 e 1500 °C) na microestrutura e nas propriedades elétricas e dielétricas do TiO_2 com 10% mol de co-dopantes, e (III) estudo preliminar de defeitos na estrutura cristalina do TiO_2 co-dopado por meio de cálculos a partir da teoria do funcional da densidade (DFT).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta sessão serão apresentados o conceito de materiais dielétricos, sua importância em aplicações tecnológicas e serão apresentados alguns exemplos de cerâmicas utilizadas em estudos de dielétricos, sobretudo a titânia.

2.1 Materiais dielétricos

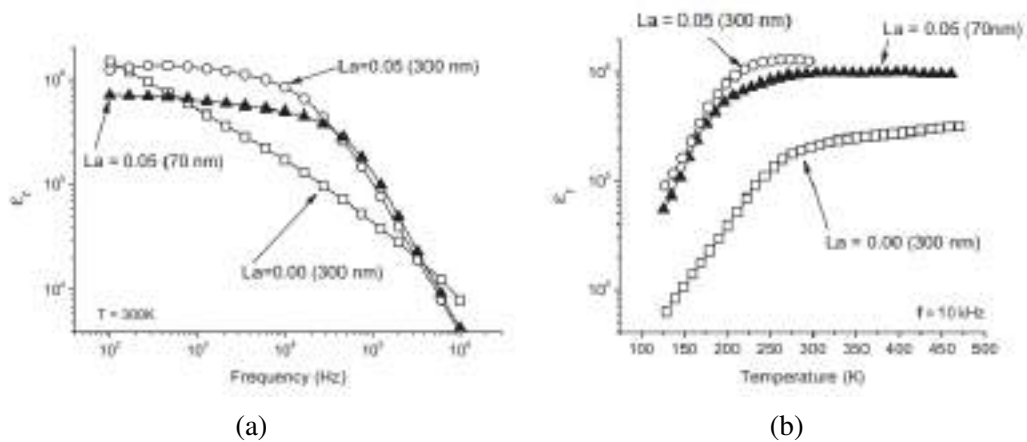
No eletromagnetismo um dielétrico é um material que é um isolante elétrico que pode se polarizar sob a aplicação de um campo elétrico. Diferentemente de condutores que possuem cargas que fluem sob a ação do campo elétrico, em materiais dielétricos há apenas um leve deslocamento da posição média de equilíbrio, causando polarizações elétricas. Devido a ação do campo, as cargas positivas se movem em direção ao campo enquanto cargas negativas se movem na direção contrária, criando um campo elétrico que reduz o campo geral no seu interior devido a separação das cargas. A presença de materiais dielétricos afeta outras propriedades elétricas, por exemplo, a capacitância de um capacitor preenchido com dielétricos é maior do que em relação ao vácuo. Em seus experimentos, Faraday mostrou que se isolantes preenchem espaços entre placas, a capacitância aumenta por um fator que é característico do material isolante, denominado constante dielétrica. [18]

Aplicações tecnológicas como dispositivos de armazenamento de energia e miniaturização de componentes eletrônicos demandam pesquisas e desenvolvimento de novos materiais dielétricos de alta performance [1–3]. Propriedades de interesse incluem elevados valores de permissividade elétrica, estabilidade térmica em uma ampla faixa de frequência e temperatura e também baixo fator de dissipação [2]. Materiais com permissividade elétrica colossal ($\epsilon' > 10^3$ vêm sendo estudados ao longo das últimas duas décadas, conduzindo pesquisas tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, buscando otimizar propriedades dielétricas e investigar a origem de tais propriedades. Dentre alguns materiais que apresentam permissividade elétrica colossal, destacam-se o BaTiO_3 (BTO), o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e o NiO co-dopado [4–15].

2.1.1 BTO

A origem da permissividade elétrica da cerâmica BTO é atribuída à polarização interfacial envolvendo polarons devido a presença de Ti^{3+} . A temperatura tem forte influência no material, uma vez que este possui comportamento ferroelétrico [11]. Estudos da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Evolução da permissividade elétrica do BTO dopado com La em diferentes concentrações a) em função da frequência; b) em função da temperatura.



Fonte: [11]

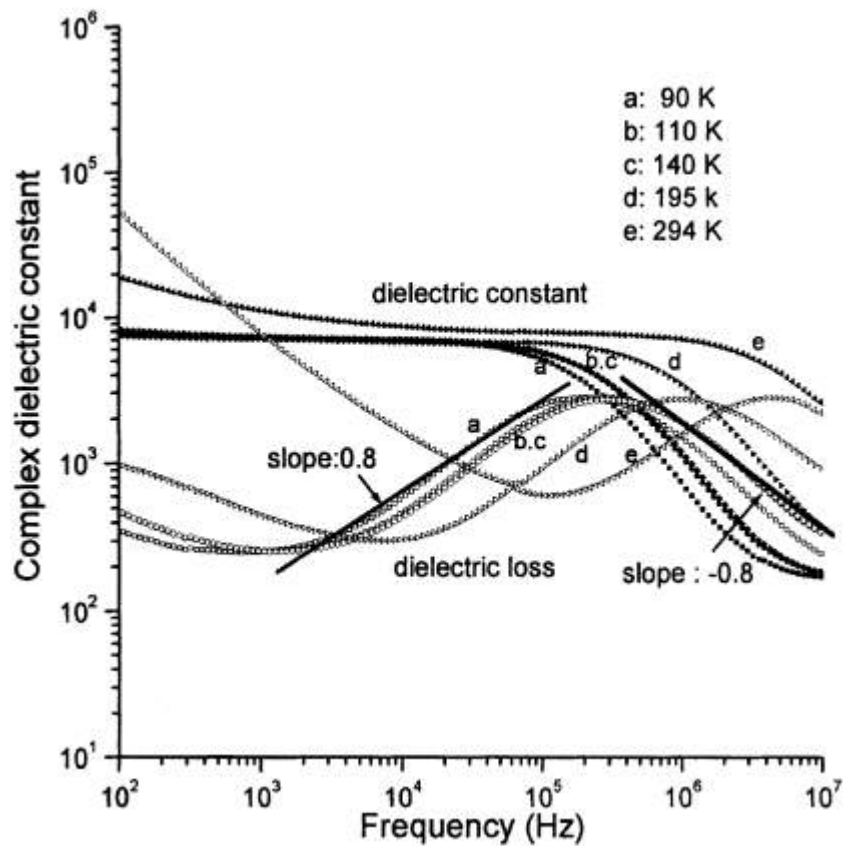
2.1.2 CCTO

A permissividade elétrica do CCTO tem origem devido a interação mútua entre a capacitância volumétrica do grão e a resistência dos contornos do grão do material, criando assim uma barreira capacitiva denominada IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor), além de outros efeitos como: relaxação ferroelétrica, desordens na escala nanométrica e condução de portadores de carga em estados altamente desordenados em baixa temperatura [5–8]. Parâmetros como temperatura de sinterização mostram grande influência nas propriedades dielétricas do material. A evolução da permissividade elétrica e fator de perda do CCTO em função da frequência pode ser vista na Figura 2.

2.1.3 NiO co-dopado

Os valores elevados da permissividade elétrica do NiO co-dopado com Li e Ti para temperaturas acima de 200 K como mostrado na Figura 3, estão associados com a microestrutura do material. A permissividade elétrica e as perdas dielétricas são influenciadas pelo tamanho dos grãos, tal que ambas diminuem com a redução no tamanho dos grãos. Foi também observado que altos valores de permissividade elétrica são acompanhados de elevadas perdas dielétricas (ou fator de dissipação). Foi obtido comportamento semelhante para dopantes Li-V e Li-Zr [19].

Figura 2 – Constante dielétrica complexa e perdas dielétricas da cerâmica policristalina CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas de medida.

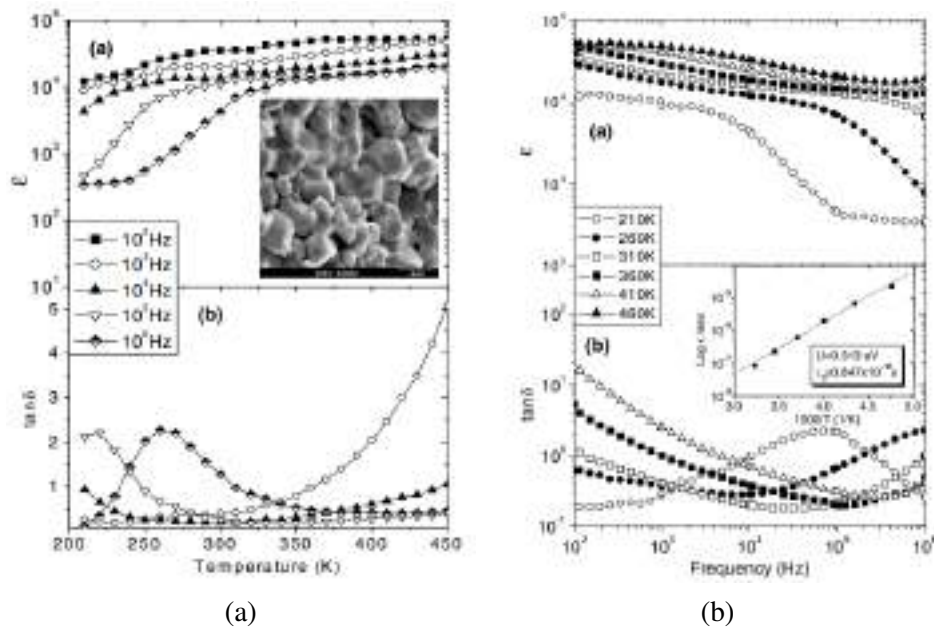


Fonte: [2]

2.2 Permissividade elétrica e fator de dissipação

Para aplicações na micro-eletrônica e no armazenamento de energia, as principais propriedades que tais materiais devem possuir são: permissividade elétrica colossal (ϵ' acima de 10^3) e baixo fator de dissipação, ou tangente de perdas ($\tan\delta < 1$), além de serem estáveis em um amplo intervalo de temperatura e frequência [2]. Entretanto, é muito difícil uma cerâmica policristalina atender simultaneamente esses três requisitos. Em geral, uma alta permissividade elétrica é sempre acompanhada por também alto fator de dissipação [4–10]. Por outro lado, quando alta permissividade elétrica e baixo fator de dissipação são obtidos, ocorre uma forte dependência das propriedades dielétricas com a frequência ou com a temperatura [5–11, 16]. Dessa forma, poucos são os materiais cerâmicos que atendem aos três requisitos simultaneamente [17].

Figura 3 – Gráficos do NiO dopado com Li e Ti mostrando: a) Dependência da temperatura da permissividade elétrica (acima) e perda dielétrica (abaixo) b) Dependência da frequência da permissividade elétrica (acima) e perda dielétrica (abaixo)



Fonte: [19]

Nas últimas décadas, o titanato de bário (BaTiO_3) tem sido amplamente utilizado na fabricação de capacitores cerâmicos devido à sua elevada permissividade elétrica, aproximadamente 4.000, medida a 20°C [1]. Contudo, uma permissividade elétrica superior a 1.000 tem sempre sido associada com propriedades ferroelétricas ou relaxoras sendo que os materiais, nesse caso, exibem momento de dipolo mesmo na ausência de campo elétrico externo aplicado. Assim, a permissividade elétrica apresenta um ponto de máximo em função da temperatura.

Apesar dos esforços para otimização das propriedades dielétricas, todos estes materiais possuem características, que de alguma forma prejudicam sua ampla utilização. O BTO, por exemplo, apresenta uma permissividade elétrica colossal numa faixa estreita de temperatura e próxima à temperatura de transição de fase ferroelétrica para paraelétrica. O CCTO é apontado na literatura como uma cerâmica dielétrica com baixa estabilidade das propriedades dielétricas com variações de temperatura e de frequência. O NiO co-dopado apresenta variações de suas propriedades dielétricas ainda mais drásticas do que o CCTO com a temperatura, o que inviabiliza qualquer aplicação prática deste sistema [13–15].

Recentemente uma nova família com base no TiO_2 co-dopado foi relatada como promissora para atender tais propriedades. Entretanto, os processos físicos envolvidos na origem de suas propriedades dielétricas, ainda não são bem entendidos, levantando muitos debates acerca de mecanismos físico-químicos envolvidos e trazendo à tona a síntese e estudo de uma variedade de novos materiais para esclarecer esta dúvida [17].

A seguir serão detalhados os possíveis mecanismos relacionados com as propriedades dielétricas do TiO_2 seguindo a revisão bibliográfica.

2.3 O TiO_2

O óxido de titânio é um importante óxido de metal de transição com fórmula química TiO_2 , massa molar de 79,866 g/mol e ponto de fusão de 1843 °C. Ele é utilizado em diversas aplicações tecnológicas, como pigmentos, fotocatalise, filtros, sensores de gás e dispositivos de armazenamento de energia. Pode ser utilizado na forma de pó, pastilha ou filmes finos nas diversas aplicações. Suas propriedades incluem a não toxicidade, estabilidade termodinâmica e intrigantes propriedades elétricas, além de baixo custo, tornando-o um material de grande relevância em diversas áreas [20]. O TiO_2 apresenta três fases cristalinas fundamentais: rutilo, anatase e brookita. Suas principais características são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Propriedades físicas das fases do TiO_2 .

Estrutura cristalina	Densidade (g/cm ³)	Sistema	Parâmetros de rede (nm)	Gap de energia ^a (eV)
Rutilo	4,23 ^b	Tetragonal	a: 4,5933 c: 2,9592	3,0
Anatase	3,893 ^c	Tetragonal	a: 3,7852 c: 9,5139	3,19
Brookita	4,120 ^d	Ortorrômbico	a: 5,4558 b: 9,1819 c: 5,1429	3,11

^aRef. [21].

^bCAS 1317-80-2

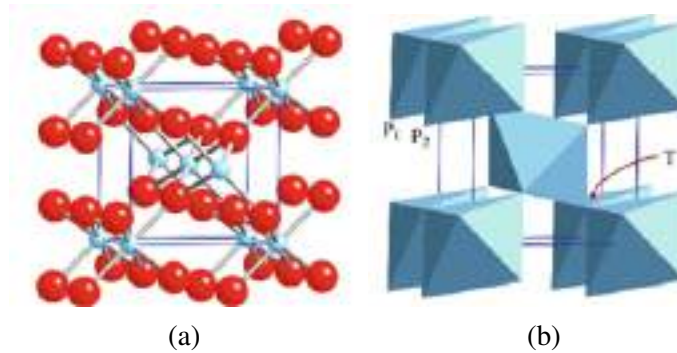
^cPDF 21-1272.

^dPDF 29-1360.

Cada estrutura de TiO_2 consiste em cátions Ti^{4+} no centro de um octaedro com oxigênio nos vértices. O rutilo possui simetria tetragonal e sua estrutura é construída pela disposição dos octaedros (Figura 4). Cada octaedro está posicionado nos vértices da estrutura tetragonal, de modo que dois octaedros que se sobrepoem (P1/P2 na Figura 4) compartilham uma aresta e possuem ponto em comum (ponto T na Figura 4). Seis pontos destes octaedros dos vértices são conectados por um octaedro rotacionado no centro da cela unitária. As arestas do octaedro se unem para dar cadeias ao longo do eixo z. Cada Ti^{4+} é, portanto, cercado por seis íons O^{2-} , e cada ânion de O^{2-} é cercado por três íons Ti^{4+} .

Na anatase, o arranjo dos ânions e cátions é semelhante ao do rutilo, e o cristal é novamente tetragonal, mas agora cada octaedro é um pouco distorcido e compartilha quatro de suas arestas com outros octaedros. Na brookita, a estrutura é ainda mais complicada, com octaedros compartilhando arestas e vértices. Portanto, a tendência da ordem rutilo-anatase-brookita é de simetria decrescente, sendo assim o rutilo é a estrutura mais favorecida termodinamicamente. A transformação irreversível da fase anatase-rutilo e da fase brookita-

Figura 4 – Estrutura cristalina do rutilo visto de um eixo paralelo ao eixo z.

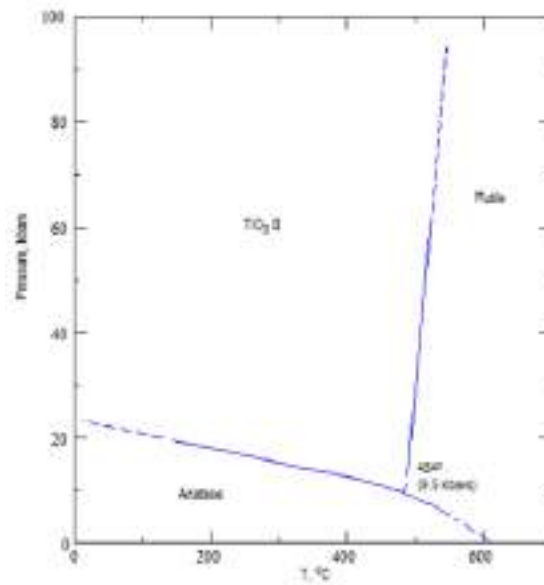


Fonte: [22]

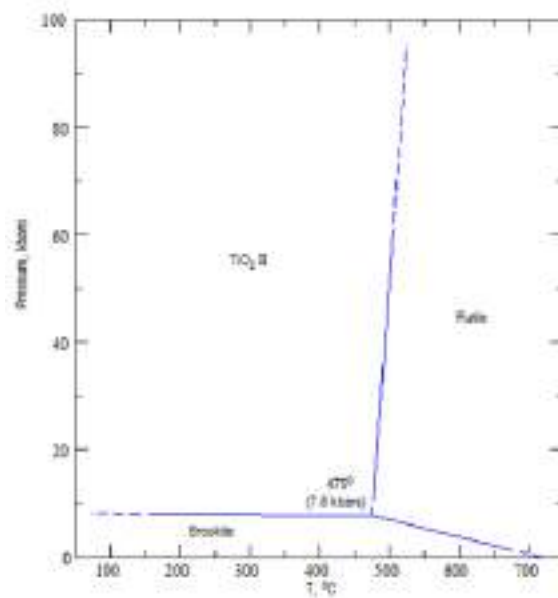
rutilo ocorre em torno de 484 e 475 °C, respectivamente, como indicado na Figura 5, que mostra o limite da reação P-T ao longo do qual a anatase ou a brookita é convertida para o TiO_2 II (estrutura $\alpha\text{-PbO}_2$) ou para o rutilo.

O rutilo é um composto simples da família dos titanatos que possuem altas constantes dielétricas. Variam de cerca de $\epsilon' \approx 10^2$ para o rutilo até 10^3 para o BaTiO_3 . Dos outros óxidos que compartilham a estrutura do rutilo, o CrO_2 é um material ferromagnético com temperatura de Curie de 389 K; o VO_2 e o MnO_2 são antiferromagnéticos com temperatura de Néel de 343 e 84 K, respectivamente [22].

A produção mundial de concentrado de titânio (TiO_2) em 2016 foi de 6,6 milhões de toneladas, uma redução de 4,9% em relação a 2015 (6,94 milhões de toneladas). Aproximadamente 89% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e rutilo totalizaram aproximadamente 794 milhões de toneladas, sendo que metade das reservas mundiais estava localizada na China (27,7%) e Austrália (22,3%). As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizaram 6,18 milhões de toneladas e representaram aproximadamente 0,8% das reservas mundiais. Os maiores produtores mundiais de titânio (soma da produção de ilmenita e rutilo) foram: África do Sul (20,7%), Austrália (16,2%), China (12,1%), Moçambique (7,4%), Canadá (7,2%) e Ucrânia (6,7%). O Brasil foi o maior produtor da América Latina, com 1,0% da produção mundial de titânio em 2016.

Figura 5 – Diagrama de fase do TiO_2 .

(a) Fase Anatase



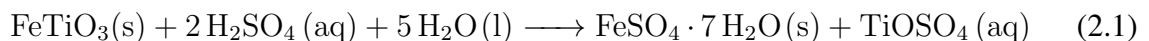
(b) Fase brookita

Fonte: [23]

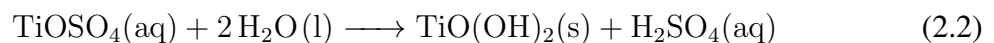
A produção brasileira de concentrado de titânio caiu 17,9% entre 2015 e 2016, passando de 81 mil toneladas para 66,5 mil toneladas. No Brasil existem dois municípios produtores de titânio: Mataracá (PB) e São Francisco de Itabapoana (RJ). Apenas duas empresas beneficiaram titânio no Brasil: Cristal Mineração do Brasil Ltda e Indústrias Nucleares do Brasil S/A. A Cristal Mineração do Brasil, empresa pertencente ao grupo internacional Cristal Global, segundo maior produtor mundial de dióxido de titânio, é responsável por mais de 90% da produção nacional de titânio beneficiado (ANM- Agência Nacional de Mineração, 2017) [24].

O rutilo (TiO_2 , titânia) aparece como constituinte de rochas ígneas como o granito e em derivados metamórficos como a gnaïsse. Também é encontrado como agulhas finas em ardósias, biotita mica, quartzo e feldspato.

Economicamente, os depósitos mais importantes são segregações em rochas ígneas, como encontrado na Virgínia, Canadá e Noruega. O rutilo também é um constituinte importante das areias da praia, resultante da desnudação de rochas com rutilo, como na Austrália, Flórida e Índia [22]. A titânia também é produzida pela reação da ilmenita FeTiO_3 com ácido sulfúrico entre 150 a 180 °C para formar o sulfato de titanilo, TiOSO_4 .



O sulfato de titanilo é solúvel em água e pode ser separado de impurezas não dissolvíveis e o precipitado de sulfato de ferro por filtração. Hidrolisando a 90 °C causa a precipitação do hidróxido $\text{TiO}(\text{OH})_4$.



O hidróxido de titanilo é então calcinado em torno de 1000 °C para produzir a titânia TiO_2 .

2.3.1 Propriedades elétricas do TiO_2

O TiO_2 possui uma vasta gama de aplicações tecnológicas devido as suas interessantes propriedades elétricas e fotocatalíticas. Tais propriedades podem ser determinadas pelo desvio de estequiometria e defeitos puntiformes na rede do TiO_2 [25].

O desvio de estequiometria é determinado pela aparente deficiência de oxigênio, de forma que a fórmula correta para o dióxido de titânio é TiO_{2-x} , onde x é determinado pela concentração de defeitos iônicos na rede. O desvio da razão ideal cria desordens estruturais e eletrônicas. A deficiência de oxigênio e a desordem estrutural são defeitos puntiformes e isolados, na forma de defeitos tipo Schottky [26]. O equilíbrio dos defeitos é apresentado a seguir, utilizando a notação Kröger-Vink [27] que será detalhada na Tabela 2.

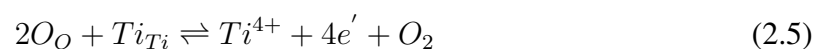
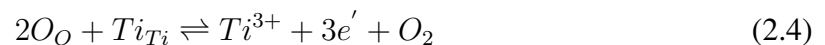
Tabela 2 – Notação de Kröger & Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede de óxido metálico).

Simbologia	Definição
M_M	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
X_X	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
V_M	Vacância catiônica
V_M''	Carga efetiva na vacância catiônica
V_X	Vacância aniônica
$V_X\dot{\cdot}$	Carga efetiva na vacância aniônica
M_i	Cátion em sítio intersticial
$M_i\dot{\cdot}$	Carga efetiva do cátion em sítio intersticial
X_i	Ânion em sítio intersticial
X_i''	Carga efetiva do ânion em sítio intersticial

Fonte: [27], adaptado.

As principais convenções estabelecidas pela notação de Kröger & Vink de defeitos puntiformes em sólidos iônicos são:

1. Os símbolos M, X e V representam a condição do cátion, ânion e vacância, respectivamente, de um átomo na rede cristalina.
2. Os símbolos subscritos M, X e i designam o tipo de sub-rede (sítio) considerada: cátion, ânion, e intersticial, respectivamente.
3. Os símbolos sobrescritos representam a “carga efetiva” dos elementos do sítio, em que:
 - x indica carga efetiva neutra;
 - $\dot{\cdot}$ indica carga positiva efetiva (-1);
 - '' indica carga negativa efetiva (+2);
 - As cargas livres (elétrons e buracos) são representadas por e' e $h\dot{\cdot}$, respectivamente





Na Equação 2.4 o número total de sítios da rede é conservado, enquanto que nas Equação 2.5 e Equação 2.6 os sítios da rede são perdidos na proporção adequada, com cátions se movendo para as posições intersticiais. A concentração de elétrons, assim como a condutividade tipo n, aumenta com o aumento do grau do desvio de estequiometria ou com a diminuição da pressão parcial de oxigênio $p(O_2)$. Nulo na Equação 2.7 e Equação 2.8 representa um cristal perfeito, com todos os elétrons nos estados de menor energia possível.

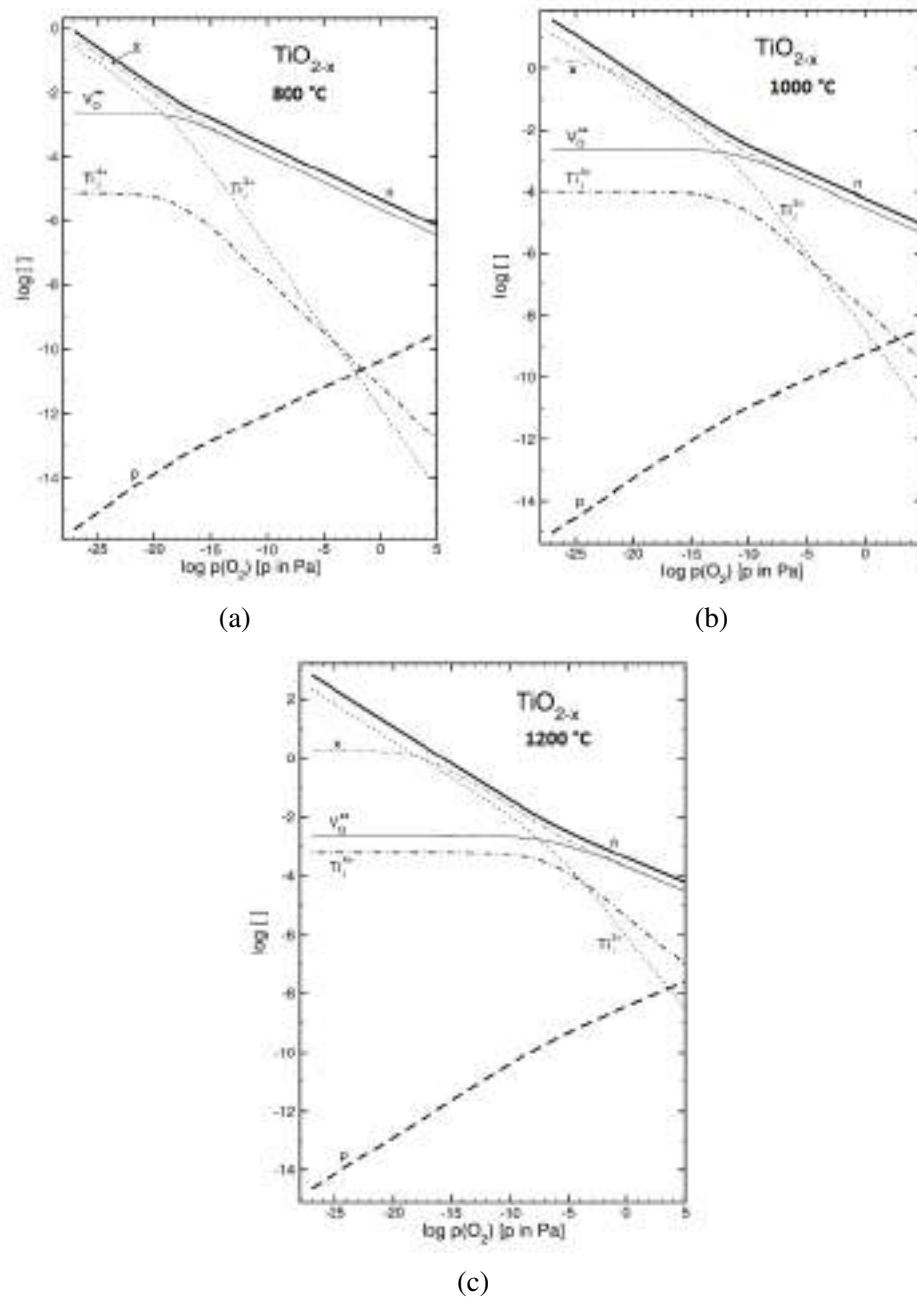
Os defeitos majoritários na estrutura do TiO_{2-x} reduzido são vacâncias duplamente ionizadas de oxigênio, Ti intersticiais (cátions tri- e tetravalentes) e elétrons. Embora para fins práticos a consideração do modelo de condução tipo n seja adequada para regime redutor, o efeito de cargas minoritárias (como buracos eletrônicos) na condução aumenta com a concentração de defeitos tipo receptores e consequentemente aumento da pressão $p(O_2)$ e diminuição de temperatura, de forma que a forma correta de representação é uma transição p-n [25].

Convenientemente, o desvio de estequiometria pode ser representado por diagramas de defeitos, onde a concentração de defeitos é função da pressão parcial de oxigênio $p(O_2)$. Os diagramas para o TiO_2 não dopado para diferentes temperaturas são apresentados na Figura 6.

Na Figura 6, nota-se que os defeitos predominantes em toda faixa de pressão parcial de oxigênio são os elétrons (n). A concentração de receptores (incluindo vacâncias de titânio) e doadores de elétrons é baixa, ou a concentração de doadores são compensados pela concentração de receptores. Para a inclinação -1/4, correspondente a baixas pressões de $p(O_2)$, o defeito de rede predominante são íons intersticial de titânio trivalente. Para a inclinação -1/6, em altas pressões de $p(O_2)$, os defeitos predominante são vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. A pressão $p(O_2)$ em que a concentração de vacâncias de oxigênio ultrapassa a concentração de íons de Ti^{3+} intersticiais, aumenta ao elevar a temperatura. Também se nota que a concentração de íons intersticiais de Ti^{3+} é dominante para baixas pressões (no regime da inclinação -1/6), enquanto para altas pressões, correspondente a inclinação -1/4, a concentração de íons intersticiais Ti^{4+} é a predominante.

Estudos recentes apontam a existência de vacâncias de titânio em prolongados regimes oxidantes e elevadas temperaturas (850 °C e 1050 °C) na interface sólido/gás, que possui baixa taxa de difusão, sendo necessário aquecimentos elevados (> 1050 °C), para uniformidade da concentração do defeito na interface e no volume, sendo possível a observação de um comportamento de condução tipo p quando a concentração das vacâncias de titânio é suficientemente alta [28, 29].

Figura 6 – Concentração de defeitos do TiO_2 em função da pressão parcial de oxigênio $p(\text{O}_2)$ para a) 800 °C; b) 1000 °C; c) 1200 °C.



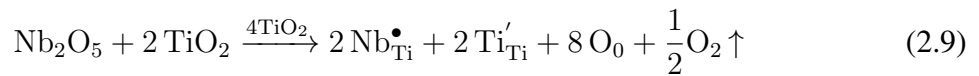
Onde, x : desvio de estequiometria; n : concentração de elétrons; p : concentração de buracos; $V_O^{\bullet\bullet}$: concentração de vacâncias de oxigênio; Ti_i^{4+} : concentração de cátions intersticiais de Ti^{4+} ; Ti_i^{3+} : concentração de cátions intersticiais de Ti^{3+} .

Fonte: [25]

2.4 TiO_2 co-dopado

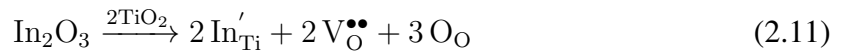
Em 2013, uma nova família de materiais dielétricos à base de TiO_2 co-dopado com cátions AB foi reportada na literatura [17]. O cátion A introduzido na rede do TiO_2 é um receptor de elétrons (A^{3+}), e o cátion B um doador de elétrons (B^{5+}), para otimização das

propriedades dielétricas. Os primeiros resultados neste sistema, utilizando In^{3+} e Nb^{5+} (INTO), revelaram valores de permissividade elétrica colossal da ordem de 10^4 e de perdas dielétricas (tangente de perdas) de 0,02 na temperatura ambiente e numa faixa de frequência de 10^2 a 10^6 Hz, além de boa estabilidade térmica nesta faixa de frequências. Para explicar esses efeitos, Hu e colaboradores propuseram um modelo baseado no confinamento de elétrons em defeitos dipolares (*Electron Pinned Defect Dipoles*, EPDD). De acordo com os autores, em termos da análise de defeitos, substituições pelo cátion doador Nb^{5+} induz a redução do cátion Ti^{4+} gerando elétrons livres, enquanto a incorporação do cátion receptor (In^{3+}) localiza os elétrons, tais defeitos correlacionados podem confinar os elétrons [17]. As reações de defeitos, utilizando a notação de Kroeger e Vink [27] são apresentadas a seguir:



nas quais: $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$, Ti_{Ti}' , O_0 , e e' representam o íon Nb na posição do Ti com carga efetiva positiva, o íon Ti na posição normal da rede mas com carga efetiva negativa, o oxigênio na posição normal da rede cristalina e elétron livre, respectivamente.

Sabe-se que dopagem do TiO_2 com Nb não gera vacâncias de oxigênio [22], mas a dopagem com In^{3+} necessita de vacância de oxigênio para compensação de carga. Isto é descrito pela equação:



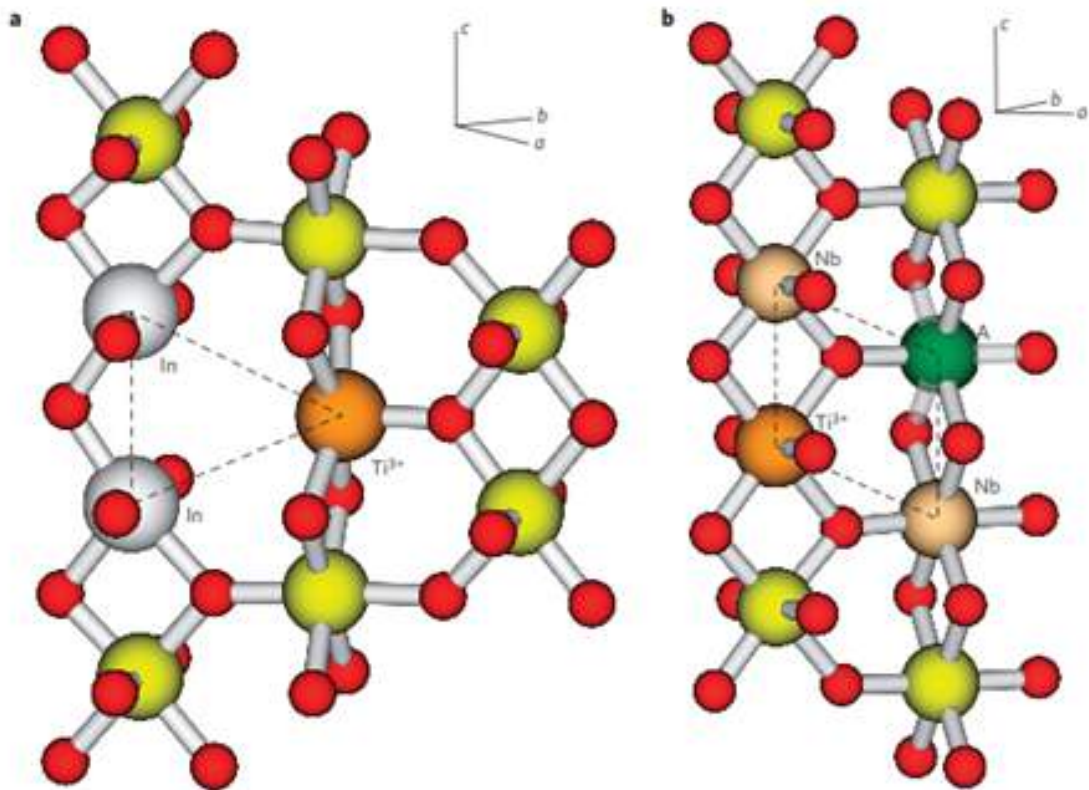
na qual In_{Ti}' , e $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ representam o íon In na posição do Ti com carga efetiva negativa e vacância de oxigênio duplamente ionizada, respectivamente.

Para obter mais informações sobre a natureza estrutural dos aglomerados de defeitos, os autores performaram cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT - *Density Functional Theory*). A Teoria do Funcional da Densidade é um método para resolver sistemas de muitos corpos utilizando a densidade eletrônica como variável fundamental [30].

Com cálculos de DFT foram obtidas duas estruturas na configuração de menor energia. Estas estruturas são apresentadas na Figura 7 e são descritas como complexo “triangular” $\text{In}_2^{3+}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\text{Ti}^{3+}$ e complexo “diamante” $\text{Nb}_2^{5+}\text{Ti}^{3+}\text{A}_{\text{Ti}}$ (onde $\text{A} = \text{Ti}^{3+}/\text{In}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$). Estes complexos são correlacionados (suas funções de onda se sobrepõem), dando origem a grandes clusters de defeitos dipolares, com elétrons altamente localizados, reduzindo drasticamente o fator de dissipação. Estes defeitos dipolares se comportam como defeitos “quase” intrínsecos dentro dos grãos ao invés dos contornos de grão, diferente do efeito de relaxação interfacial, onde inúmeras cargas espaciais são bloqueadas nos contornos de grão.

Com base no TiO_2 co-dopado com Nb^{5+} e In^{3+} , outras cerâmicas dielétricas têm sido intensamente estudadas nos últimos anos. Os aditivos trivalentes investigados foram: Ga [31,32], Al [33–37], Bi, Pr, Sm, Gd, Yb [32], Y [38,39], Dy [32,39] e Eu [37,40], também

Figura 7 – Arranjo do TiO_2 a) dopado com In; b) dopado com Nb.



Fonte: [17]

foram testados aditivos bivalentes como o Mg [41] e multivalentes como o Mn [42], além de outros cátions pentavalentes como Sb [35] e Ta [43,44]. Foram também estudados outros métodos de síntese como, por exemplo, método sol-gel [38,45], sinterização por centelha de plasma ("*spark plasma sintering*") [41], além de obtenção de nano e microcerâmicas através da técnica de deposição por laser pulsado e rota química de solução de oxalato assistida por sinterização por centelha de plasma [46]. Os estudos realizados, além de buscarem a otimização das propriedades dielétricas por meio de diferentes concentrações de dopantes ou mudança de condições físicas como temperatura de síntese ou pressão parcial de oxigênio, também investigam profundamente a origem física dos fenômenos dielétricos nos materiais de TiO_2 co-dopado [17, 31–37, 37–42, 46–48].

Buscou-se verificar a influência dos raios iônicos dos cátions substituintes no TiO_2 dopado com Nb^{5+} e M^{3+} , onde $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ e Eu . Sabe-se que o In^{3+} possui raio iônico maior que o raio do Ti^{4+} (94 e 74,5 pm, respectivamente) da rede do rutilo e suas propriedades dielétricas são creditadas ao efeito EPDD. Raios iônicos menores que o do Ti^{4+} como o Al^{3+} (67,5 pm) não ocupam o sítio do Ti^{4+} , ocupando as posições intersticiais na rede do rutilo, as vacâncias de oxigênio introduzidas pelo íon trivalente não são capazes de interagir com os elétrons adicionais causados pela dopagem de Nb^{5+} , não formando o efeito EPDD, mas apresentando permissividade elétrica colossal e baixo fator de dissipação devido a um

gradiente de distribuição de Ti^{3+} da superfície até a região interna da cerâmica, originando superfícies pobres em elétrons livres e regiões internas ricas em elétrons livres [33]. O Ga^{3+} possuindo raio iônico mais próximo do Ti^{4+} entre os cátions trivalentes estudados (76 pm) apresenta a estrutura triangular e diamante equivalente ao INTO, porém suas estruturas não correlacionam-se na escala local, de forma que há apenas um fraco efeito de EPDD combinado com o efeito de cargas espaciais na superfície, originando permissividade elétrica gigante e baixo fator de dissipação [31]. O Eu^{3+} possui o maior raio iônico entre os cátions do estudo (1087 pm), deformando a rede com mais facilidade, resultando em maiores valores de permissividade elétrica e tangente de perdas [40].

Um fator que mostrou exercer influência nas propriedades dielétricas das cerâmicas de TiO_2 co-dopadas são fases de impureza [37]. Essas fases de impureza têm como origem a diferença de valência e/ou dos raios iônicos dos cátions substituintes. Acredita-se que a diferença entre raios iônicos do cátion da rede (hospedeiro) e dos cátions trivalentes receptores (substituintes ou dopantes) seja responsável pelas fases de impureza nas cerâmicas à base de TiO_2 . Adição de segundas fases com concentrações adequadas poderiam produzir cerâmicas com baixos valores de tangente de perdas [37, 47].

Atualmente, não há consenso de um modelo específico que explique o comportamento da permissividade elétrica do TiO_2 co-dopado. Mesmo na cerâmica INTO há controvérsias sobre a origem do comportamento da permissividade elétrica [45, 46, 48, 49], podendo ser atribuído também a efeitos de interface ou polarons.

Efeitos de interface desempenham forte papel nas propriedades dielétricas de materiais que apresentam permissividade elétrica colossal, uma vez que a capacitância está diretamente ligada com a espessura da interface. Existem dois tipos de interfaces em cerâmicas policristalinas. Uma é o contorno de grãos, que em geral possui comportamento isolante entre grãos semicondutores, a capacitância dessa interface constitui a chamada *Internal Barrier Layer Capacitance* (IBLC), e ocorre devido a uma barreira potencial do tipo *Schottky* nos contornos de grão. A outra interface é o contato entre a superfície do dielétrico e o eletrodo, determinada pela função trabalho do eletrodo, gap de bandas do dielétrico e tipo e concentração da dopagem do dielétrico, cargas livres na superfície do dielétrico podem originar uma camada de depleção e formar uma barreira do tipo *Schottky* entre os contatos do dielétrico e eletrodo, originando a capacitância denominada *Surface Barrier Layer Capacitance* (SBLC) [49].

Embora os mecanismos envolvidos na otimização da permissividade elétrica colossal com baixo fator de dissipação da família de materiais de TiO_2 co-dopado estejam em debate, é inegável suas surpreendentes propriedades dielétricas. Pesquisas recentes mostram a viabilidade de empregar essas cerâmicas como capacitores X8R [50, 51], sensor de umidade [52], filmes finos [53], dispositivos de armazenamento de energia [54] e fotoluminescentes [55].

Buscando elucidar também os mecanismos intrínsecos do rutilo co-dopado, diversos estudos se basearam numa abordagem computacional utilizando métodos de primeiros princí-

pios (*Ab initio calculations*) que não utilizam parâmetros experimentais ou empíricos com a metodologia do DFT [17, 35, 56–64].

A aplicação da teoria do funcional da densidade para átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década, este método tem se mostrado o mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental de sistemas de muitos corpos. Não há exagero em afirmar que a DFT alçou a simulação de materiais a um patamar que nunca seria alcançado com métodos baseados na função de onda [65]. Softwares como *WIEN2k* [66] e *Quantum Espresso* [67] são comumente utilizados nas simulações de materiais.

Estudos da titânia co-dopada com íons tri e pentavalentes utilizando DFT buscaram: encontrar as configurações de estruturas mais prováveis [17, 35, 56, 61–63] a partir da relaxação estrutural e cálculo de valores de energia, avaliar a distribuição de cargas no cristal [17, 35, 56–58] através da distribuição da função de localização eletrônica (ELF – *Electron Localization Function*). Com base nestes resultados, também realizados estudos com o método DFT com cátions de valência 2+ como o Mg [59, 64] e Sr [60].

De modo geral, nas configurações mais estáveis, ou seja, de menor energia possível, estão presentes defeitos complexos do tipo: triangular $A_2^{3++}V_O^{\bullet\bullet+}Ti^{3+}$ e diamante $B_2^{5+}Ti^{3+}C_{Ti}$ (onde $A = Ti^{3+}/A^{3+}/Ti^{4+}$), tal estrutura foi reportada por Hu [17] e discutida anteriormente. A dopagem com Al+Sb mostrou-se como uma exceção, uma vez que o Sb apresentou estado de carga 3+, diferente do esperado de 5+ como os demais estudos e o encontrado experimentalmente [59], porém a existência do Al e vacâncias de oxigênio criam momentos de dipolos e o Sb também pode realizar captura de cargas na estrutura assim como o complexo diamante. Representações da função de localização de elétrons em 2D mostram que a introdução de átomos heterogêneos na rede do rutilo aumenta a concentração eletrônica no cristal, além de causarem distorção na estrutura cristalina. Para manter a dinâmica da estabilidade os aglomerados de defeitos reduzem a força de ligação entre os elétrons e íons, assim elétrons de valência são localizados nos aglomerados de defeitos [57, 60]. A deformação da rede, vacâncias de oxigênio e introdução de íons heterogêneos são as principais causas para a formação dos grãos com caráter semicondutor no rutilo. A força de ligação do elétron na rede cristalina da fase de impureza desempenha um papel fundamental na perda dielétrica. Uma força de ligação eletrônica fraca e fácil transferência do elétron da fase de impureza rica em dopantes de estado de carga 5+, resulta em altas perdas dielétricas [60]. A partir da avaliação dos resultados dos cálculos é possível ter maior conhecimento dos mecanismos responsáveis pelas propriedades dielétricas, podendo ser devido ao defeito EPDD [17, 58, 59, 62] ou ao efeito IBLC ou SBLC [60, 63] ou até mesmo ao salto de elétrons entre redes [61].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão detalhados os materiais de partida, a metodologia empregada na obtenção das amostras consolidadas e as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 Materiais

As cerâmicas policristalinas com composição nominal $(Y_{0,5}Nb_{0,5})_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (YNT010), $(Y_{0,5}Nb_{0,5})_{0,05}Ti_{0,95}O_2$ (YNT05) e $(Y_{0,5}Nb_{0,5})_{0,025}Ti_{0,975}O_2$ (YNT02,5) foram obtida por meio do método de reação em estado sólido.

Detalhes dos óxidos de partida utilizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição dos reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Y_2O_3	Aldrich	99,99
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99,95
TiO_2	Alfa Aesar	99,5

Fonte: A autora.

Os materiais de partida foram utilizados como recebido. Como ligante orgânico foi utilizado o álcool polivinílico, PVA (massa molecular = 100.000 g/mol, QEEL).

3.2 Elaboração das amostras

As cerâmicas policristalinas foram obtidas pelo método de reação em estado sólido, a partir da mistura dos óxidos de partida, seguida por calcinação, conformação por compactação e posterior sinterização.

A reação em estado sólido é um dos métodos mais empregados no processamento de pós cerâmicos, onde moagem e calcinação são muitas vezes necessárias para obtenção de melhor interação entre os constituintes. Temperaturas relativamente altas são necessárias para que ocorram as reações em estado sólido. Esta técnica requer um contato efetivo entre as partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme, de forma que a moagem se faz necessária. Entretanto, esta pode introduzir contaminantes provenientes dos meios de moagem, causando modificações nas características dos materiais produzidos. As vantagens do método incluem a facilidade, volume de produção e baixo custo quando comparada a outras rotas químicas, por esta razão é utilizada em escala industrial. As desvantagens incluem a dificuldade no controle do tamanho dos grãos do produto final, possível segregação dos dopantes e desvios de estequiometria [68].

Inicialmente, os pós foram tratados termicamente para secagem e decomposição de subprodutos: os óxidos de TiO_2 e Nb_2O_5 foram deixados na estufa de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para eliminação de umidade, e o Y_2O_3 foi tratado termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminação de carbonatos e amônia absorvidos da atmosfera ambiente, como indicado pelo fabricante.

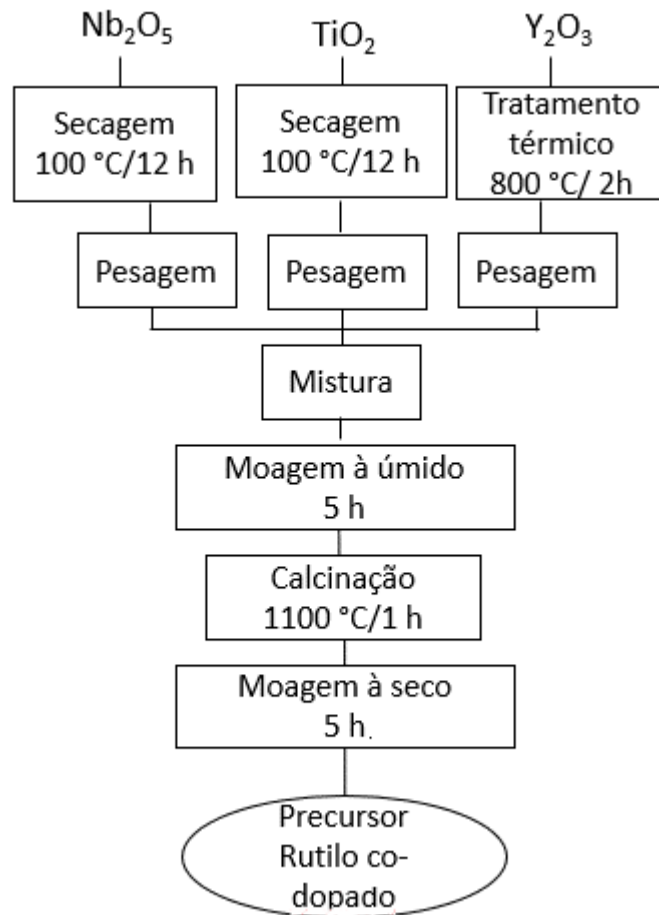
Em seguida foi feita a pesagem (balança analítica Mettler, H315) dos óxidos na proporção estequiométrica. Após a mistura dos pós em um Becker foi feita moagem da mistura em moinho de bolas durante 5 h com álcool isopropílico e meios de moagem de zircônia-ítria. Para a secagem, a mistura foi mantida em estufa de $40\text{ }^\circ\text{C}$ em torno de uma semana para evaporação completa do álcool. Após a obtenção do pó proveniente da mistura dos óxidos, este foi calcinado na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto. Em seguida, a mistura foi novamente submetida à moagem, em moinho de bolas durante 5 h, para desaglomeração das partículas, e obtenção de uma mistura com granulometria mais fina.

O diagrama de blocos da síntese do pó até a obtenção do precursor do rutilo co-dopado é apresentado em Figura 8.

Ao precursor do rutilo co-dopado foi adicionada uma solução aquosa de álcool polivinílico na proporção de 3% em massa, para melhorar a resistência mecânica a verde dos compactos cerâmicos. A homogeneização da mistura foi feita em cuba ultrassônica. Após homogeneização foi feita a secagem em estufa de $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. O material resultante foi posteriormente desaglomerado em almofariz de ágata. Na sequência, foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial (Z2T, Kratos) sob pressão de 12,5 MPa durante um minuto em matriz de aço inoxidável de diâmetro 10 mm e 2 mm de espessura. Posteriormente foi feita compactação isostática (National Forge Co) dos corpos de prova com pressão de 200 MPa.

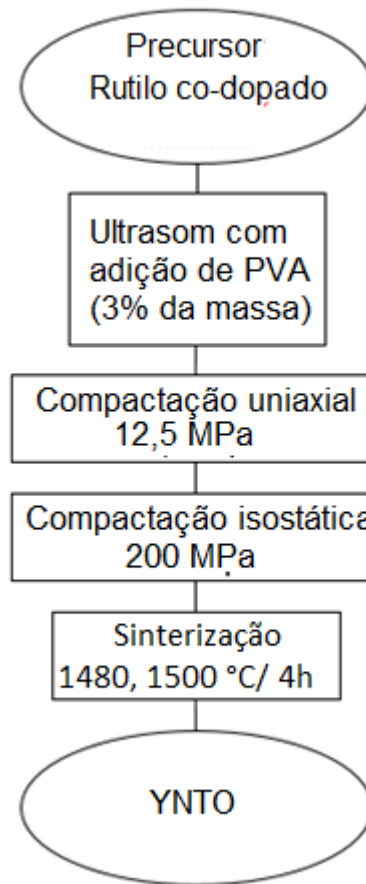
As amostras compactadas foram sinterizadas a 1480 e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h ao ar, em forno resistivo (Lindberg, BlueM). Foram feitas duplicatas para cada condição de sinterização. A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura cita $1500\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura de sinterização. Esta, no entanto, está próxima da temperatura de fusão do Nb_2O_5 ($1512\text{ }^\circ\text{C}$), o que pode originar uma fase líquida. Assim, neste trabalho optamos por estudar o que acontece em temperaturas de sinterização menores, além de verificar o efeito na microestrutura final. O diagrama de blocos das etapas de processamento para obtenção das cerâmicas consolidadas é apresentado na Figura 9.

Figura 8 – Fluxograma das etapas para o processamento do pó até a obtenção do precursor do rutilo co-dopado.



Fonte: A autora.

Figura 9 – Diagrama de blocos das etapas de processamento para obtenção das cerâmicas consolidadas.



Fonte: A autora

3.3 Métodos de caracterização

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por sonda e espectroscopia de impedância elétrica, detalhados a seguir.

A densidade geométrica das amostras sinterizadas foi calculada por média de 10 medições de massa e dimensões de espessura e diâmetro, e a hidrostática utilizando o princípio de Arquimedes. Para as medidas de densidade hidrostática, as amostras foram fervidas em meio aquoso por 2 h com intuito de completar poros acessíveis na amostra com água. Posteriormente foram feitas 10 medições de massa (úmida e imersa), bem como a temperatura da água. A densidade hidrostática é dada por:

$$d_H = \frac{(d_L * m_s) - (d_{ar} * m_i)}{m_u - m_i} \quad (3.1)$$

onde:

- d_H : densidade hidrostática;

- d_H : densidade do líquido utilizado;
- d_{ar} : densidade do ar;
- m_s : massa seca;
- m_u : massa úmida;
- m_i : massa imersa.

Para essas análises foram utilizadas balança analítica (H315, Mettler) e micrômetro (CH1020, Tesa). Com os valores da densidade, foi possível calcular a densidade relativa das cerâmicas produzidas, sendo a densidade teórica obtida por refinamento de *Rietveld* do YNT010 igual a 4,49 g/cm³ [35]. Apenas amostras com densidades relativas acima de 80% foram utilizadas.

As amostras na forma de pós ou de compactos sinterizados foram submetidos à análise estrutural por difração de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS).

A difração de raios X é uma técnica que permite a identificação de fases cristalinas, realizar análises quantitativas, determinar parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito, entre outros. A técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre a superfície de um material. Quando átomos estão regularmente espaçados na rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento ocorre a difração da radiação, e as interações construtivas são descritas pela Lei de Bragg:

$$N\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Na qual:

- N: número inteiro;
- λ : comprimento de onda da radiação incidente;
- d: espaçamento interplanar;
- θ : ângulo de incidência da radiação.

Esta equação também pode ser obtida através da condição de Von Laue sob um ponto de vista de interferência causada pelo espalhamento realizado por elétrons, mais detalhada no Anexo A.

Os difratogramas foram coletados no intervalo de 2θ : 20 a 80°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre com comprimento de onda de 1,54056 Å. A indexação dos picos de difração foi feita de acordo com a ficha PDF 73-1765 do rutilo.

Para observação da microestrutura, as amostras foram embutidas em resina polimérica, desbastadas com carvão de silício de granulometria 400 e 1000 durante um minuto e,

sequencialmente polidas com pastas adiantadas de granulometrias 15, 6 e 1 μm . Após o polimento, as amostras foram removidas da resina polimérica e foram tratadas termicamente a 1380 °C por 30 minutos para revelar os contornos de grão.

A microestrutura foi observada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (Inspect F50, FEI) utilizando elétrons secundários.

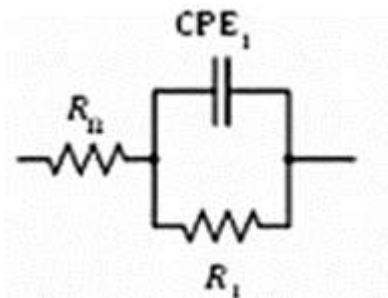
Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo, passando através de lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida numa câmara mantida sob vácuo. O resultado desta interação promove elétrons secundários, retroespalhados, Auger, emissão de raios X, catodoluminescência e emissão de fótons. Os elétrons secundários e retroespalhados assim como os raios X são utilizados para determinar características como composição química e informações topográficas da amostra. O tamanho médio de grãos foi estimado utilizando o software *ImageJ* pelo método de Mendelson [69], detalhado no Anexo B. Após recobrir a superfície da amostra com carbono foi realizada a análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) no MEV para mapeamento de elementos químicos na superfície das amostras. Foi também observada a topografia de amostras selecionadas por microscópio de varredura por sonda, SPM (JSPM 5200, Jeol).

Para análises de impedância elétrica foi aplicado eletrodo de prata nas superfícies paralelas das amostras. Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 400 °C por 15 min. com taxa de aquecimento de 5 °C/min, para cura da prata e eliminação de material orgânico.

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em analisador (SI 1260, Solartron), com 200 mV de tensão aplicada até temperaturas próximas a 200 °C, na faixa de frequências de 10 até 10⁷ Hz. A resposta da impedância elétrica de cerâmicas policristalinas é usualmente aproximada por um modelo de circuito elétrico equivalente.

Neste trabalho, foi assumido um circuito R (R = resistência) em série com subcircuito R em paralelo com elemento de fase constante, CPE, como esquematizado na Figura 10.

Figura 10 – Circuito elétrico equivalente adotado para a cerâmica YNTO.



Fonte: [70]

Nesta figura, símbolo R_{Ω} representa a resistividade dos grãos da cerâmica policristalina, CPE é o elemento de fase constante e R_i a resistência dos contornos de grão. O elemento

de fase constante foi empregado para representar um comportamento não ideal do capacitor, que corresponde a presença de semicírculos achatados devido a variação do tamanho de grãos, defeitos, arranjos desordenados nos grãos e contornos de grão [71].

Os parâmetros da fase constante são Q e n , sendo Q a pseudo capacitância e n o índice que mede a perfeição deste elemento, aproximando-se de 1 quanto mais próximo do comportamento de um capacitor ideal. A capacitância característica, C , é dada pela Equação 3.3.

$$C = Q \frac{1}{n} R^{\frac{(1-n)}{n}} \quad (3.3)$$

O cálculo da constante dielétrica (ou permissividade elétrica relativa) e da tangente de perdas a partir dos resultados de medidas de espectroscopia de impedância estão detalhados no Anexo C. Foram obtidos parâmetros da Equação 3.3 com auxílio de ajustes a partir de modelos de circuito e simulação no software *EIS Spectrum Analyser* [72].

3.4 Métodos computacionais

Para investigar a influência dos dopantes na rede do rutilo foram feitos cálculos da teoria do funcional da densidade utilizando o *Quantum Espresso* [67], um software livre que permite os cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais. Foi utilizado o pseudopotencial ultrasoft (USPP) de Vanderbilt como o funcional potencial. Além disso, foi utilizado o gradiente de aproximação (GGA) sob o esquema Perdew-burke-ernzerhof (PBE) do potencial de correlação de troca.

Criou-se super células de tamanho $3 \times 2 \times 4$ e $2 \times 2 \times 6$ a partir de uma célula do rutilo para representação do complexo de defeito do tipo triangular e diamante ($Y_2^{3+}V_O^{\bullet\bullet}Ti^{3+}$ e diamante $Nb_2^{5+}Ti^{3+}Y_{Ti}$, respectivamente). Para o primeiro caso, substituiu-se dois Ti por dois átomos de Y e retirou-se um oxigênio da rede para representar uma vacância de oxigênio. No segundo caso, três átomos de Ti foram substituídos por dois de Nb e um de Y.

Para avaliação da energia de corte (*cutoff*) da função de onda plana foram realizados diversos cálculos *ab initio* de campo auto consistente (SCF - *Self Consistent Field*) com a energia variando entre 163,268 a 680,284 eV com o pacote PWscf, os gráficos podem ser vistos no Anexo B. Cálculos de integrais na zona de Brillouin podem ser aproximadas por um conjunto de pontos, conhecidos como k-point [73]. Para gerar tais pontos, utilizou-se o esquema, que cria grades de pontos k com vetores da rede que são frações dos vetores da rede recíproca. Foi fixado $k = 0$, assim foram realizadas sub-rotinas de otimização no ponto gamma. O parâmetro foi escolhido devido ao menor custo computacional. Os cálculos foram performados de forma paralela no cluster SAMPA. O SAMPA (Sistema de Análise e Multi-Processamento Avançado) consiste em um cluster de computadores localizado no Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Atualmente o SAMPA possui as seguintes características técnicas:

- 2700 CPUS's de processamento, sendo 2376 dedicadas exclusivamente para análise de dados diversos e processamento no GRID, enquanto as outras 324 são distribuídas entre servidores, elementos de armazenamento e controle do cluster;
- 4 GB de memória RAM, em média, por CPU, totalizando 10 TB em todo cluster;
- 1320 TB de espaço de armazenamento distribuídos entre áreas de usuário, controle, espaço temporário e espaço dedicado ao armazenamento de dados do GRID.

Definida a energia de corte como 476,199 eV, foram realizados cálculos de relaxação estrutural (otimização da estrutura). Os cálculos foram realizados em um notebook com processador Intel® Core™ i5-2450 M, com 2 núcleos e frequência de 2.50 GHz e sistema operacional Ubuntu 20.04 lts (distribuição Linux). As estruturas otimizadas foram observadas através do software *XCrySDen* [74]. Após o cálculo foi realizado o processamento da densidade de estados e do mapeamento 2D no plano $(1\bar{1}0)$ da função de localização do elétron, observado com o software *VESTA* [75].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este item sumariza os resultados obtidos no trabalho, comparando as caracterizações das amostras sinterizadas a 1480 e 1500 °C e diferentes composições de dopantes na proporção molar de 2,5; 5 e 10 %.

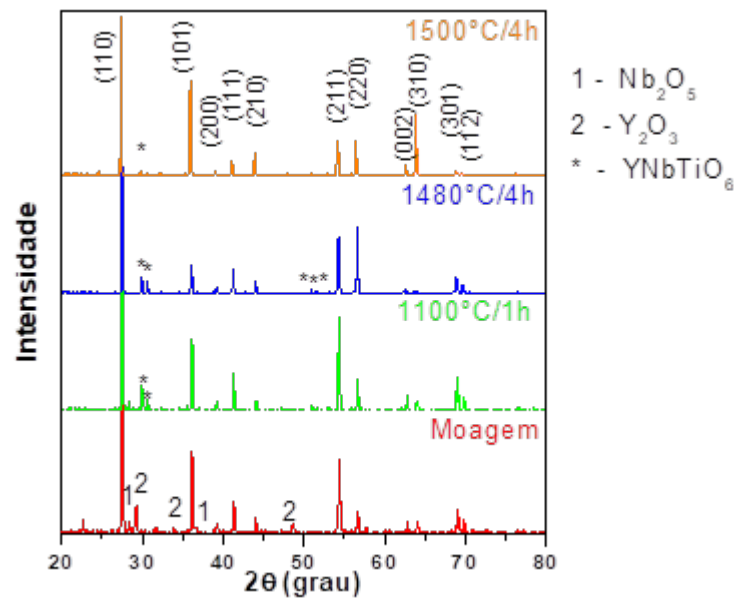
4.1 Influência da temperatura de sinterização

Inicialmente serão apresentados os resultados de comparação entre o YNTO10 sintetizado em diferentes temperaturas: 1480 e 1500 °C e o impacto da síntese para a microestrutura e nas propriedades dielétricas do material.

4.1.1 Difração de raios X - YNTO10

A Figura 11 apresenta difratogramas de raios X das amostras antes da calcinação (após moagem), após calcinação a 1100 °C e após sinterizações a 1480 e 1500 °C. Antes da calcinação os picos de difração detectados são característicos do rutilo (PDF 73-1765), além dos picos mais intensos do Nb₂O₅ (PDF 27-1313) e Y₂O₃ (PDF 82-2415) indicados por números no difratograma. Após a calcinação, o difratograma exibe os picos de difração do rutilo, como fase majoritária, mas observam-se picos de uma segunda fase: YNbTiO₆ (Euxentite – Y, PDF 83-1318) indicados por *. Após a sinterização a 1480 °C, o difratograma de raios X é essencialmente o mesmo da amostra calcinada, mas a fase de impureza apresenta picos com menor intensidade relativa. Não foi detectado excesso de Y₂O₃ após a sinterização no difratograma como reportado anteriormente [38], provavelmente porque a moagem promoveu uma melhor homogeneidade entre os componentes. Contudo, a presença da fase YNbTiO₆, que foi reportada para dopagens acima de 4% [39], concorda com esses resultados anteriores.

Figura 11 – Difratomogramas de raios X do YNT010 após moagem, após calcinação a 1100 °C/1 h e sinterizado a 1480 e 1500 °C por 4 h.



Fonte: A autora.

Todas as amostras sinterizadas a 1480 e 1500 °C apresentaram densidades relativas acima de 80%, determinadas pelo método de Arquimedes.

4.1.2 Microscopia eletrônica - YNT010

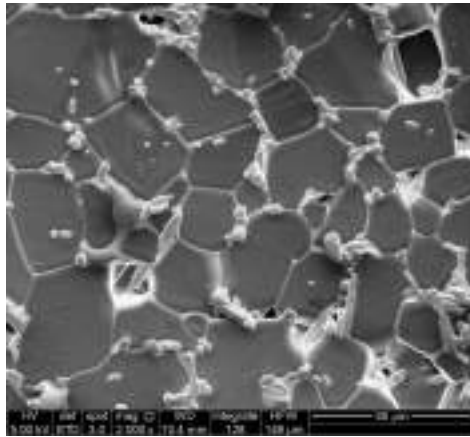
Esta sessão será dividida em análises gerais, comparando a microscopia eletrônica das amostras sinterizadas a 1480 e 1500 °C lado a lado, e após isto será discutido minuciosamente as imagens de cada temperatura de síntese após o recobrimento com carbono das amostras.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras sinterizadas a 1480 °C (a, b) e 1500 °C (c, d) são apresentadas na Figura 12. Também é apresentado o perfil topográfico obtido por SPM (*scanning probe microscopy* ou microscopia eletrônica por sonda) da amostra sinterizada a 1480 °C (Figura 12e).

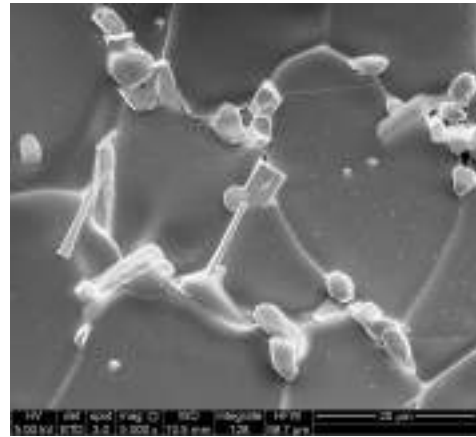
As imagens (b) e (d) apresentam microrregiões com maior aumento, para melhor visualização de alguns aspectos da microestrutura. Podem ser observados os grãos, poros e fases de impureza, além de alguns poucos arrancamentos.

Amostras sinterizadas a 1480 °C (Figura 12a, Figura 12b) exibem grãos facetados e, nos contornos de grão e, mais especificamente, nas junções triplas observa-se a segregação de uma fase com formato de bastonete. Esta fase segregada pode ser aquela detectada por difração de raios X (YNbTiO₆), uma vez que também é observada nas amostras sinterizadas a 1500 °C (Figura 12c, Figura 12d).

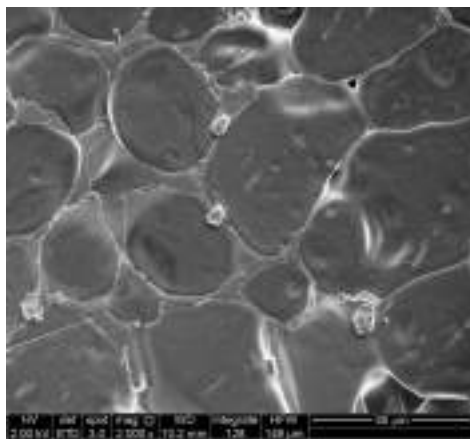
Figura 12 – Micrografias obtidas em MEV do YNT010 sinterizado a) e b) a 1480 °C, c) e d) a 1500 °C; e) Perfil topográfico de microrregião do YNT010 sinterizado a 1480 °C.



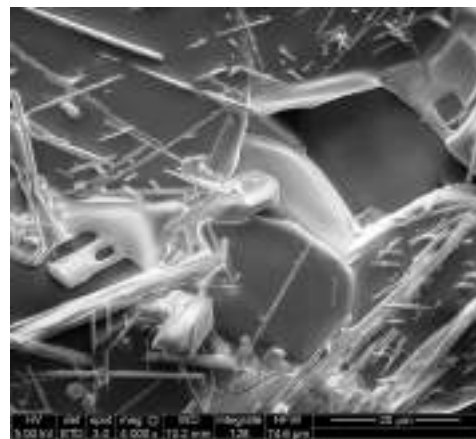
(a)



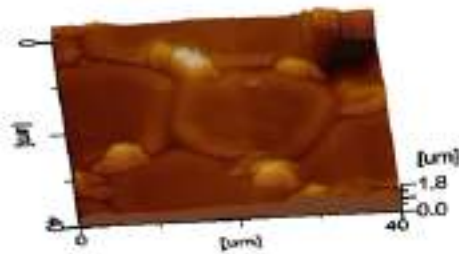
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: A autora.

As amostras sinterizadas a 1500 °C apresentam grãos arredondados (Figura 12c) e regiões com grãos sem formato específico, como evidenciado na Figura 12d. Esta é uma possível indicação da formação de fase líquida, considerando que a sinterização foi realizada próxima da temperatura de fusão do Nb₂O₅ (1512 °C).

Observa-se aumento no tamanho dos grãos em relação à amostra sinterizada em temperatura mais baixa, que também pode ser relacionado com o mecanismo de sinterização na presença de fase líquida. Normalmente o crescimento dos grãos de um material policristalino é causado pelo transporte de massa através dos contornos de grãos pela difusão de íons ou átomos, causando movimento dos contornos de grão no processo de aquecimento. Se a fase líquida na microestrutura da cerâmica é formada, isso pode aumentar a taxa de difusão dos íons, levando a um incremento da mobilidade dos contornos de grão. Durante o aquecimento, o dopante pode reagir com a fase líquida formando um líquido eutético [35], podendo ser um fator que contribui com o aumento de tamanho de grão da cerâmica YNTO10. Observam-se poucas regiões com grãos de formato de bastonetes como no caso anterior. Entretanto, mesmo esta alta temperatura de sinterização não foi suficiente para eliminar por completo esses grãos, como mostrado em (Figura 12d).

A micrografia da Figura 12e representa uma imagem de SPM mostrando grãos poligonais e contendo grãos menores e arredondados (contraste mais claro) nos contornos de grão e junções triplas. Este resultado concorda com aquele do MEV. A distribuição do tamanho dos interceptos segue uma distribuição log-normal, mostrado em Apêndice A. Os tamanhos médios de grãos calculados pelo método de Mendelson para as amostras sinterizadas a 1480 e 1500 °C são: 20,01 (± 0,05) e 37,89(± 0.06) μm, respectivamente. Esses valores são superiores aos obtidos para cerâmicas de TiO₂ co-dopada sintetizada pelo método sol-gel, onde valores em torno de 15,5(±4,5) μm para YNTO2,5 e 9,7(±4,2) μm para o YNTO5 [38] foram reportados.

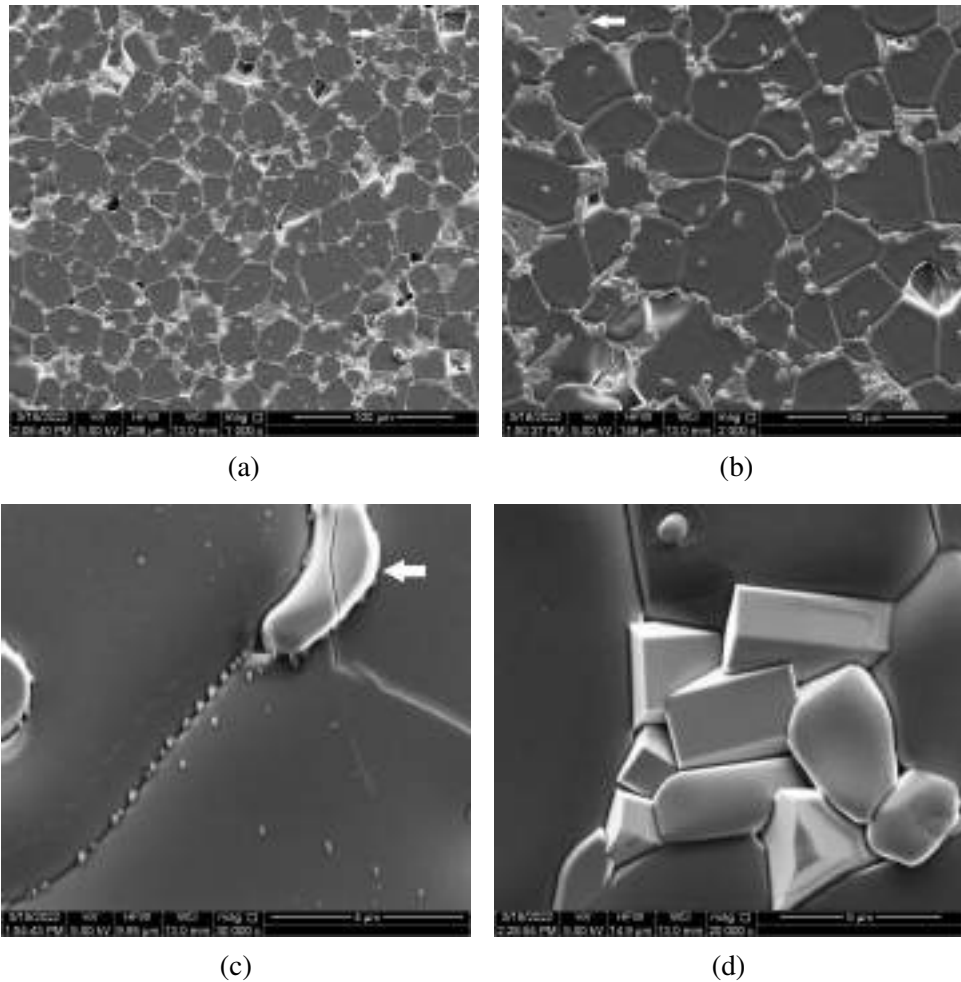
Dessa forma, os resultados obtidos mostram que tanto o método de preparação do TiO₂ co-dopado, quanto o processamento exercem importância fundamental na evolução de sua microestrutura.

Para melhor avaliação estrutural, as amostras foram recobertas com filme de carbono e foram realizadas medidas de EDS para diferentes regiões buscando compreender a distribuição elementar nos grãos e contornos de grãos.

4.1.2.1 YNTO10 sinterizado a 1480 °C

A Figura 13 mostra imagens da amostra YNTO10 sinterizada a 1480 °C por 4 h após o recobrimento.

Figura 13 – Micrografias do YNTO10 sinterizado a 1480 °C por 4 h para diferentes microrregiões.

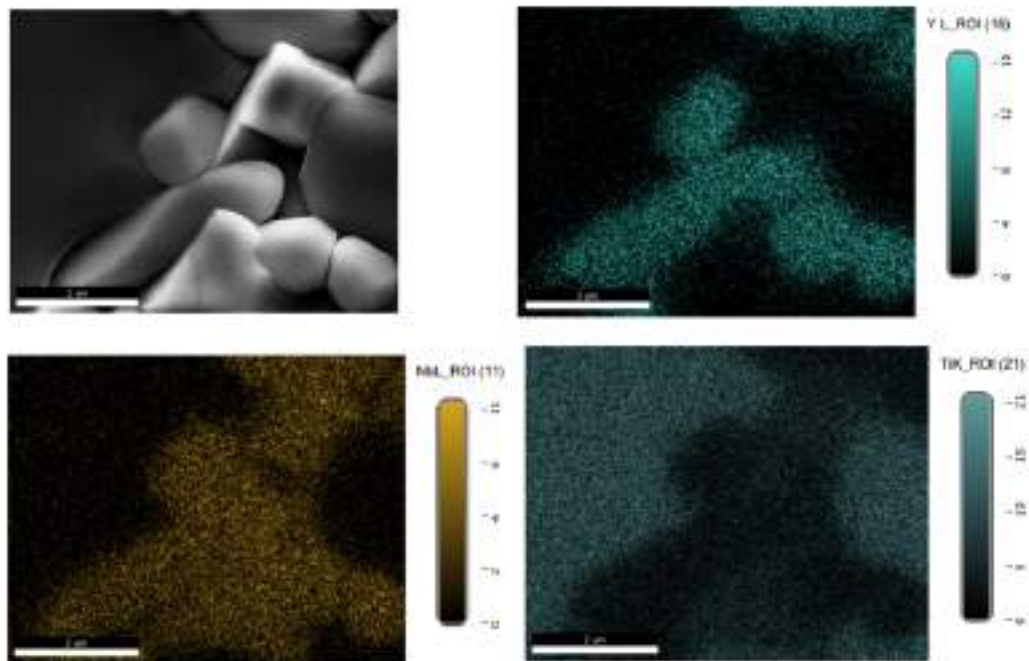


Fonte: A autora.

Notam-se grãos com diâmetro médio em torno de 25 μm . Observa-se também fase amorfa sem formato definido (indicada por setas nas imagens da parte superior), e com contraste mais claro, buracos na estrutura provavelmente causados devido à remoção da fase outrora líquida e após resfriamento da amostra solidificada, durante o polimento. Além disso, fases de impureza em formato alongado distribuído ao longo da imagem preferencialmente entre junções triplas de grãos, podem facilmente ser identificadas (Figura 13c). A ampliação da imagem com foco no grão revela segregação de outra fase menor nos contornos de grão, nota-se também outra fase que provavelmente apresenta orientação cristalográfica preferencial (Figura 13d).

Os resultados das medidas de EDS para a amostra sinterizada a 1480 °C são apresentados Figura 14.

Figura 14 – Distribuição de elementos (Y, Nb e Ti) para a microrregião mostrada na parte superior à esquerda.



Fonte: A autora.

O EDS da região de grãos alongados revela predominância dos dopantes Y e Nb, enquanto os grãos (representados pelas regiões mais escuras) tem maior concentração de Ti. Dessa forma, a segregação dos dopantes nos contornos de grão revela baixa solubilidade (menor que 5% mol) dos dopantes na matriz de TiO_2 . A fase amorfa é composta por Nb. Pode-se concluir que a fase amorfa é originada pela fase líquida do Nb, uma vez que a temperatura de sinterização é próxima da temperatura de fusão do Nb_2O_5 (1512 °C). Dopantes atingem o limite de solubilidade dentro da matriz e segregam em fases de impureza presentes nos contornos de grão.

O cálculo da concentração elementar realizada pelo software do EDS Octane, Apex, é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) numa microrregião (Figura 14) para YNTO10 sinterizado a 1480 °C.

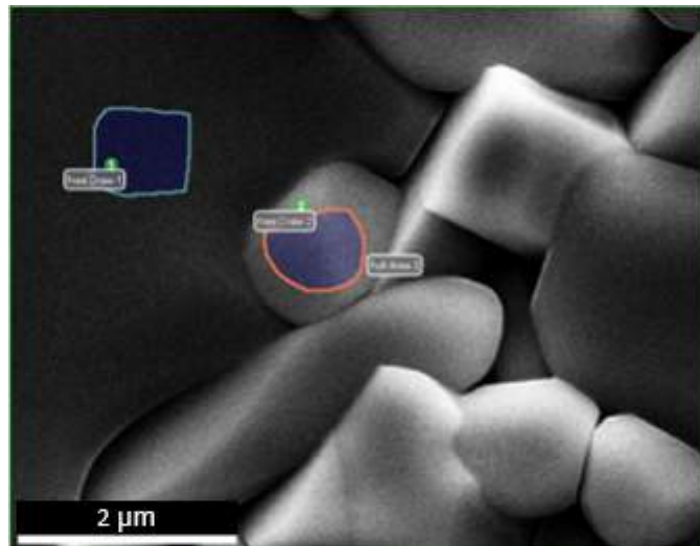
Elemento	Peso %	Átomos %	Erro %
TiK	64,59	77,66	2,79
Y	14,23	9,21	5,58
NbL	21,19	13,13	5,81

Fonte: A autora

A região da Figura 14 foca fases de impureza, devido a segregação dos dopantes nestas fases há maior concentração dos dopantes (em torno de 10 % molar) do que a com-

posição da amostra (5 % mol), sendo necessário medidas em diferentes regiões para melhor visualização elementar. Foi realizada a análise de duas regiões distintas, uma do grão matriz e outra da fase impureza.

Figura 15 – Áreas analisadas em EDS do grão (R1) e da fase de impureza (R2) do YNT010 sinterizado a 1480 °C.



Fonte: A autora.

Os dados obtidos foram sumarizados na Tabela 5

Tabela 5 – Concentração elementar obtido por EDS para YNT010 sinterizado a 1480 °C para a microrregião do grão da matriz (R1) e da fase de impureza (R2).

Elemento (R1)	Peso % (R1)	Átomos % (R1)	Erro % (R1)	Elemento (R2)	Peso % (R2)	Átomos % (R2)	Erro % (R2)
TiK	96,64	98,24	2,19	TiK	27,91	42,4	4,25
NbL	3,36	1,76	10,57	YL	32,77	26,81	5,44
-	-	-	-	NbL	39,32	30,79	7,24

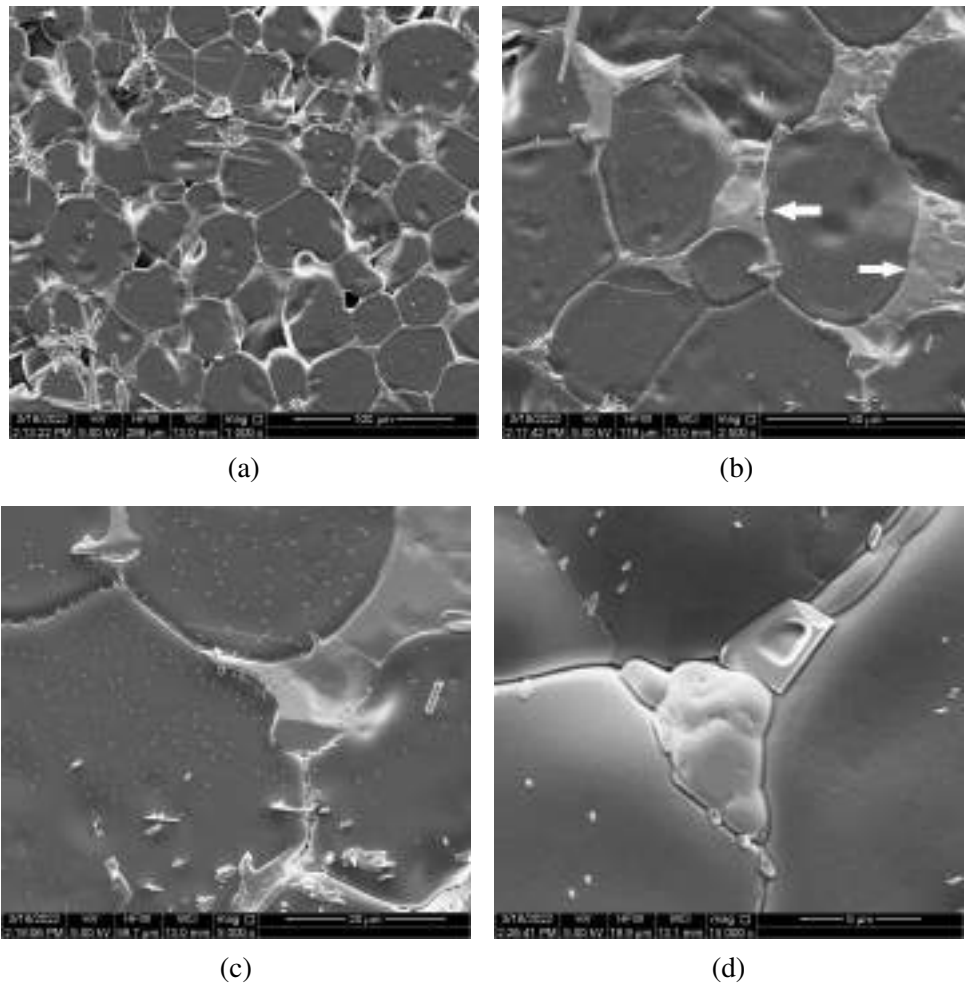
Não foi possível identificar o Y na microrregião selecionada, embora seja possível determinar a existência do dopante no grão através do mapeamento da Figura 14. A fase de impureza mostra os dopantes em proporção igualitária da matriz de Ti, o que pode indicar ser a composição YNTiO_6 identificada no difratograma (Figura 11).

4.1.3 YNT010 sinterizado a 1500 °C

As micrografias de MEV para a amostra sinterizada a 1500 °C (Figura 16) apresentam uma região de grãos maiores (em torno de 50 μm) do que o tamanho médio de grãos (38(\pm 1) μm) e do que os da amostra sinterizada a 1480 °C (Figura 13), o que indica novamente que a temperatura é um fator que influencia o crescimento dos grãos. A distribuição dos tamanhos

de grãos encontra-se em Apêndice A. Nota-se também uma fase de coloração acinzentada ao longo dos contornos de grão (indicada por seta). Verificam-se também grãos alongados com formato de agulha espalhados ao longo dos grãos e nos contornos de grão. As fases de impureza com maior tamanho ocorrem predominantemente em junções triplas dos grãos.

Figura 16 – Micrografias do YNTO10 sinterizado a 1500 °C por 4 h para diferentes microrregiões.



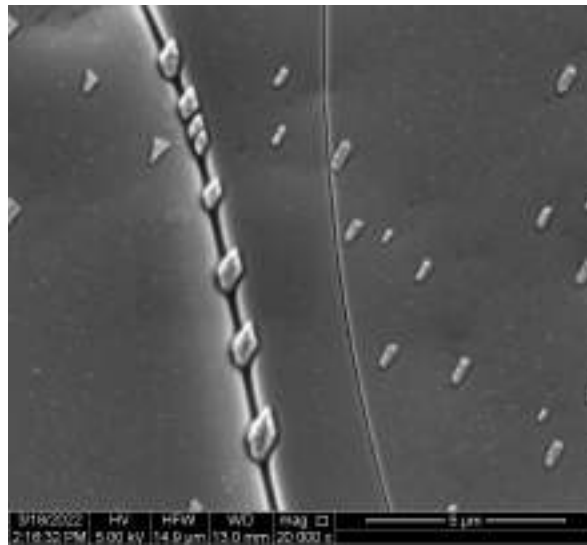
Fonte: A autora.

O crescimento acelerado dos grãos nessas amostras sinterizadas a 1500 °C sugere a formação de uma fase líquida durante a sinterização, que após o resfriamento dá origem à fase de impureza provavelmente amorfa, sem contornos bem definidos, e localizados ao longo dos contornos de grão.

A Figura 17 ressalta uma microrregião onde uma fase de impureza não amorfa está localizada ao longo dos contornos de grão.

Essa fase de impureza (Figura 17) está provavelmente associada com o excedente de Y_2O_3 que não entrou em solução sólida durante a sinterização.

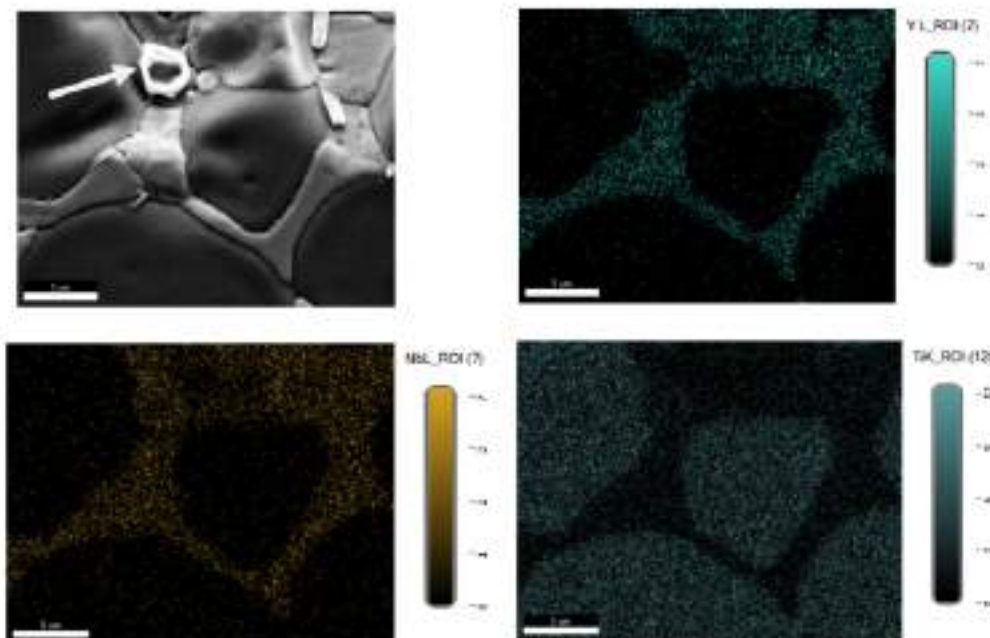
Figura 17 – Micrografias do YNT010 sinterizado a 1500°C por 4 h obtidas em diferentes regiões.



Fonte: A autora.

A Figura 18 mostra resultados de EDS para uma microrregião da cerâmica sinterizada a 1500 °C contendo grãos e fases de impureza.

Figura 18 – Áreas analisadas em EDS do grão (microrregião 1) e da fase de impureza (microrregião 2) do YNT010 sinterizado a 1500 °C.



Fonte: A autora.

Observam-se grãos com predominância de Ti, como esperado. Observa-se também saturação dos dopantes que segregam em fases de impureza nos contornos de grão. A fase

mais brilhante (indicada por seta) é composta predominantemente por Nb.

A distribuição dos elementos nas áreas da Figura 18 obtidos por EDS são sumarizados na Tabela 6.

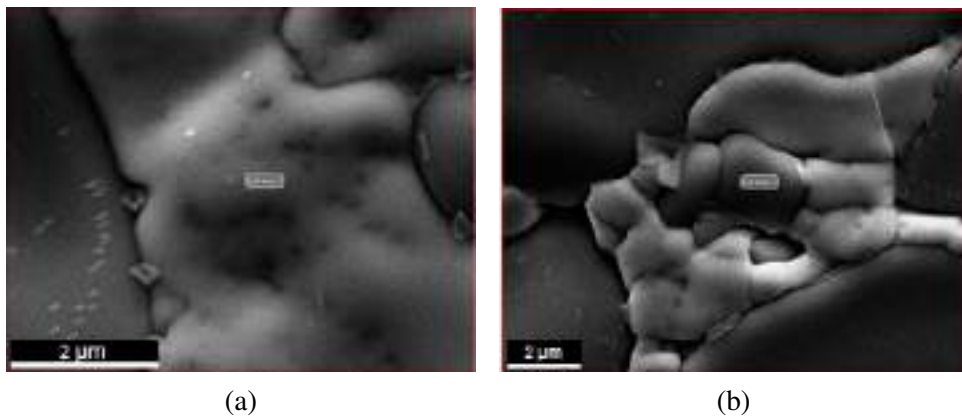
Tabela 6 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) para uma microrregião do YNTO10 sinterizado a 1500 °C.

Elemento	Peso %	Átomos %	Erro %
TiK	71,98	83	2,81
YL	13,12	8,15	6,46
NbL	14,91	8,86	7,62

Fonte: A autora

Observa-se desvio da estequiometria, o que pode ser explicado pela região escolhida da morfologia evidenciar fases de impureza. Dopantes segregam-se nas regiões amorfas e contornos de grão. Também foi caracterizada outras regiões enfatizando fases amorfas (Figura 19a) e fases de impureza (Figura 19b).

Figura 19 – Microscopia do YNTO10 sinterizado a 1500 °C evidenciando a) fase amorfa, b) fases de impureza.



Fonte: A autora.

Nota-se que a fase amorfa tem maior concentração dos dopantes, isto pode ser explicado pela temperatura de sinterização ser próxima a temperatura de fusão do Nb_2O_5 (1512 °C), durante o resfriamento o material não conseguiu cristalizar, o Y por sua vez tem tendência por segregar nos contornos de grãos como visto para a amostra de 1480 °C. A área da imagem que apresenta fase de impureza (Figura 17) também apresenta desvio da estequiometria, por apresentar fases amorfas também. Na matriz idealmente a proporção de Y e Nb deveria ser em torno de 5% devido a composição da cerâmica ser $(\text{Y}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, enquanto observa-se uma proporção de quase o dobro (9%) na região observada, o que pressupõe uma distribuição não uniforme dos dopantes.

Tabela 7 – Distribuição de elementos (Ti, Y, Nb) para a YNTO10 sinterizado a 1500 °C para fase amorfa (A1) e fase de impureza (A2).

Elemento (A1)	Peso % (A1)	Átomos % (A1)	Erro % (A1)	Elemento (A2)	Peso % (A2)	Átomos % (A2)	Erro % (A2)
TiK	46,06	61,85	3,58	TiK	71,25	82,46	2,85
YL	26,47	19,14	5,72	YL	14,4	8,98	6,44
NbL	27,47	19,01	7,68	NbL	14,35	8,56	8,16

Fonte: A autora

4.2 Propriedades elétricas e dielétricas do YNTO10

A seguir serão apresentados os resultados e discussão para dados obtidos por espectroscopia de impedância elétrica para cada condição de síntese do YNTO10, no fim desta sessão serão comparados os valores da permissividade elétrica e perdas dielétricas da cerâmica.

4.2.1 YNTO10 sinterizado a 1480 °C

Figura 20 apresenta diagramas de impedância no plano complexo ($-Z'' \times Z'$, com Z'' sendo a parte complexa e Z' a parte real da impedância) da amostra sinterizada a 1480 °C em temperaturas de medida até 170 °C, foi possível realizar ajuste a partir de simulações no software EISAnalyser [72] utilizando modelo Figura 10 para frequências entre $10^3 - 10^6$ Hz, os valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE obtidos por ajuste dos dados de impedância do YNTO10 sinterizado a 1480 °C.

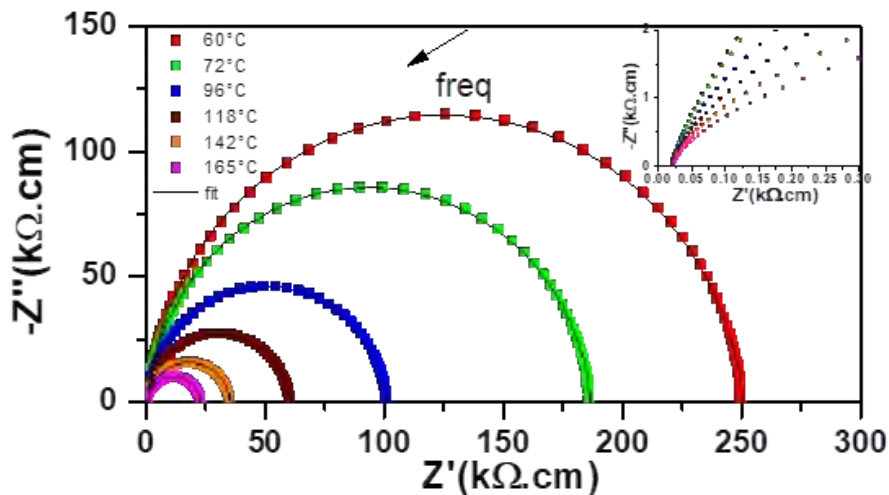
T (°C)	R (kΩ)	n	C (nF)
60	53,3	0,95	2,0
72	39,8	0,95	2,0
96	21,6	0,95	2,1
118	12,9	0,94	2,2
142	7,5	0,93	2,2
165	4,9	0,93	2,3

Fonte: A autora

Os diagramas de impedância apresentam arcos simétricos, com o fator n em torno de 0,92 e 0,95, evidenciando pouco desvio do comportamento típico de Debye [39, 41] (Anexo D). Como mostrado na figura interna, o intercepto de alta frequência no eixo Z' não se encontra na origem e corresponde à resistividade dos grãos da amostra, e o intercepto positivo de baixa frequência em Z' representa a resistividade dos contornos de grão, muito elevada em comparação com aquela dos grãos. As amostras apresentam comportamento

similar ao do CCTO. Nota-se diminuição do diâmetro do arco no plano complexo ao elevar a temperatura de medida, o que corresponde ao aumento da condução ôhmica e consequente diminuição da resistência, comportamento típico de materiais dielétricos condutores iônicos e semicondutores.

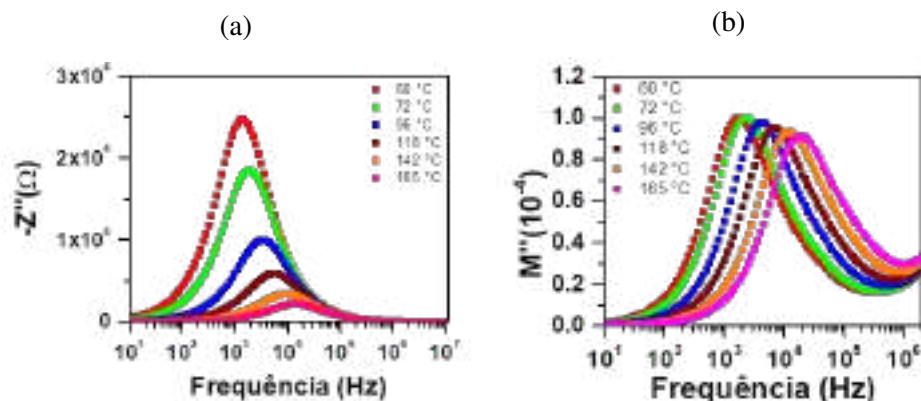
Figura 20 – Diagramas de impedância para a amostra sinterizada a 1480 °C por 4 h. O gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.



Fonte: A autora.

A Figura 21 apresenta os gráficos da parte imaginária da impedância ($-Z''$) (Figura 21a) e módulo complexo (M'') em função da frequência (Figura 21b).

Figura 21 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida.



Fonte: A autora.

Em ambos os casos se observa um pico em função da frequência em torno de 10^3 Hz, o que caracteriza um processo de relaxação do sistema. É também possível observar que o pico se desloca para frequências mais altas com o aumento da temperatura de medida,

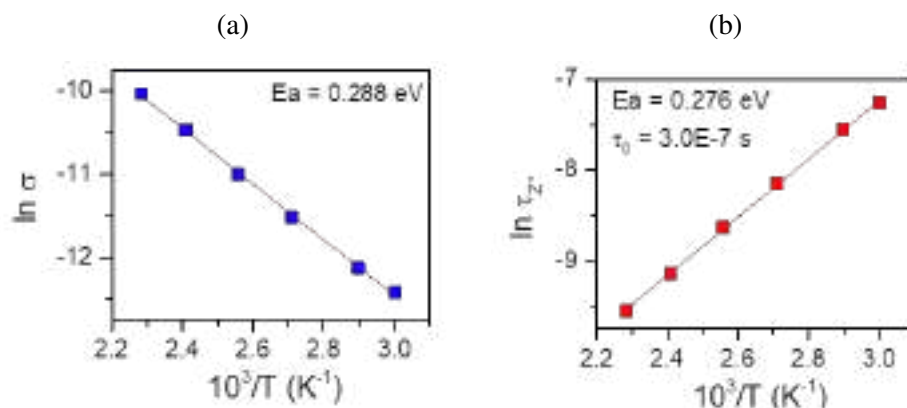
indicando ser um processo termicamente ativado. Devido à alta resistência dos contornos de grão em relação ao grão, efeitos resistivos dos contornos de grão podem suprimir efeitos do grão em altas frequências [48].

O gráfico do componente imaginário pode ser aproximado por uma gaussiana, as frequências do valor máximo do pico correspondem ao tempo de relaxação dielétrica. Há deslocamento para região de maiores frequências com o aumento da temperatura de medida o que pode indicar processo de condução governado por saltos dos portadores de carga [76]. O gráfico do módulo por sua vez apresenta picos em torno de 10 kHz, correspondente ao valor da frequência da impedância, indicando um processo de condução de longo alcance. Entretanto, é mostrado também outro mecanismo de relaxação a partir de 1 MHz, que pode ser visualizado como um desvio na cauda direita da gaussiana no gráfico da parte imaginária da impedância elétrica, separando efeitos de contornos de grãos em torno de 10^4 Hz e efeito de grãos para altas frequências (em torno de 10^6 Hz).

Picos de M'' podem indicar transição de conduções de longo para curto alcance, e sua tendência de convergir para zero em baixas frequências mostra que o efeito de interface entre eletrodo-dielétrico não exerce grande influência no mecanismo de relaxação.

Com o ajuste da gaussiana do gráfico da parte imaginária da impedância (Figura 21a) é possível obter o valor da energia de ativação do mecanismo de relaxação (E_a) e seu tempo característico (τ_0). A partir do ajuste do diagrama de impedância (Figura 20) utilizando o modelo R-RCPE (Figura 10) é possível a obtenção da condução elétrica σ através dos contornos de grão, a e sua energia de ativação. Ambos os resultados podem ser apresentados em um gráfico de Arrhenius, como mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade intergranular e (b) tempo de relaxação dielétrica em função da temperatura.



Fonte: A autora.

O gráfico de Z'' é proporcional a resistência do bulk (volume), enquanto M'' irá evidenciar elementos com menor capacitância, assim podendo separar os efeitos de grão e contornos de grão e/ou distinguir estruturas responsáveis por relaxação dielétrica e conduções de longo alcance [59], e é de fato observável o início de um pico próximo das frequências de

10^6 Hz. O gráfico de M'' se aproxima de zero para baixas frequências, sugerindo baixa ou nula contribuição do eletrodo na relaxação [76]. O pico de M'' em frequências intermediárias (10^3) Hz visto em Figura 21b se origina de dipolos locais formados pela interação entre portadores de carga e rede, para frequências abaixo da frequência do pico de M'' o efeito majoritário de condução é devido a condução de longo alcance de cargas espaciais móveis, enquanto para frequências acima da frequência de pico os portadores de cargas têm movimentos confinados a uma barreira de potencial. Nesta frequência há predominância de efeitos dos contornos de grão [36]. Picos de Z'' e M'' ocorrem na mesma frequência para uma dada temperatura de medida, indicam que a relaxação dielétrica interfacial induzida por condutividade de longo alcance se combina com a relaxação dielétrica localizada dada pelo pico de Z'' , de forma que os elétrons livres com pouca mobilidade dentro do grãos são termicamente ativados e transportados para os contornos de grão e interfaces, onde acumulam-se, efeito característico do modelo IBLC, como mostrado em diversas literaturas [35–37, 39, 40, 47, 48, 76]. O tempo de relaxação dielétrica, assim como a condução elétrica obtidas pelo ajuste do modelo RCPE para a Figura 20 seguem a lei de Arrhenius, como mostrado em Figura 22. Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNT010 sinterizado a 1480 °C.

Análise	E_a (eV)	τ_0 (s)
Diagrama RCPE	2,88(5)E-01	-
Z''	2,76(4)E-01	3,0(1)E-07

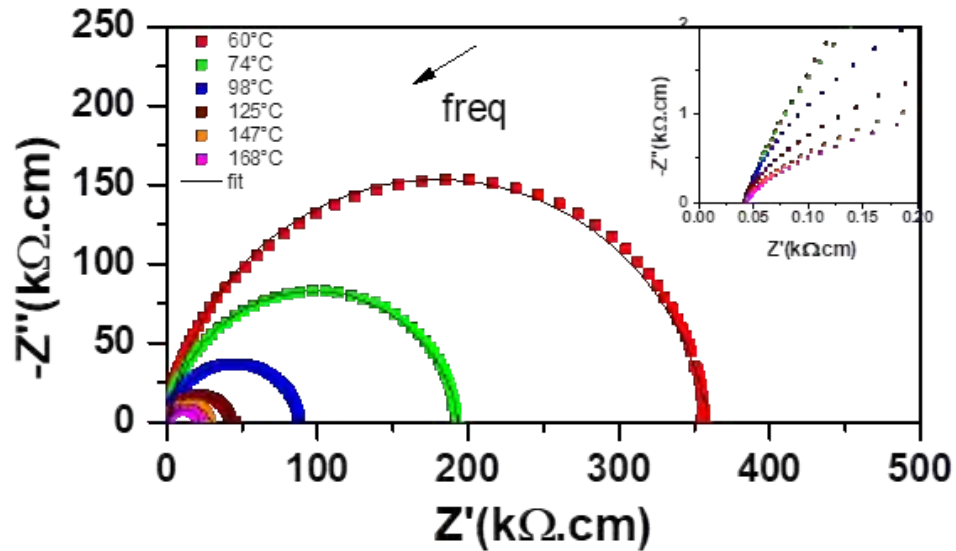
Fonte: A autora

Os valores de energia de ativação de processos foram determinados pelo coeficiente angular dos ajustes e o tempo característico de relaxação obtido através do coeficiente linear do ajuste. As energias de ativação do processo de condução através dos contornos de grão foi em torno de 0.29 eV, energia característica de um semicondutor, enquanto a energia de ativação da relaxação foi em torno de 0.28 eV, próxima da energia de ativação de condução através dos grãos, o que indica que a relaxação dielétrica ocorre principalmente devido a condução de longo alcance dos elétrons através dos contornos de grão, e não por elétrons confinados em clusters de defeitos dipolares como no modelo EPDD ou por saltos dos elétrons pela rede entre os sítios de Ti^{4+} e Ti^{3+} (processo de *hopping*) no grão [76]. O tempo característico de relaxação está na ordem de 10^{-7} s, o que corresponde a polarização dipolar e/ou orientacional (Anexo D), desta forma o modelo IBLC se torna um candidato viável para explicar o comportamento do YNT010, uma vez que temos grãos com característica de semicondutor e contornos de grão com caráter resistivo como observado pelo diagrama de *Nyquist* (Figura 20, onde elétrons podem ser aprisionados ao transitar entre grãos.

4.2.2 YNT010 sinterizado a 1500 °C

A Figura 23 apresenta os diagramas de impedância da amostra sinterizada a 1500 °C em temperaturas de medida até ≈ 170 °C e seus ajustes obtidos a partir de simulação do modelo da Figura 10.

Figura 23 – Diagramas de impedância para a amostra sinterizada a 1500 °C por 4 h. O Gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.



Fonte: A autora.

Em comparação com a cerâmica sinterizada a 1480 °C Figura 20, nota-se uma leve deformação do semicírculo do diagrama de impedância. O parâmetro n , da equação Equação 3.3 obtido pela simulação, diminui com o aumento de temperatura e varia entre 0,8 e 0,9 (Tabela 10), indicando desvio mais acentuado do comportamento de Debye, quando comparado ao da amostra sinterizada a 1480 °C. A resistividade elétrica correspondente ao primeiro intercepto (alta frequência) é muito pequena ($< 50 \Omega.cm$), indicando comportamento semicondutor, e a do intercepto de baixas frequências é maior do que da amostra sinterizada em menor temperatura.

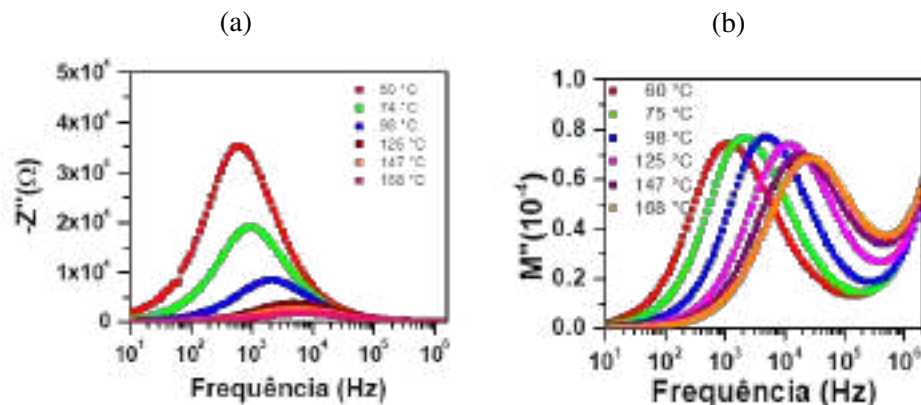
Para fins de análise do mecanismo de relaxação dielétrica e processos de condução, foi analisada a dependência do componente imaginário da impedância elétrica e módulo elétrico, apresentados na Figura 24.

Tabela 10 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.

T (°C)	R (kΩ)	n	C (nF)
60	84,0	0,89	2,92
74	44,9	0,90	2,81
98	20,4	0,88	2,88
125	9,8	0,85	3,18
147	6,6	0,84	3,49
168	5,0	0,80	3,84

Fonte: A autora

Figura 24 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.



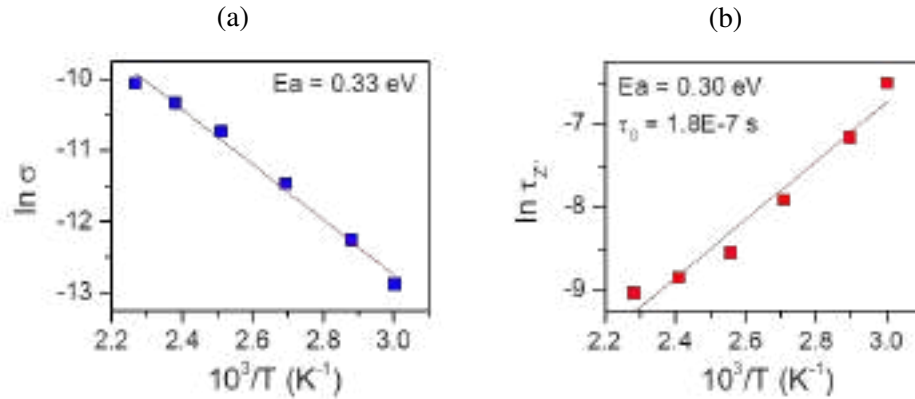
Fonte: A autora.

Assim como a amostra sinterizada a 1480°C (Figura 21), os picos de M'' e Z'' se sobrepõem, indicando que não há mudança do mecanismo responsável pela relaxação dielétrica. Os processos de relaxação dielétrica e de condução são termicamente ativados. A maior amplitude do pico de Z'' em relação a amostra sinterizada a 1480 °C pode ser devido ao desvio do modelo de Debye. A frequência de relaxação dos picos é menor do que para sinterizações em menores temperaturas. Nota-se um novo mecanismo de polarização em frequências acima de 10^6 Hz, evidenciado pelo surgimento de um novo pico no gráfico do componente imaginário do módulo elétrico, separando efeitos de contornos de grãos que predominam em frequências intermediárias (em torno de 10^3 Hz) de efeitos de grãos em altas frequências (acima de 10^5 Hz). O módulo elétrico também tende a zero para baixas frequências, evidenciando baixo impacto da interface eletrodo-amostra no mecanismo de relaxação.

Como citado anteriormente na discussão da Figura 23, devido à baixa resistência do intercepto de alta frequência não foi possível calcular a sua energia de ativação correspondente. O tempo de relaxação dielétrica τ e a condutividade σ do intercepto de baixas frequências

seguem a lei de Arrhenius, de forma similar ao da Figura 22, e são mostrados na Figura 25 e os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 11.

Figura 25 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade através dos contornos de grão, e (b) tempo de relaxação dielétrica para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.



Fonte: A autora.

Os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho são próximas ao reportado de 0,289 eV para o YNTO2 [39], e menor do que reportado para o YNTO2,5 e YNTO5 preparado pelo método sol-gel (0,715 e 0,603 eV, respectivamente) [38], indicando que o método de síntese exerce influência nas propriedades dielétricas do YNTO.

Tabela 11 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNTO10 sinterizado a 1500 °C.

Análise	E_a (eV)	τ_0 (s)
Diagrama RCPE	3,33(1)E-01	-
Z''	3,00(3)E-01	1,8(3)E-07

Fonte: A autora

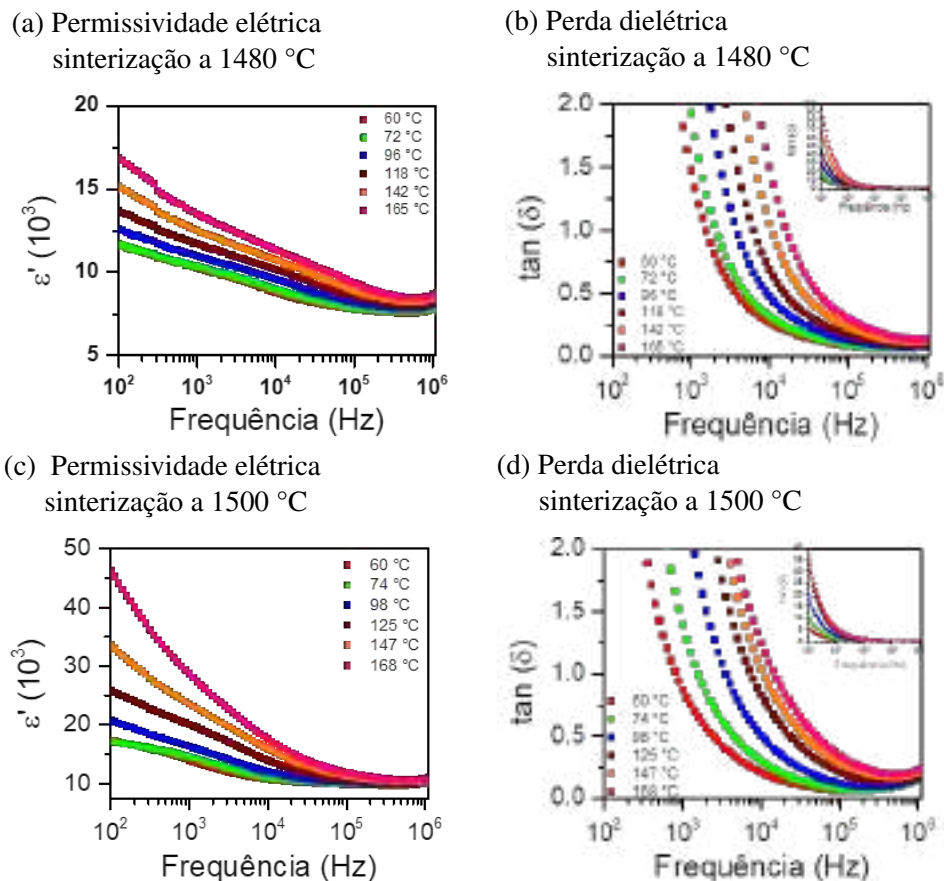
4.2.3 Permissividade elétrica e fator de dissipação do YNTO10

A evolução das propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de sinterização é mostrada na Figura 26.

O YNTO10 apresentou permissividade elétrica colossal, $\epsilon' \approx 10^3$ para a amostra sinterizada a 1480 °C e $\epsilon' \approx 10^4$ para a amostra sinterizada a 1500 °C. Embora a permissividade elétrica não se mostre constante, é maior por uma ordem de grandeza do que reportado anteriormente pela síntese em reação de estado sólido do YNTO2 [39] e na mesma ordem do YNTO5 produzido pelo método sol-gel [38]. A permissividade elétrica diminui com o aumento da frequência. Há uma leve queda próximo de 10^6 Hz, sugerindo uma saturação. Tal fenômeno, discutido nas sessões anteriores, pode ser explicado pela influência de grãos para

regiões de altas frequências. Notam-se altas permissividades mesmo para frequências baixas, acompanhada de perdas elevadas, sendo a razão um possível efeito combinado de cargas espaciais e polarização interfacial nos contornos de grão e eletrodos, pares de dipolos iônicos, e polarizações atômicas e eletrônicas. Como visto pelos gráficos do módulo elétrico em função da frequência (Figura 21, Figura 24) o efeito dos eletrodos não deve ser relevante para a otimização das propriedades dielétricas, uma vez que ele não contribui com mecanismos de relaxação que mantêm as baixas perdas. A perda elevada para região de altas frequências, acompanhada da queda da permissividade, indicam efeitos interfaciais, como por exemplo, o efeito da barreira *Schottky* [33, 77].

Figura 26 – Evolução da permissividade elétrica e perdas dielétricas para amostras de YNT010 sinterizadas a 1480 e 1500 °C.



Fonte: A autora.

A permissividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, sugerindo um efeito benéfico da temperatura, que pode estar relacionado com a introdução de maior fração de Y e Nb no interior dos grãos. Acima de 10^4 Hz existe uma região com permissividade elétrica colossal e baixas perdas. Isto possivelmente ocorre devido a transição da mobilidade de longo alcance para curto alcance, ou seja, de uma configuração onde é possível o salto de portadores de cargas de um sitio para o sitio vizinho, para uma configuração onde cargas são espacialmente confinadas a poços potenciais e executam apenas

movimentos localizados [76], o que novamente podemos atribuir ao efeito IBLC. Tal fenômeno pode explicar as ótimas propriedades dielétricas e baixas perdas nesta região, uma vez que polarização dipolares e/ou orientacionais responsáveis pela alta perda não são capazes de acompanhar altas frequências [77].

Os resultados obtidos para a frequência de 10 kHz são sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12 – Propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de medidas a 10 kHz do YNTO10.

Temperatura (°C)	Sinterização a 1480°C		Sinterização a 1500 °C	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
60	4414	0,27	5490	0,21
72	4524	0,31	5670	0,30
96	4803	0,47	6168	0,83
118	5102	0,69	7159	1,04
142	5394	1,05	8145	1,04
165	5699	1,50	9022	1,25

Fonte: A autora

4.3 Influência da concentração de dopantes

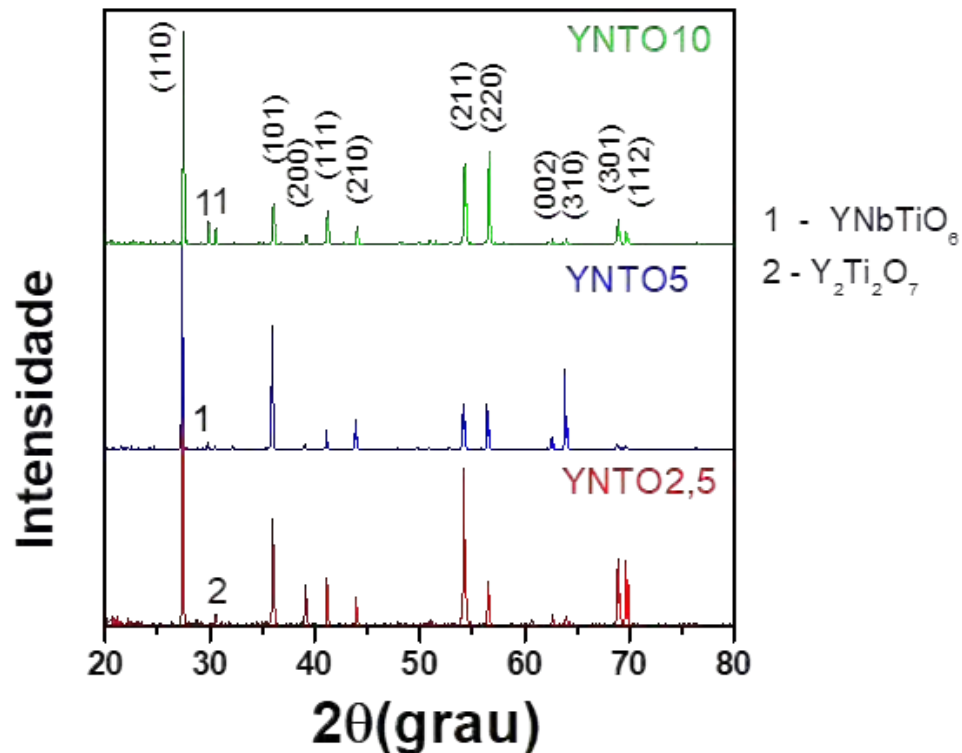
A seguir serão apresentados os resultados de microestrutura e propriedades dielétricas do TiO₂ co-dopado com concentração nominal de 2,5 e 5 % molar de Y e Nb sinterizados a 1480 °C.

4.4 Difração de raios X e microscopia do YNTO2,5 e YNTO5

A Figura 27 apresenta difratogramas de raios X do YNTO2,5, YNTO5 e YNTO10 sinterizado a 1480 °C por 4h. Os picos característicos do rutilo são indexados pelos índices de Miller (PDF 73-1765). Observou-se picos de impurezas, Y₂Ti₂O₇ (PDF 87-1849) e YNbTiO₆ (Euxentite – Y, PDF 83-1318) indexados pelos índices no difratograma. Aparentemente a concentração de fases de impureza é menor nas amostras contendo 2,5 e 5% mol de co-dopantes. Não apareceu excesso de Y₂O₃ como em [39], mas uma outra impureza para o YNTO2,5 não relatada em amostras de titânia co-dopada com Nb e Y [38, 78].

Micrografias obtidas das amostras com diferentes concentração de dopantes são mostradas na Figura 28

Figura 27 – Difratomogramas de raios X do YNTO2,5 e YNTO5 sinterizado a 1480 °C por 4 h.



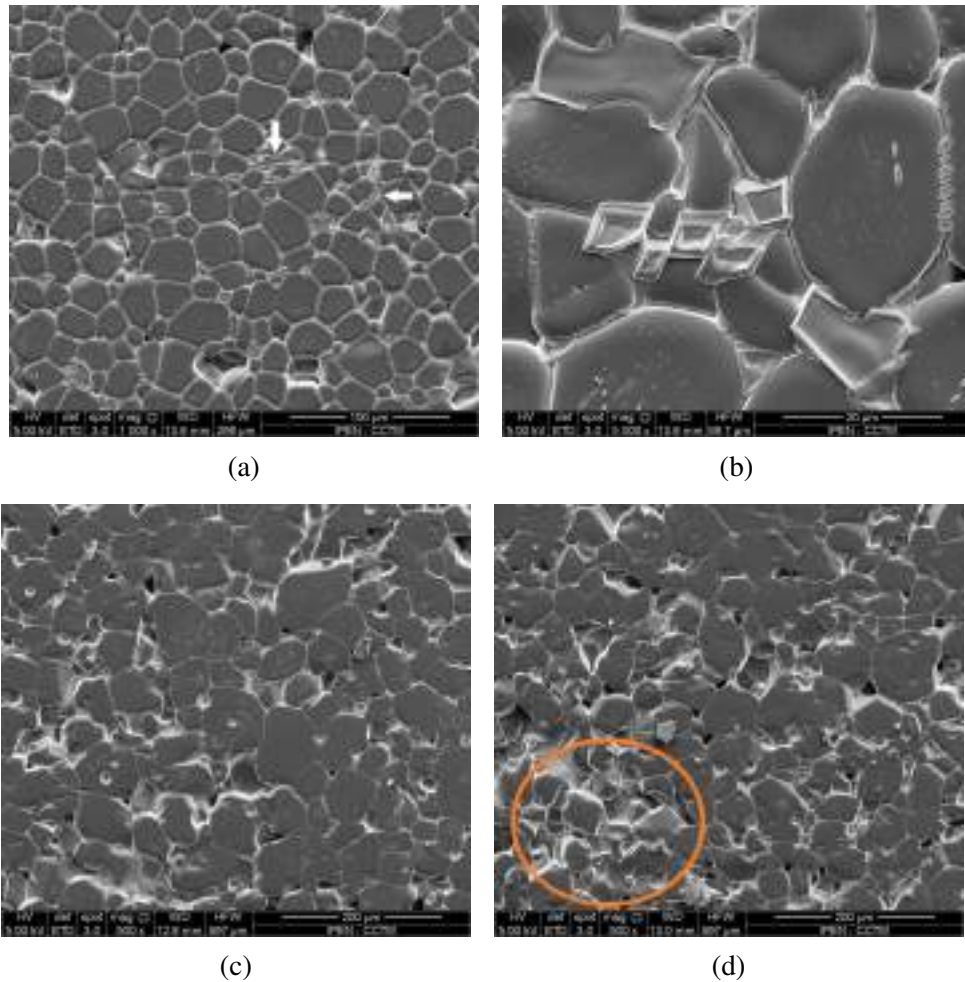
Fonte: A autora.

As imagens de Figura 28 mostram grãos poligonais de diferentes tamanhos com tamanho médio de grão de $18,75(\pm 0,05)$ e $37,38(\pm 0,08)$ μm para o YNTO2,5 e YNTO5, respectivamente, valores superiores aos obtidos para cerâmicas de TiO_2 co-dopada sintetizada pelo método sol-gel, onde valores em torno de $15,5(\pm 4,5)$ μm para YNTO2,5 e $9,7(\pm 4,2)$ μm para o YNTO5 [38], mostrando que a técnica de síntese influencia a microestrutura final da cerâmica. A distribuição dos tamanhos dos grãos seguem uma log-normal e podem ser vistos em Apêndice A.

Para o YNTO2,5 é possível observar fases sem forma definida, o que pode ter sido causado por uma fase líquida devido a temperatura de sinterização ser próxima da temperatura de fusão do óxido de Níbio (1512 °C), setas em branco apontam para estas regiões. Um aumento (Figura 42b) evidencia impurezas segregadas nos contornos de grão, que pode ser o $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ encontrado no difratograma (Figura 27), o que pode indicar que a concentração de dopantes utilizada ultrapassa o limite de solubilidade na matriz de rutilo.

O YNTO5 mostra a enorme influência da concentração na síntese da cerâmica, para mesma temperatura de sinterização ele possui grãos maiores do que o YNTO2,5 e YNTO10 (Figura 13), os grãos não crescem linearmente com a concentração, mas sugere-se que o tamanho médio aumente até concentrações de dopantes próximas de 5 % e passe a diminuir aumentando a concentração de dopantes. Na Figura 28d é destacada uma região com impurezas em formato de bastonete e impurezas ao longo dos contornos de grão. Tam-

Figura 28 – Micrografias do (a,b) YNT02,5 e (c,d) YNT05 sinterizado a 1480 °C por 4 h para diferentes microrregiões.



Fonte: A autora.

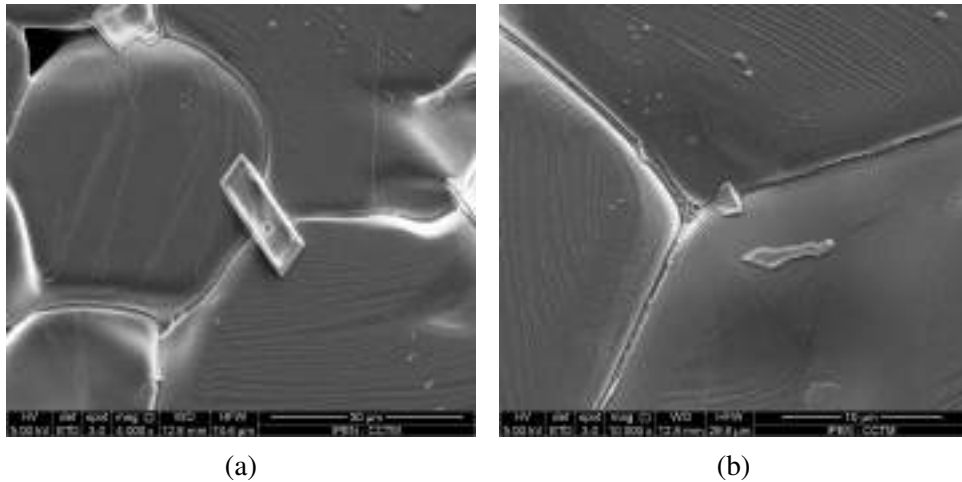
bém foram feitas micrografias do YNT05 com maior ampliação para observar impurezas e contornos de grão, mostrada na Figura 29.

Na Figura 29 é possível observar impurezas, provavelmente o YNbTiO_6 como mostra o difratograma (Figura 27, também observa-se impurezas segregadas nos contornos de grão.

4.4.1 Propriedades dielétricas do YNT02,5

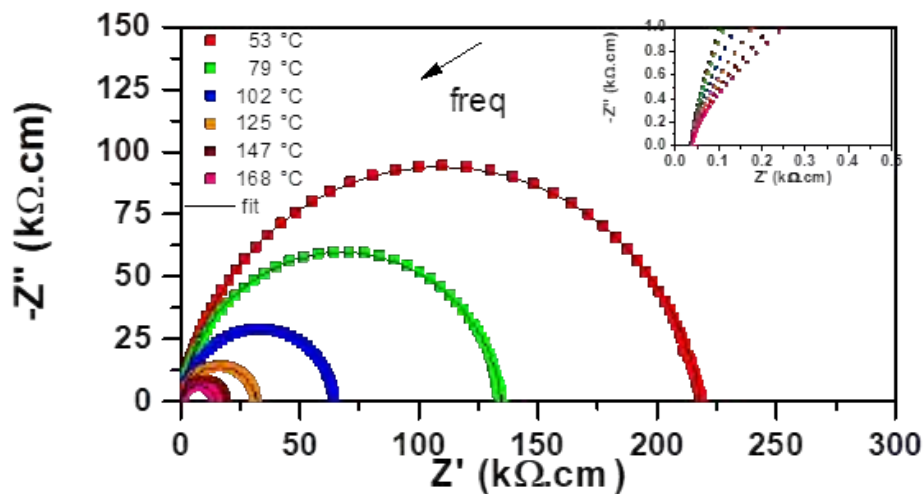
A Figura 30 apresenta os diagramas de impedância obtidos entre ≈ 50 e 200 °C para a amostra contendo 2,5 % mol de co-dopantes. Nesta figura os valores de Z' e $-Z''$ foram normalizados pelas dimensões da amostra. A figura interna ressalta a região de alta frequência localizada próxima a ordenada. Em altas frequências, o diagrama corta o eixo x indicando tratar-se de um material semiconductor. Em baixas frequências, o diagrama mostra um arco, cujo diâmetro corresponde à resistividade dos contornos de grão.

Figura 29 – Micrografias do YNT05 mostrando fases de impureza e contornos de grão.



Fonte: A autora.

Figura 30 – Diagramas de impedância para o YNT02,5% sinterizado a 1480 °C por 4 h. O gráfico interno mostra a região de altas frequências o vetor aponta para a direção de aumento da frequência.



Fonte: A autora.

Os diagramas da Figura 30 mostram arcos simétricos com poucas distorções. O aumento da temperatura de medida provoca diminuição na resistividade dos contornos de grão. O gráfico não parte da origem como pode ser visto no gráfico interno, o deslocamento da origem indica grãos com pouca resistividade em comparação com a dos contornos de grão. O gráfico pôde ser ajustado por um modelo R-RCPE utilizando o software *EIS Analyzer* [72]. Nesse modelo a resistência dos grãos está em série com a resistência dos contornos de grão, sendo esta última em paralelo com o elemento de fase constante (CPE) Os valores obtidos de n e Q do CPE e o valor calculado de C (capacitância) dos contornos de grão são sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNT02,5 sinterizado a 1480 °C.

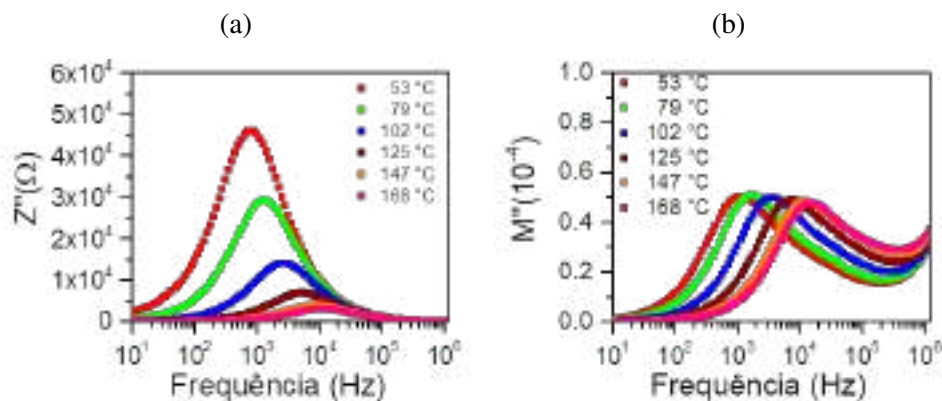
Temperatura (°C)	R (kΩ)	n	C (nF)
53	63,5	0,91	3,12
79	39,2	0,92	3,02
101	18,7	0,93	3,06
125	9,2	0,93	3,13
147	5,4	0,92	3,16
168	4,2	0,92	3,20

Fonte: A autora

Valores de n em torno de 0,9 indicam comportamento próximo a um capacitor ideal ($n = 1$), entretanto ainda apresenta dispersão nas constantes de tempo. A capacitância dos contornos de grão (da ordem de nano Farads) está de acordo com resultados anteriores para materiais cerâmicos.

Para melhor entendimento dos mecanismos de relaxação foi feita a análise da parte imaginária da impedância e do módulo elétrico em função da frequência. Os resultados são apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNT02,5.



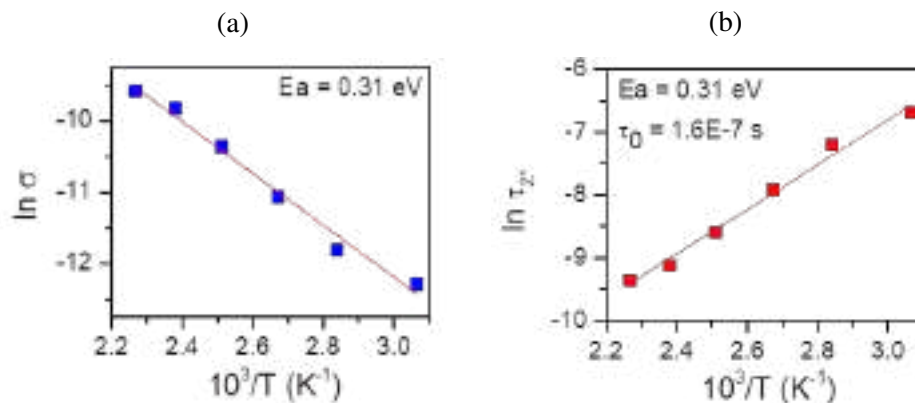
Fonte: A autora.

Para ambos os gráficos se nota pico de relaxação em torno de 1 kHz, este pico é deslocado para regiões de maior frequência com o aumento da temperatura de medida, o que pode ser atribuído a condução devido a saltos dos portadores de carga [76]. Picos dos dois gráficos ocorrem na mesma região, indicando condução de longo alcance. Outro mecanismo de relaxação para frequências acima de 10 MHz que pode ser observado no gráfico do módulo elétrico, atribuído ao efeito de grãos em alta frequências, evidenciado pelo fato do módulo elétrico destacar microestruturas com baixa condutividade, a tendência de se aproximar de zero para baixas frequências mostra efeito irrelevante dos eletrodos para efeitos

de relaxação [59].

As frequências dos picos podem ser obtidas através do ajuste de uma gaussiana no gráfico da parte imaginária da impedância, sendo possível gerar um gráfico de *Arrhenius* para o tempo de relaxação dielétrica $\tau_{Z''}$, sendo possível obter o parâmetro de tempo de relaxação característico (τ_0). A partir do diagrama de *Nyquist* também é possível a obtenção do gráfico de Arrhenius para a condutividade (σ) através dos contornos de grão. A Figura 32. mostra os gráficos de *Arrhenius* tanto para o tempo de relaxação dielétrica quanto para a condutividade elétrica do YNT02,5.

Figura 32 – Gráficos de Arrhenius para (a) a condutividade elétrica através dos contornos de grão e (b) o tempo característico da relaxação para o YNT02,5.



Fonte: A autora.

Com o ajuste dos segmentos de reta é possível calcular a energia de ativação do processo de relaxação e da energia de ativação de condução através dos contornos de grão. Também é possível obter o tempo característicos da relaxação dielétrica. Os valores citados a partir do ajuste podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNT02,5.

Análise	Ea (eV)	τ_0 (s)
Diagrama RCPE	3,12(2)E-01	-
Z''	3,07(2)E-01	1,6(5)E-07

Fonte: A autora

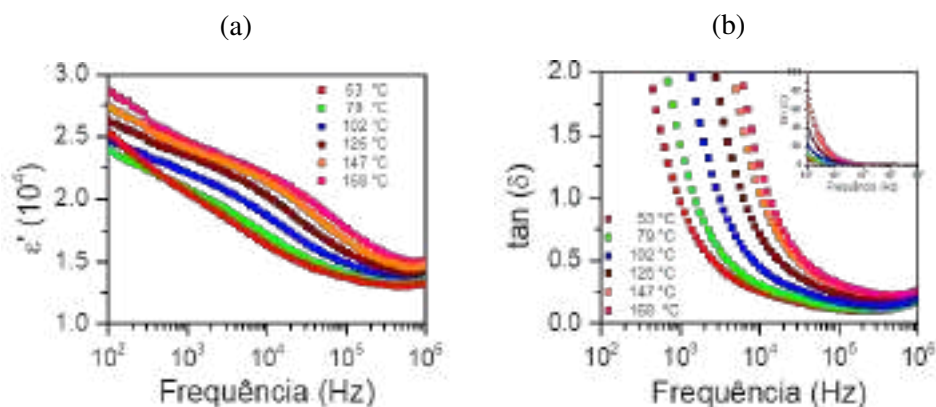
Os valores de energia de ativação em torno de 0,3 eV correspondem a energia de ativação da condutividade através dos contornos de grãos, a magnitude do valor indica um comportamento semicondutor da amostra. Uma vez que as energias de ativação são próximas, é possível afirmar que a relaxação se dá principalmente devido ao processo de condução através dos contornos de grãos, característico do efeito IBLC. O valor encontrado é próximo

ao reportado de 0,289 eV para o YNTO2 [39], e menor do que reportado para o YNTO2,5 e YNTO5 preparado pelo método sol-gel (0,715 e 0,603 eV, respectivamente) [38].

Na Figura 33 são apresentados os resultados de propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de medida.

Na Figura 33 nota-se permissividade elétrica gigante ou colossal na ordem de $\epsilon' \approx 10^3$ ao longo de toda a faixa de frequência, boa estabilidade térmica entre 53 e 168 °C. Observam-se perdas menores que 1 a partir de 10^4 Hz, maior dissipação (dada pela intensidade do pico) para temperaturas de medida maiores. Observa-se um processo de relaxação em torno de 10^5 e 10^6 Hz, onde a constante dielétrica tende a convergência e um mínimo no gráfico de perdas dielétricas. O processo de relaxação observado na Figura 33 mostra-se o responsável pela permissividade elétrica gigante e baixas perdas dielétricas. Elevadas permissividades acompanhadas de altas perdas na região de baixa frequência são associados a efeitos superficiais, como discutido anteriormente no estudo do módulo elétrico (Figura 31) o efeito da interface eletrodo-dielétrico não é o responsável pela relaxação. Para frequências intermediárias (em torno de 10^4 Hz) domina o efeito dos contornos de grãos, assim a relaxação na região de altas permissividades elétricas e baixas perdas dielétricas são devido ao efeito IBLC, o aumento da permissividade e perda ao elevar temperatura se dá ao fato da agitação térmica fornecer energia aos elétrons para escapar da região dos contornos de grão, o que aumenta a condutividade, e conseqüentemente a permissividade elétrica, entretanto também implica em maiores perdas por não ser uma condução localizada.

Figura 33 – Evolução da (a) permissividade elétrica e (b) perdas dielétricas em função da frequência para diferentes temperaturas de medida do YNTO2,5.



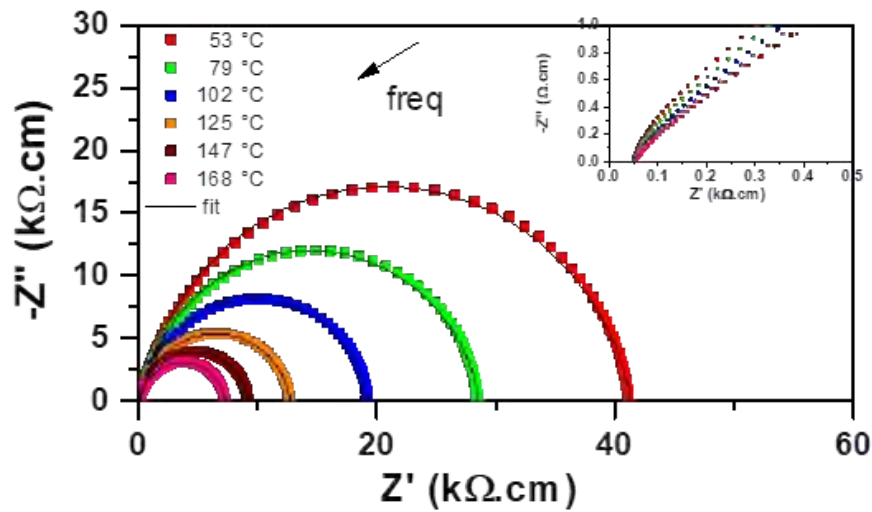
Fonte: A autora.

Na sequência serão mostrados os resultados obtidos para a composição YNTO5.

4.4.2 Propriedades dielétricas do YNTO5

A Figura 34 apresenta os diagramas de impedância obtidos entre ≈ 50 e ≈ 200 °C para a composição YNTO5 sinterizada a 1480 °C por 4 h.

Figura 34 – Diagramas de impedância para a amostra YNTO5. O gráfico interno mostra a região de altas frequências e o vetor aponta direção de aumento da frequência.



Fonte: A autora.

Observam-se arcos simétricos com diminuição do diâmetro com o aumento de temperatura. Os valores experimentais não partem da origem como visto no gráfico interno, indicando presença de resistência de grãos, embora seja uma baixa resistência em comparação à dos contornos de grão. Analogamente ao YNTO2,5 é possível o ajuste de um modelo R-RCPE através do software *EIS Analyser* [72], e os parâmetros são sumarizados na Tabela 15.

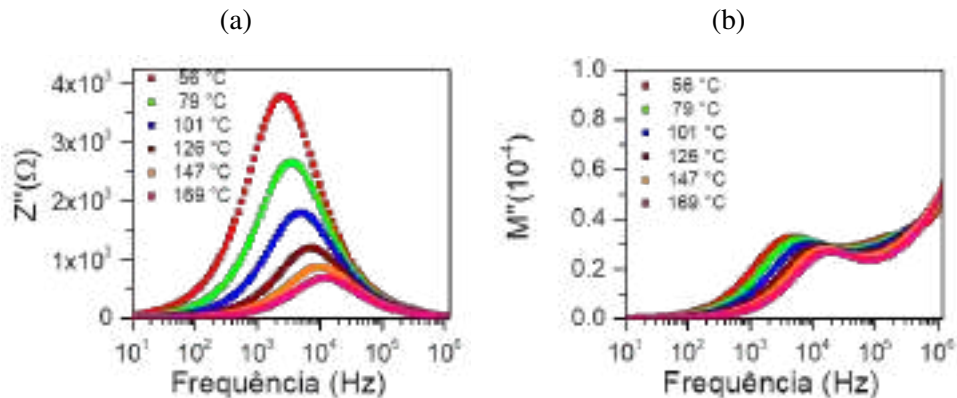
Tabela 15 – Valores de Resistência (R), Capacitância real (C) e n para o modelo R-RCPE para o YNTO2,5 sinterizado a 1480 °C.

Temperatura (°C)	R (kΩ)	n	C (nF)
53	9,1	0,88	6,57
79	6,3	0,89	6,70
101	4,2	0,90	7,09
125	2,8	0,90	7,40
147	2,0	0,91	7,57
168	1,6	0,91	7,87

Fonte: A autora

Os valores de n variam entre 0.88 e 0.91, com tendência de aumento do seu valor com o aumento da temperatura. O valor próximo de 1 indica a proximidade com um capacitor ideal, entretanto há distribuição de tempos característicos do sistema. A capacitância aumenta levemente com a temperatura. Propriedades de relaxação e capacitância podem ser melhor visualizadas através do gráfico da impedância imaginária e módulo elétrico em função da frequência. A Figura 35 apresenta os gráficos do componente imaginário da impedância (Figura 35a) e do módulo elétrico (Figura 35b) em função da temperatura.

Figura 35 – Evolução da parte imaginária a) da impedância elétrica, e b) do módulo elétrico, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o YNT05.



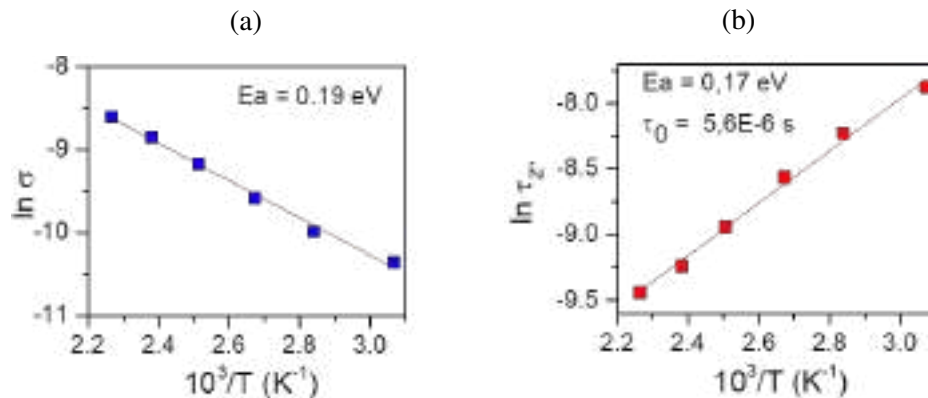
Fonte: A autora.

O gráfico do componente imaginário pode ser aproximado por uma gaussiana, e as frequências do valor máximo do pico correspondem ao tempo de relaxação dielétrica. Há deslocamento para região de maiores frequências com o aumento da temperatura de medida o que pode indicar processo de condução governado por saltos dos portadores de carga [32]. O gráfico do módulo por sua vez apresenta picos em torno de 10 kHz, correspondente ao valor da frequência da impedância, indicando um processo de condução de longo alcance. Entretanto, é mostrado também outro mecanismo de relaxação a partir de 1 MHz, que pode ser visualizado como um desvio na cauda direita da gaussiana no gráfico da parte imaginária da impedância elétrica, separando efeitos de contornos de grãos em torno de 10^4 Hz e efeito de grãos para altas frequências (em torno de 10^6 Hz). Como citado anteriormente, picos de M'' podem indicar transição de conduções de longo para curto alcance, e sua tendência de convergir para zero em baixas frequências mostra que o efeito de interface entre eletrodo-dielétrico tem pouca influência na relaxação dielétrica.

Com o ajuste da gaussiana do gráfico da parte imaginária da impedância (Figura 35a) é possível obter o valor da energia de ativação do mecanismo de relaxação e seu tempo característico. A partir do ajuste do diagrama de impedância (Figura 34) utilizando o modelo R-RCPE (Figura 10) é possível a obtenção da condução elétrica através dos contornos de grão, a resistividade inicial do material, além da constante de tempo do capacitor e sua energia de ativação. Ambos os resultados podem ser apresentados em um gráfico de Arrhenius, como mostrado na Figura 36.

Os valores obtidos a partir dos ajustes das retas são apresentados na Tabela 16.

Figura 36 – Gráfico de Arrhenius para (a) condutividade através dos contornos de grão, e (b) tempo de relaxação dielétrica para o YNT05.



Fonte: A autora.

Tabela 16 – Parâmetros de energia de ativação para condutividade intergranular e tempo característico de relaxação dielétrica obtidos para o YNT05.

Análise	Ea (eV)	τ_0 (s)
Diagrama RRCPE	1,94(9)E-01	-
Z''	1,71(8)E-01	5,6(2)E-06

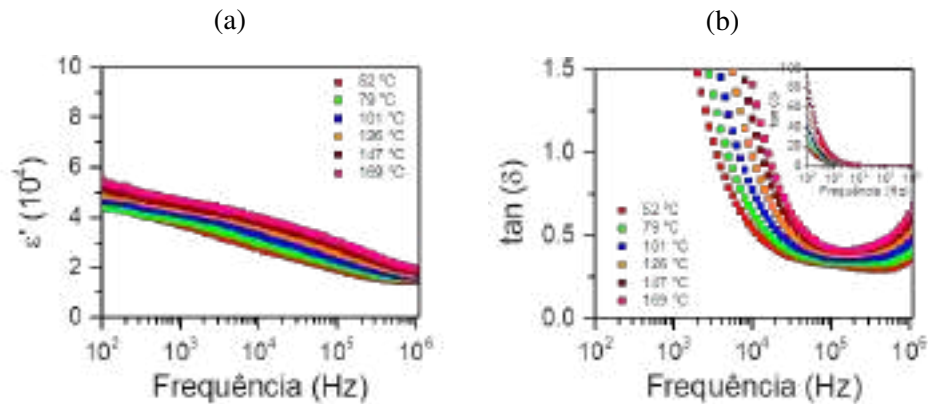
Fonte: A autora

Os valores de energia de ativação em torno de 0,2 eV indicam comportamento semicondutor dos contornos de grão. Os valores são menores do que as energias obtidas para YNT02,5 (Figura 32) e menores do que os reportados de 0,289 eV para o YNT02 [39], e menor do que reportado para o YNT02,5 e YNT05 preparado pelo método sol-gel (0,715 e 0,603 eV, respectivamente) [38]. Estas diferenças podem estar relacionadas com a microestrutura, uma vez que as amostras foram sinterizadas em diferentes condições.

Na Figura 37 são apresentados os resultados (a) de permissividade elétrica e (b) tangente de perdas do YNT05.

A amostra de YNT05 apresenta maior permissividade elétrica do que a de YNT02,5 em toda faixa de frequência de trabalho, além de apresentar pequenas perdas ($\tan \delta < 1$) para frequências a partir de 10 kHz. Há boa estabilidade térmica, com pouca variação da permissividade para diferentes temperaturas de medida, embora maiores temperaturas favoreçam o acréscimo em seu valor. Na região de altas frequências a permissividade elétrica converge para valores próximos da permissividade obtida para amostra YNT02,5. O mínimo da relaxação do gráfico de perdas dielétricas não é bem definido, parecendo haver superposição de relaxação na região de 10^5 Hz, para frequências acima efeitos relacionados aos grãos são mais dominantes [36].

Figura 37 – Evolução da permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita), com gráfico interno enfatizando perdas elevadas, em função da frequência para diferentes temperaturas de medida do YNT05.



Fonte: A autora.

É interessante notar que o efeito IBLC pode ser intensificado com a diminuição do tamanho de grãos, uma vez que há mais contornos de grão [79], entretanto o YNT05 apresentou melhores propriedades dielétricas e grãos maiores do que o YNT02,5, o que pode indicar que a síntese com grãos maiores pode ser um meio de otimizar a permissividade elétrica e diminuir as perdas. O estudo do efeito da temperatura de sinterização mostrou que o aumento da temperatura pode produzir grãos maiores como visto nas micrografias na Figura 12 e trazer benefícios nas propriedades dielétricas (Figura 26). Uma possível explicação é o aumento dos defeitos EPDD que ocorrem no grão semicondutor do rutilo co-dopado. O excesso de co-dopantes pode diminuir o surgimento do EPDD, uma vez que os grãos de YNT05 e YNT010 possuem tamanhos de grãos comparáveis próximos em torno de $37 \mu\text{m}$, porém dentre os diferentes teores de dopantes estudados o YNT010 é o que apresenta menor desempenho.

Como observado em Figura 26a, Figura 26c e Figura 33, a região de baixa frequência apresenta permissividade elétrica elevada acompanhada de altas perdas, a queda da permissividade pode indicar o efeito da barreira *Schottky* [33, 36], uma vez que a elevada quantidade de dipolos formados pela interface eletrodo-dielétrico favorece a permissividade elétrica, entretanto os dipolos não são capazes de acompanhar altas frequências [77], e a partir de 10^3 Hz o efeito IBLC torna-se dominante, mantendo a permissividade elétrica elevada e com baixo fator de dissipação, uma vez que os contornos de grão apresentam-se como barreiras para condução dos elétrons, onde por sua vez acabam se concentrando originando uma condução localizada, apresentando baixas perdas. A otimização da cerâmica ocorre na faixa de elevadas frequências (acima de 10 kHz) e pode representar um bom candidato para aplicações tecnológicas de dispositivos capacitivos para altas frequências de rádio.

4.4.3 Propriedades dielétricas para diferentes composições.

Na Tabela 17 são mostrados os resultados das propriedades dielétricas do YNTO2,5, YNTO5 e YNTO10, evidenciando a otimização das propriedades dielétricas para a concentração de 5 % de dopantes para a cerâmica. A concentração é próxima daquela otimizada sugerida de 4% [39].

Tabela 17 – Propriedades dielétricas para diferentes temperaturas de medidas a 10 kHz do YNTO sinterizado a 1480 °C.

Temperatura (°C)	YNTO2,5		YNTO5		YNTO10	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
52	7946	0,26	13499	0,54	4414	0,27
79	8324	0,31	14548	0,64	4524	0,31
101	9077	0,45	16115	0,77	4803	0,47
126	9864	0,71	17635	0,97	5102	0,69
147	10402	1,04	18584	1,20	5394	1,05
169	10679	1,27	19610	1,41	5699	1,50

Por fim, a Tabela 18 trás um resumo dos principais resultados experimentais obtidos no trabalho.

Tabela 18 – Resumo das características elétricas e dielétricas do TiO₂ co-dopado com Y e Nb.

Parâmetro	2,5%	5%	10% (1480 °C)	10% (1500 °C)
n	0,91-0,93	0,88-0,91	0,93-0,95	0,80-0,90
C (nF)	3,0-3,2	6,5-7,5	2,0-2,3	2,8-3,8
E(eV)	0,31	0,19	0,27	0,33
R (k Ω)	4,2-63,5	1,6-9,1	4,9-53,3	5,0-84,0
G (μ m)	19	37	20	38
ϵ_r (60 °C/10 kHz)	7946	13499	4414	5490
$\tan \delta$ (60 °C/10 kHz)	0,26	0,54	0,27	0,21

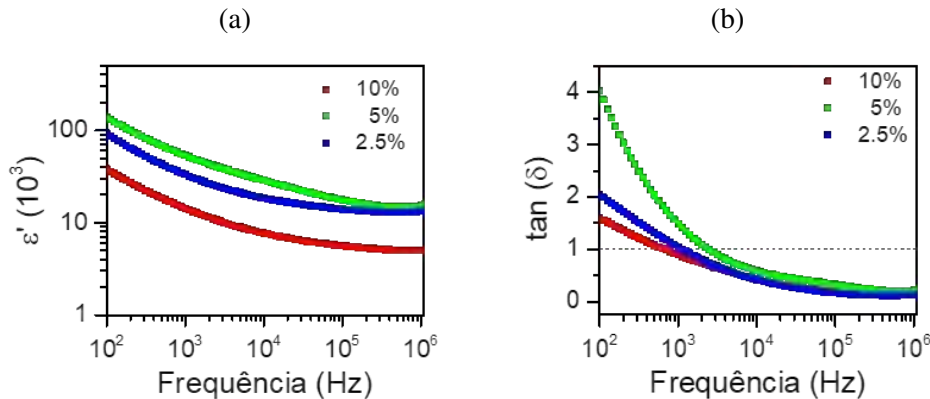
4.5 Medidas em temperatura ambiente para diferentes composições.

Esta sessão se faz necessária para discutir a influência do meio ambiente sobre medidas de impedância da amostra, uma vez que a medida na temperatura ambiente se mostrou destoante das demais, não sendo possível a incorporação do seu resultado nas análises diferentes apresentadas acima.

A impedância elétrica foi medida após ajustar o forno para 300 °C, para poder eliminar água que o TiO₂ possa ter absorvido da atmosfera ambiente e esperar resfriamento até em torno de 36 °C. Também foi realizada a medida para as amostras aquecidas em forno resistivo até 600 °C e após o resfriamento foram feitas as medidas de impedância. Os resultados se mostraram equivalentes, portanto, será discutido apenas o primeiro método de preparo para a medida.

A Figura 38 apresenta a permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita) em função da frequência das amostras com diferentes teores de co-dopantes e sinterizadas a 1480 °C por 4 h.

Figura 38 – Evolução da (a) permissividade elétrica (b) e perdas dielétricas em função da frequência para diferentes concentrações de dopantes na temperatura ambiente.



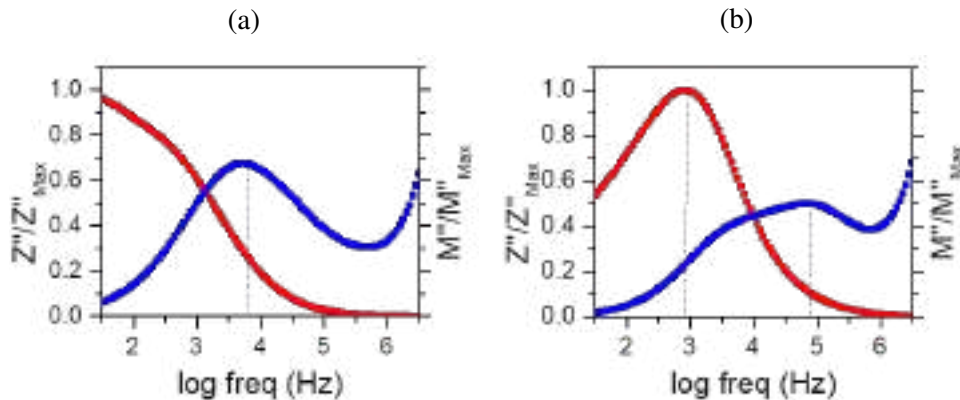
Fonte: A autora.

Foi utilizada a escala log para melhor percepção da diferença do efeito da concentração de dopantes na permissividade elétrica. A otimização das propriedades dielétricas ocorre para dopagem a 5 % (próximo ao valor de otimização de 4 % sugerido em [39]). Apesar do tratamento térmico, não há garantias que a amostra não tenha absorvido umidade do ar, entretanto é evidente a influência da atmosfera para medidas em baixa frequência. É importante notar que para frequências superiores 10^3 Hz, as amostras se comportam de forma semelhante para as diferentes temperaturas de medida. Uma hipótese para explicar esse comportamento é a influência da barreira *Schottky* entre eletrodo-dielétrico. A umidade pode entrar em contato com o eletrodo e ter água adsorvida em sua superfície criando mais cargas espaciais e conseqüentemente mais dipolos e aumentando a permissividade elétrica. Efeitos superficiais são acompanhados de queda na permissividade elétrica junto com elevadas perdas. A polarização destes dipolos não é capaz de acompanhar frequências elevadas [77], então a partir de 10^4 Hz novamente o efeito de contornos de grão se mostra dominante, responsável pelo efeito IBLC discutido anteriormente. É interessante notar que a concentração de dopantes pode promover melhorias nas propriedades dielétricas, embora não seja um comportamento linear. Estudos apontam a influência da espessura da amostra nas propriedades dielétricas, sobretudo no efeito SBLC [36]. Entretanto esta relação não é observada diretamente, sendo as espessuras $1,07(\pm 0,01)$, $1,16(\pm 0,02)$ e $1,54(\pm 0,01)$ mm para as dopagens de concentração 10, 5 e 2,5, respectivamente. O maior impacto é a segregação de defeitos nos contornos de grão. O excesso de íons que não foram introduzidos na rede podem ser encontrados nos contornos de grão, seja como fase amorfa ou como uma fase de impureza, como o YNbTiO_6 identificado para dopagem de 10 %. Tal fase introduz novos mecanismos de polarização na amostra, afetando as propriedades dielétricas de forma geral. Proporções adequadas de dopantes é um

fator determinante para a otimização de cerâmicas policristalinas com permissividade elétrica gigante.

Para melhor entendimento dos processos de relaxação e condução na temperatura ambiente, foram feitos gráficos do componente imaginário da permissividade elétrica e do módulo elétrico, Figura 39.

Figura 39 – Evolução da parte imaginária da impedância elétrica (vermelho) e módulo elétrico (azul) para o (a) YNTO2,5 e (b) YNTO5.



Fonte: A autora.

Surpreendentemente, na temperatura ambiente os picos de Z'' e M'' não coincidem. Tal característica pode ocorrer devido uma condução localizada. Os diferentes picos indicam diferentes mecanismos de condução AC: condutividade de longo alcance e/ou condutividades localizadas devido a vacâncias de oxigênio ou defeitos. A ausência do pico de Z'' , como observado para YNTO2,5 indica efeitos de cargas espaciais, enquanto a existência de pico em Z'' está relacionado com conduções não localizadas (ex: condutividade iônica e eletrônica). O pico de M'' por sua vez está relacionado com conduções localizadas (ex: relaxação de defeitos). Para a amostra com teor da concentração de dopantes de 2,5 %, efeitos de contornos de grão sobrepõem-se com salto de elétrons na rede entre Ti^{4+} e Ti^{3+} (*hopping*) e conduções não localizadas ao longo do *bulk* (grãos), os efeitos de contornos de grão não são tão intensos por haver menos segregação de defeitos de fases de impurezas, o que pode indicar expressiva incorporação dos dopantes na matriz rutilo. Ao aumentar a concentração de dopantes para teores acima de 5 %, o efeito IBLC passa a dominar o processo de condução dos elétrons. Desta forma, é possível observar que o YNTO apresenta efeitos combinados da barreira *Schottky*, efeitos de cargas espaciais ou interfaciais, efeitos de barreiras internas capacitivas devido a diferença de microestruturas semicondutoras e resistivas internas, influência de defeitos como vacância de oxigênio que pode aprisionar elétrons e até mesmo existência de fases de impurezas que introduzem novas interações e influências nas propriedades dielétricas.

4.6 Modelagem estrutural computacional do rutilo com adição de defeitos

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos após o cálculo de DFT da otimização da estrutura das supercélulas 3x2x4 e 2x2x6 do rutilo, e dos defeitos triangular e diamante ($Y_2^{3+}V_O^{\bullet\bullet}Ti^{3+}$ e diamante $Nb_2^{5+}Ti^{3+}Y_{Ti}$). A substituição dos átomos foi realizada de forma a simular os complexos de defeitos do tipo triangular e diamante discutido anteriormente. Hu [17] verificou que as configurações de menor energia do INTO ocorreram quando foi substituído dois átomos de In em dois octaedros adjacentes ao longo do eixo c com uma vacância de oxigênio acompanhando esta substituição, e quando ocorria a substituição na rede do Ti por dois íons de Nb^{5+} ao longo da direção $\langle 113 \rangle$.

Imagens da estrutura obtida após simulação utilizando o software gráfico *Xcrysden* [74] podem ser vistos na Figura 40.

A introdução de átomos heterogêneos na rede do rutilo faz com que átomos dentro da célula se redistribuam e os ângulos das ligações de átomos vizinhos aos dopantes sofram distorções. Os defeitos são destacados na Figura 41 e os valores de parâmetros da rede após o cálculo de DFT são apresentados na tabela Tabela 19. Os valores dos parâmetros de rede foram comparados com os parâmetros obtidos através dos difratogramas de raios x da Figura 11 e da Figura 27, considerando uma estrutura com simetria tetragonal.

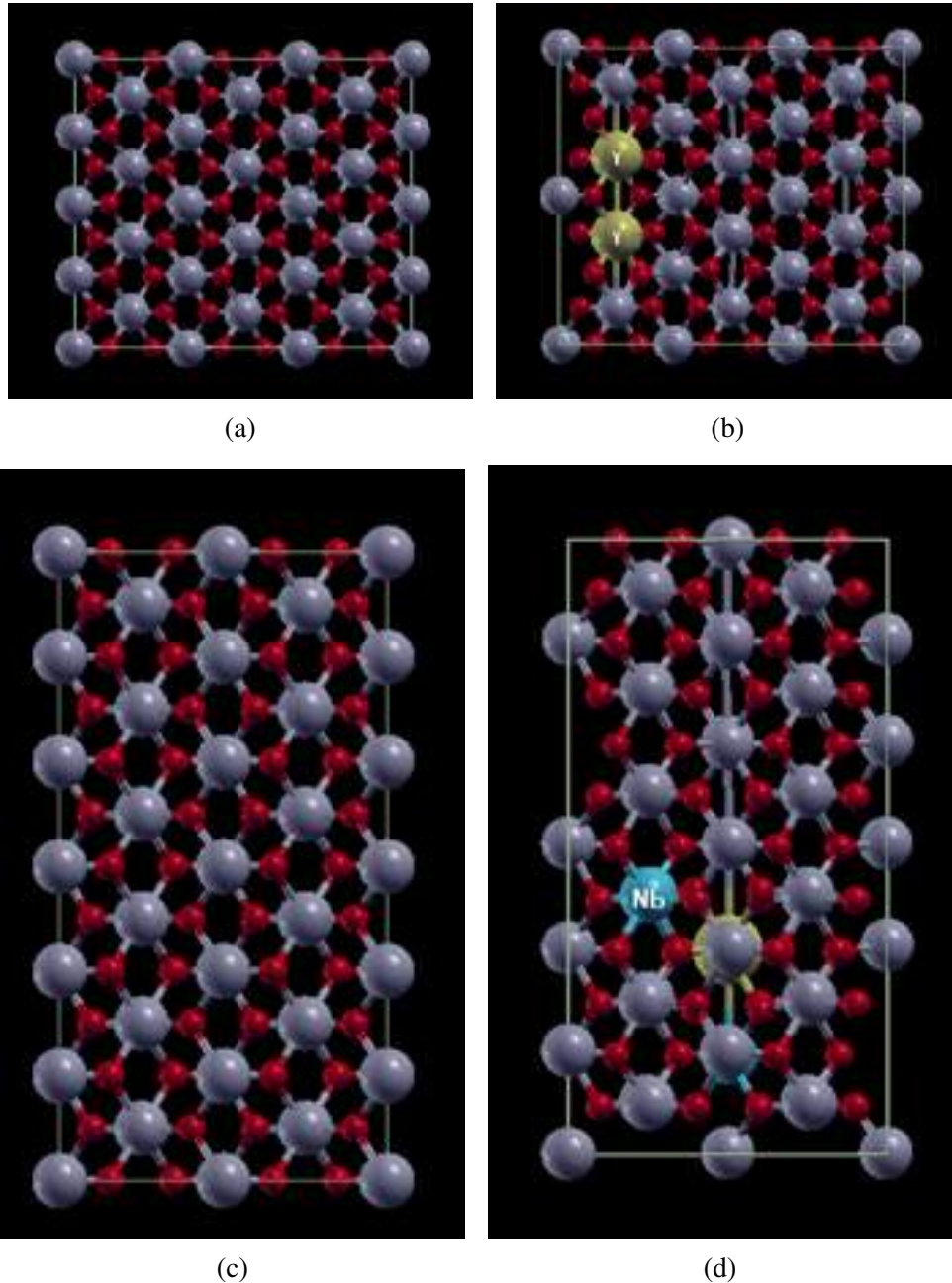
Tabela 19 – Parâmetros de rede obtidos após cálculo de DFT e através do espectro da difração de raios x.

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	alpha	beta	gama	Ti-O (Å)
rutilo 3x2x4	4,612	2,960	0,642	90,00	90,00	90,00	1,965
triangular	4,638	2,981	0,643	90,00	90,00	90,24	1,953
rutilo 2x2x6	4,621	2,954	0,639	90,00	90,00	90,00	1,965
diamante	4,643	2,991	0,644	89,98	89,98	89,76	1,963
YNT010	4,60	2,97	0,65	90,00	90,00	90,00	-
YNT05	4,60	2,96	0,64	90,00	90,00	90,00	-
YNT02,5	4,60	2,96	0,64	90,00	90,00	90,00	-

Os valores obtidos dos parâmetros de rede após simulações e cálculos de DFT possuem boa concordância com os valores dos parâmetros obtidos experimentalmente. Ao dopar o rutilo com Y e/ou Nb há distorção na rede, aumentando o comprimento de a e c. Nota-se um aumento proporcional, uma vez que o valor de c/a sofre pouca alteração, o valor de 0,64 é compatível com o encontrado em outras referências que também realizaram cálculos de DFT [80]. Há distorção no ângulo da rede, o que indica tendência de mudança de uma fase tetragonal para uma fase ortorrômbica. Ao adicionar dopantes há redução na distância de ligação entre os átomos de Ti e O.

Valores da densidade obtidos a partir do resultado do cálculo de DFT foram comparados com as densidades obtidas experimentalmente e o valor teórico da densidade para o YNT0 em diferentes composições, como pode ser visto na tabela Tabela 20.

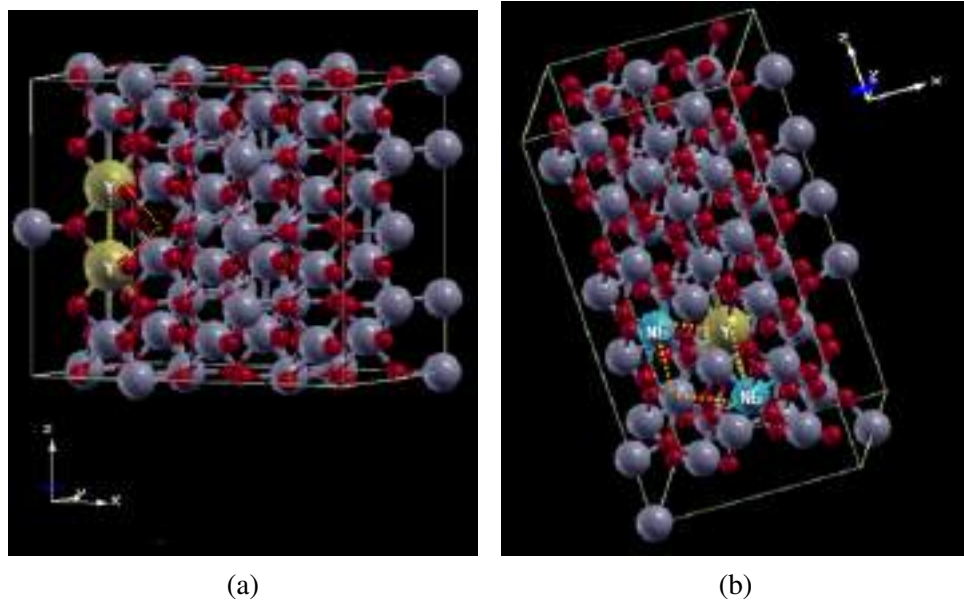
Figura 40 – Estruturas otimizadas geometricamente após cálculo de DFT para (a) supercélula 3x2x4 do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula 2x2x6 do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.



Fonte: A autora.

A dopagem da estrutura originadas pela supercélula 3x2x4 (defeito tipo triangular) corresponde a uma proporção 4,2 % molar enquanto a dopagem da estrutura originada pela supercélula 2x2x6 (defeito tipo diamante) corresponde a uma proporção de 6,25 %. A densidade obtida computacionalmente se mostrou menor do que a densidade do rutilo de 4,23 g/cm³, entretanto são maiores do que as densidades encontradas experimentalmente.

Figura 41 – Estrutura cristalina do rutilo destacando os defeitos do tipo (a) triangular e (b) diamante.



Fonte: A autora.

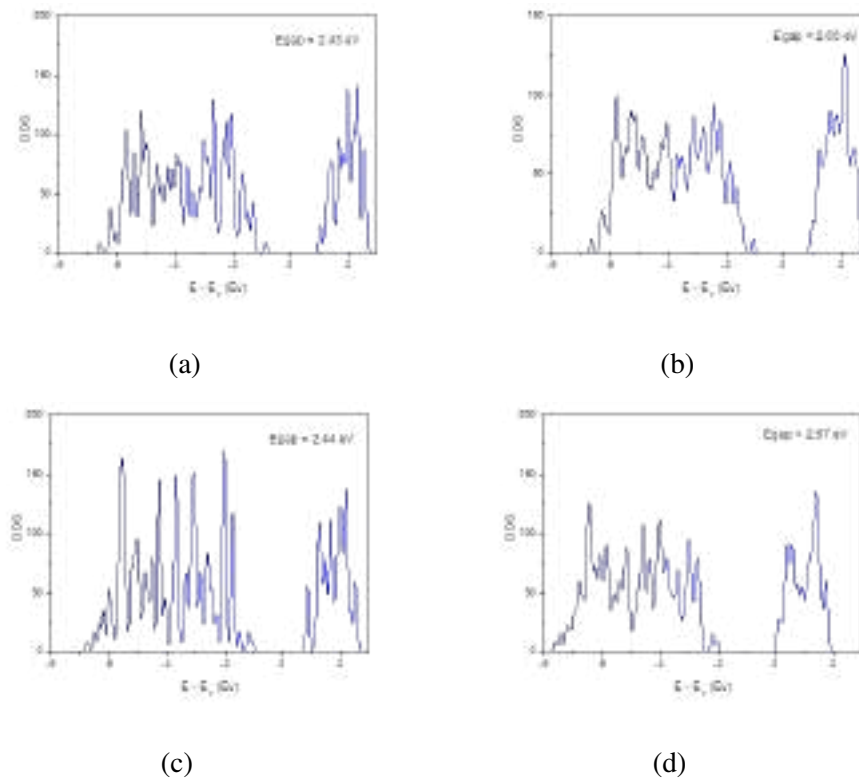
Tabela 20 – Comparação da densidade do rutilo obtida computacionalmente com a densidade obtida experimentalmente para o YNTO com diferentes concentrações de dopagem.

Amostra	densidade teórica (g/cm ³)	densidade experimental (g/cm ³)	densidade relativa %
rutilo 3x2x4	4,208	-	-
triangular	4,200	-	-
rutilo 2x2x6	4,205	-	-
diamante	4,255	-	-
YNTO10	4,45	3,87	86,88
YNTO5	4,34	3,34	76,93
YNTO2,5	4,28	3,80	88,80

Análises da estrutura eletrônica foram feitas. A seguir serão apresentados os resultados da densidade de estados (DOS) Figura 42 e da função de localização do elétron (ELF) Figura 43 em um plano 2D para melhor compreensão das propriedades intrínsecas do YNTO.

O gap de energia entre banda de condução e valência calculado do rutilo foi cerca de 2,44 eV, menor do que a energia de 3,04 eV obtida experimentalmente [81]. Valores adequados do parâmetro U do funcional hamiltoniano no cálculo de DFT+U podem influenciar valores das propriedades obtidas de simulações do cristal do rutilo, como valores de parâmetros de rede e estrutura eletrônica. A alteração do gradiente de aproximação (GGA) com a introdução do parâmetro U variando entre 0 e 10 eV pode alterar o valor calculado do gap de energia entre 1,8 até 3,0 eV [80], valores característicos de um semiconductor. Neste trabalho, o parâmetro U não foi utilizado nos cálculos, e o valor obtido de 2,4 foi próximo do obtido quando foi

Figura 42 – Densidade de estados da estrutura obtida através da: (a) supercélula 3x2x4 do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula 2x2x6 do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.



Fonte: A autora.

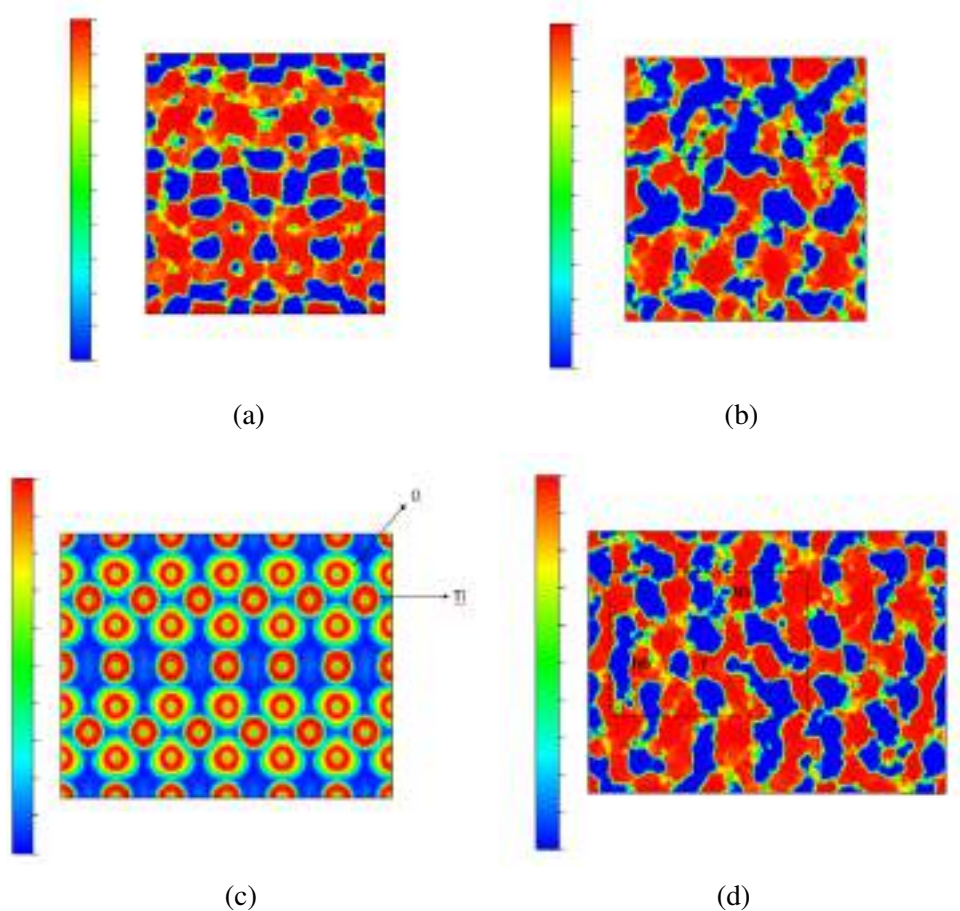
utilizado o parâmetro $U = 5$, mostrando também a influência da escolha dos pontos k da grade Monkhorst-pack. Neste trabalho foi utilizada uma sub-rotina de otimização no ponto gamma ao longo dos cálculos, enquanto o estudo utilizou uma rede com os pontos k fixados em $6 \times 6 \times 8$ [80].

A densidade de estados comprova o caráter semicondutor do grão da cerâmica, e substituições na rede do rutilo causam aumento no valor do gap de energia. Tanto o defeito triangular quanto o diamante aumenta o valor da energia de gap entre bandas em aproximadamente de 0,2 eV. A adição de dois Y na rede causa sobreposição nos dois picos na banda de condução (lado direito do 0). O defeito do tipo diamante também causa sobreposição dos picos, tanto na banda de valência quanto na banda de condução (lado esquerdo e direito de 0, respectivamente).

No mapa da Figura 43, quanto mais próximo do vermelho, maior a probabilidade de localização do elétron e quanto mais próximo do azul menor a chance de localizar elétrons. Rutilo 3x2x4 mostra uma distribuição mais espalhadas dos elétrons, a substituição por Y confina os elétrons em regiões menores, podendo indicar o efeito de localizar os elétrons. Por outro lado, a introdução de Nb deslocaliza os elétrons de valência de oxigênio, indicando diminuição na força de ligação dos elétrons e íons. Nota-se um aumento da distribuição da

localização de elétrons em comparação com a rede do rutilo. O aumento da distribuição de carga elétrica ao longo do cristal pode aumentar a permissividade elétrica, uma vez que há maior condutividade ao aplicar um campo elétrico, entretanto a diminuição da força de ligação de elétrons e íons pode aumentar a perda dielétrica [60]. A melhor performance é alcançada quando ocorre o aglomerado EPDD, a introdução do cátion pentavalente (Nb^{5+}) gera elétrons livres devido à redução de Ti^{3+} para Ti^{4+} , enquanto a incorporação do cátion receptor (Y^{3+}) localiza os elétrons de forma a aumentar a permissividade elétrica e diminuir as perdas dielétricas. Entretanto, tais defeitos devem ser altamente correlacionados, caso distantes, sugere-se que o efeito mais provável é a condução de longo alcance devido a saltos dos elétrons entre redes (ex: entre Ti^{3+} e Ti^{4+}) [61] ou ao efeito IBLC e SBLC [60, 63]. A introdução dos átomos heterogêneos, distorção da rede e distribuição eletrônica assim como vacâncias de oxigênio é a principal razão do caráter semicondutor do grão [60].

Figura 43 – Função de localização de elétrons no plano $(1\bar{1}0)$ da estrutura obtida através da: (a) supercélula $3 \times 2 \times 4$ do rutilo, (b) substituição do Ti por Y e vacância de oxigênio, (c) supercélula $2 \times 2 \times 6$ do rutilo e (d) substituição do Ti por dois átomos de Nb e um de Y.



Fonte: A autora.

5 CONCLUSÕES

- A titânica co-dopada com Y e Nb apresenta permissividade elétrica colossal em uma ampla faixa de frequência (entre 100 até 10 MHz) para temperaturas entre 60 e 150 °C.
- Para baixas frequências (< 10 kHz), altas permissividades são acompanhadas por elevadas perdas dielétricas. Para frequências acima de 10 kHz é possível obter permissividade elétrica colossal com baixo fator de dissipação elétrica para todas as condições testadas. O aumento da temperatura de sinterização de 1480 para 1500 °C e dopagens com teor dos co-dopantes de 5 % molar (YNT05) promoveram otimização das propriedades dielétricas cerâmica e aumento dos tamanhos de grãos.
- A introdução de átomos heterogêneos na rede do rutilo introduz distorções nos parâmetros de rede, criando cluster de defeitos dipolares. Defeito do tipo diamante $\text{Nb}_2^{5+}\text{Ti}^{3+}\text{Y}_{\text{Ti}}$ aumenta a concentração de elétrons na rede do rutilo, enquanto defeitos triangulares $\text{Y}_2^{3+}\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ti}^{3+}$ localizam os elétrons. A correlação dos defeitos aumenta a permissividade elétrica e diminui perdas dielétricas e geram o defeito EPDD.
- O TiO_2 co-dopado apresentou comportamento elétrico característico de semicondutor. Os contornos de grão apresentaram maior resistividade que os grãos, com valores de energia de ativação da condução elétrica entre 0,2 a 0,3 eV, originando o efeito IBLC. Os resultados obtidos apontam para o mecanismo IBLC como predominante no TiO_2 co-dopado com Y_2O_3 e Nb_2O_5 .

REFERÊNCIAS

- 1 BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics**. [S.l.: s.n.]: CRC press, 2018.
- 2 LI, J.; CHO, K.; WU, N.; IGNATIEV, A. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, n. 3, p. 534–541, 2004.
- 3 KROHNS, S.; LUNKENHEIMER, P.; MEISSNER, S.; RELLER, A.; GLEICH, B.; RATHGEBER, A.; GAUGLER, T.; BUHL, H. U.; SINCLAIR, D. C.; LOIDL, A. The route to resource-efficient novel materials. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 12, p. 899–901, dec 2011. ISSN 14761122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3180>.
- 4 WU, J.; NAN, C. W.; LIN, Y.; DENG, Y. Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 21, p. 1–4, 2002. ISSN 10797114.
- 5 ZHANG, L.; TANG, Z. J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 17, p. 1–6, nov 2004. ISSN 01631829.
- 6 LI, M.; FETEIRA, A.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 88, n. 23, p. 232903, 2006.
- 7 LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X. Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 13, p. 1–4, oct 2005. ISSN 10980121.
- 8 ZHU, Y.; ZHENG, J. C.; WU, L.; FRENKEL, A. I.; HANSON, J.; NORTHRUP, P.; KU, W. Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 3, p. 1–4, jul 2007. ISSN 00319007.
- 9 KROHNS, S.; LUNKENHEIMER, P.; EBBINGHAUS, S.; LOIDL, A. Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 103, n. 8, p. 084107, 2008.
- 10 MAENSIRI, S.; THONGBAI, P.; YAMWONG, T. Giant dielectric response in (Li, Ti)-doped NiO ceramics synthesized by the polymerized complex method. **Acta Materialia**, v. 55, n. 8, p. 2851–2861, may 2007. ISSN 13596454.
- 11 GUILLEMET-FRITSCH, S.; VALDEZ-NAVA, Z.; TENAILLEAU, C.; LEBEY, T.; DURAND, B.; CHANE-CHING, J. Y. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.05}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}$ materials. **Advanced Materials**, v. 20, n. 3, p. 551–555, feb 2008. ISSN 09359648.
- 12 WANG, J. Q.; HUANG, X.; ZHENG, X. H.; TANG, D. P. Structure and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by rapid sintering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer US, v. 27, n. 2, p. 1345–1349, feb 2016. ISSN 1573482X.

- 13 KHEMPRASIT, J.; KHUMPAITTOOL, B. Influence of Cr doping on structure and dielectric properties of $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ ceramics. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 663–669, 2015.
- 14 MANNA, S.; DE, S. K. Giant dielectric permittivity observed in Li and Zr co-doped NiO. **Solid State Communications**, Elsevier Ltd, v. 150, n. 9-10, p. 399–404, mar 2010. ISSN 00381098. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.11.044>.
- 15 PONGHA, S.; THONGBAI, P.; YAMWONG, T.; MAENSIRI, S. Giant dielectric response and polarization relaxation mechanism in (Li,V)-doped NiO ceramics. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 60, n. 10, p. 870–873, may 2009. ISSN 13596462. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.01.037>.
- 16 KIM, B. G.; CHO, S. M.; KIM, T. Y.; JANG, H. M. Giant dielectric permittivity observed in Pb-based perovskite ferroelectrics. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 15, p. 3404–3406, apr 2001. ISSN 00319007.
- 17 HU, W.; LIU, Y.; WITHERS, R. L.; FRANKCOMBE, T. J.; NORÉN, L.; SNASHALL, A.; KITCHIN, M.; SMITH, P.; GONG, B.; CHEN, H.; SCHIEMER, J.; BRINK, F.; WONG-LEUNG, J. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 9, p. 821–826, sep 2013. ISSN 14761122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3691>.
- 18 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. The feynman lectures on physics; vol. i. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 33, n. 9, p. 750–752, 1965.
- 19 WU, J.; NAN, C.-W.; LIN, Y.; DENG, Y. Giant dielectric permittivity observed in li and ti doped nio. **Physical review letters**, APS, v. 89, n. 21, p. 217601, 2002.
- 20 CAI, Y.; FENG, Y. P. Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2 : Mechanism and applications. **Progress in Surface Science**, Elsevier, v. 91, n. 4, p. 183–202, 2016.
- 21 LI, J.-G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 13, p. 4969–4976, 2007.
- 22 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. [S.l.: s.n.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- 23 DACHILLE, F.; SIMONS, P.; ROY, R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO_2 -II. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, Mineralogical Society of America, v. 53, n. 11-12, p. 1929–1939, 1968.
- 24 MINERAL, S. Departamento nacional de produção mineral. **Ministério das Minas e Energia. Brasília**, v. 35, p. 135, 2016.
- 25 BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 64, n. 7, p. 1057–1067, 2003.

- 26 SMYTH, D. The role of impurities in insulating transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 145–171, 1984.
- 27 KRÖGER, F.; VINK, H. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 5, n. 3, p. 208–223, 1958.
- 28 NOWOTNY, M.; BAK, T.; NOWOTNY, J.; SORRELL, C. Titanium vacancies in nonstoichiometric TiO₂ single crystal. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 242, n. 11, p. R88–R90, 2005.
- 29 NOWOTNY, M. K.; BOGDANOFF, P.; DITTRICH, T.; FIECHTER, S.; FUJISHIMA, A.; TRIBUTSCH, H. Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature. **Materials Letters**, Elsevier, v. 64, n. 8, p. 928–930, 2010.
- 30 ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. Density functional theory. **Theoretical and Mathematical Physics**, Springer, p. 351–399, 2011.
- 31 DONG, W.; HU, W.; BERLIE, A.; LAU, K.; CHEN, H.; WITHERS, R. L.; LIU, Y. Colossal Dielectric Behavior of Ga+Nb Co-Doped Rutile TiO₂. **ACS Applied Materials and Interfaces**, American Chemical Society, v. 7, n. 45, p. 25321–25325, nov 2015. ISSN 19448252.
- 32 CHENG, X.; LI, Z.; WU, J. Colossal permittivity in ceramics of TiO₂ co-doped with niobium and trivalent cation. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 11, p. 5805–5810, mar 2015. ISSN 20507496.
- 33 HU, W.; LAU, K.; LIU, Y.; WITHERS, R. L.; CHEN, H.; FU, L.; GONG, B.; HUTCHISON, W. Colossal Dielectric Permittivity in (Nb+Al) Codoped Rutile TiO₂ Ceramics: Compositional Gradient and Local Structure. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society, v. 27, n. 14, p. 4934–4942, jul 2015. ISSN 15205002.
- 34 LIU, G.; FAN, H.; XU, J.; LIU, Z.; ZHAO, Y. Colossal permittivity and impedance analysis of niobium and aluminum co-doped TiO₂ ceramics. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 54, p. 48708–48714, 2016. ISSN 20462069.
- 35 TUICHAJ, W.; SREPUSHARAWOOT, P.; SWATSITANG, E.; DANWITTAYAKUL, S.; THONGBAI, P. Giant dielectric permittivity and electronic structure in (Al + Sb) co-doped TiO₂ ceramics. **Microelectronic Engineering**, Elsevier B.V., v. 146, p. 32–37, oct 2015. ISSN 01679317. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.052>.
- 36 PENG, H.; SHANG, B.; WANG, X.; PENG, Z.; CHAO, X.; LIANG, P.; YANG, Z. Origin of giant permittivity in Ta, Al co-doped TiO₂: Surface layer and internal barrier capacitance layer effects. **Ceramics International**, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., v. 44, n. 5, p. 5768–5773, apr 2018. ISSN 02728842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.237>.
- 37 WANG, Z.; LI, Y.; CHEN, H.; FAN, J.; WANG, X.; MA, X. Correlation between the radius of acceptor ion and the dielectric properties of co-doped TiO₂ ceramics. **Ceramics International**, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., v. 45, n. 12, p. 14625–14633, aug 2019. ISSN 02728842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.181>.

- 38 NACHAITHONG, T.; TUICHAJ, W.; KIDKHUNTHOD, P.; CHANLEK, N.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. Preparation, characterization, and giant dielectric permittivity of (Y³⁺ and Nb⁵⁺) co-doped TiO₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier Ltd, v. 37, n. 11, p. 3521–3526, sep 2017. ISSN 1873619X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.040>.
- 39 WANG, X. X.; ZHANG, B.; XU, L.; WANG, X. X.; HU, Y.; SHEN, G.; SUN, L. Dielectric properties of Y and Nb co-doped TiO₂ ceramics. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 2–8, dec 2017. ISSN 20452322.
- 40 ZHAO, C.; WU, J. Effects of Secondary Phases on the High-Performance Colossal Permittivity in Titanium Dioxide Ceramics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, American Chemical Society, v. 10, n. 4, p. 3680–3688, jan 2018. ISSN 19448252.
- 41 DONG, W.; CORTIE, D.; LU, T.; SUN, Q.; NARAYANAN, N.; HU, W.; JACOB, L.; LI, Q.; YU, D.; CHEN, H.; CHEN, A.; WEI, X.; WANG, G.; HUMPHREY, M. G.; FRANKCOMBE, T. J.; LIU, Y. Collective nonlinear electric polarization: Via defect-driven local symmetry breaking. **Materials Horizons**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 8, p. 1717–1725, oct 2019.
- 42 YANG, C.; WEI, X.; HAO, J. Disappearance and recovery of colossal permittivity in (Nb+Mn) co-doped TiO₂. **Ceramics International**, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., v. 44, n. 11, p. 12395–12400, aug 2018. ISSN 02728842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.028>.
- 43 XU, Z.; LI, L.; WANG, W.; LU, T. Colossal permittivity and ultralow dielectric loss in (Nd_{0.5}Ta_{0.5})_xTi_{1-x}O₂ ceramics. **Ceramics International**, Elsevier Ltd, v. 45, n. 14, p. 17318–17324, oct 2019. ISSN 02728842.
- 44 YUAN, L.; LI, L.; LI, G.; WANG, S.; LI, J.; LU, D.; HAN, W. Optimizing giant dielectric properties via interface composition: A study of rutile-based ceramics. **Ceramics International**, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., v. 45, n. 14, p. 17705–17714, oct 2019. ISSN 02728842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.338>.
- 45 LI, J.; LI, F.; LI, C.; YANG, G.; XU, Z.; ZHANG, S. Evidences of grain boundary capacitance effect on the colossal dielectric permittivity in (Nb + In) co-doped TiO₂ ceramics. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 2–7, feb 2015. ISSN 20452322.
- 46 HAN, H. S.; DUFOUR, P.; MHIN, S.; RYU, J. H.; TENAILLEAU, C.; GUILLEMET-FRITSCH, S. Quasi-intrinsic colossal permittivity in Nb and In co-doped rutile TiO₂ nanoceramics synthesized through a oxalate chemical-solution route combined with spark plasma sintering. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 26, p. 16864–16875, jul 2015.
- 47 WANG, W.; LI, L.; LU, T.; ZHANG, N.; LUO, W. Multifarious polarizations in high-performance colossal permittivity titanium dioxide ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier Ltd, v. 806, p. 89–98, oct 2019. ISSN 09258388.
- 48 NACHAITHONG, T.; KIDKHUNTHOD, P.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. Surface barrier layer effect in (In + Nb) co-doped TiO₂ ceramics: An alternative route to design low dielectric loss. **Journal of the American Ceramic Society**, Blackwell Publishing Inc., v. 100, n. 4, p. 1452–1459, apr 2017. ISSN 15512916.

- 49 WANG, Y.; JIE, W.; YANG, C.; WEI, X.; HAO, J. Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 27, p. 1808118, 2019.
- 50 WANG, Z.; CHEN, H.; NIAN, W.; FAN, J.; LI, Y.; WANG, X.; MA, X. Grain boundary effect on dielectric properties of $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V, v. 785, p. 875–882, may 2019. ISSN 09258388. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.243>.
- 51 TUICHAJ, W.; DANWITTAYAKUL, S.; CHANLEK, N.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. High-performance giant-dielectric properties of rutile TiO_2 co-doped with acceptor- Sc^{3+} and donor- Nb^{5+} ions. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V, v. 703, p. 139–147, 2017. ISSN 09258388. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.333>.
- 52 SI, R. J.; LI, T. Y.; SUN, J.; WANG, J.; WANG, S. T.; ZHU, G. B.; WANG, C. C. Humidity sensing behavior and its influence on the dielectric properties of (In + Nb) co-doped TiO_2 ceramics. **Journal of Materials Science**, Springer New York LLC, v. 54, n. 24, p. 14645–14653, dec 2019. ISSN 15734803.
- 53 GAI, Z.; CHENG, Z.; WANG, X.; ZHAO, L.; YIN, N.; ABAH, R.; ZHAO, M.; HONG, F.; YU, Z.; DOU, S. A colossal dielectric constant of an amorphous $\text{TiO}_3/2:(\text{Nb}, \text{In})$ film with low loss fabrication at room temperature. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 33, p. 6790–6795, 2014.
- 54 TSE, M.-Y.; WEI, X.; WONG, C.-M.; HUANG, L.-B.; LAM, K.-h.; DAI, J.; HAO, J. Enhanced dielectric properties of colossal permittivity co-doped TiO_2 /polymer composite films. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 57, p. 32972–32978, 2018.
- 55 TSE, M.-Y.; TSANG, M.-K.; WONG, Y.-T.; CHAN, Y.-L.; HAO, J. Simultaneous observation of up/down conversion photoluminescence and colossal permittivity properties in (Er+ Nb) co-doped TiO_2 materials. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing LLC, v. 109, n. 4, p. 042903, 2016.
- 56 ZHAO, L.; WANG, J.; GAI, Z.; LI, J.; LIU, J.; WANG, J.; WANG, C.; WANG, X. Annealing effects on the structural and dielectric properties of (Nb+ In) co-doped rutile TiO_2 ceramics. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 15, p. 8364–8368, 2019.
- 57 WANG, M.; XIE, J.; XUE, K.; LI, L. Effects of $\text{Eu}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ nonstoichiometric ratio on dielectric properties of $(\text{Eu}_x\text{Ta}_{1-x})_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_2$ ceramics with colossal permittivity: Experiments and first-principle calculations. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 17, p. 24868–24876, 2021.
- 58 YU, Y.; ZHAO, Y.; QIAO, Y.-L.; FENG, Y.; LI, W.-L.; FEI, W.-D. Defect engineering of rutile TiO_2 ceramics: route to high voltage stability of colossal permittivity. **Journal of materials science & technology**, Elsevier, v. 84, p. 10–15, 2021.
- 59 DONG, W.; CHEN, D.; HU, W.; FRANKCOMBE, T. J.; CHEN, H.; ZHOU, C.; FU, Z.; WEI, X.; XU, Z.; LIU, Z. *et al.* Colossal permittivity behavior and its origin in rutile $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.
- 60 FAN, J.; YANG, T.; CAO, Y.; LIANG, J. Ultralow dielectric loss in Tb+Ta-modified TiO_2 giant dielectric ceramics via designing defect chemistry. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, 2022.

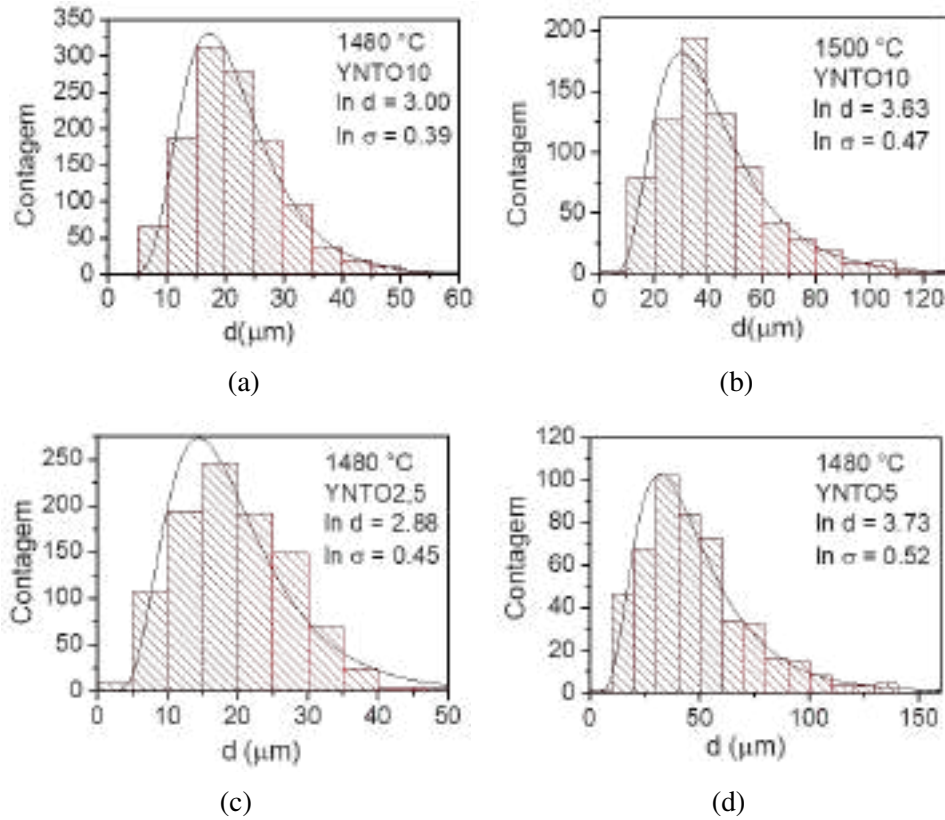
- 61 NACHAITHONG, T.; MOONTRAGOON, P.; CHANLEK, N.; THONGBAI, P. Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doped rutile-TiO₂ nanocrystalline powders prepared by a combustion process: preparation and characterization and their giant dielectric response. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 42, p. 24784–24794, 2020.
- 62 NACHAITHONG, T.; CHANLEK, N.; MOONTRAGOON, P.; THONGBAI, P. The Primary Origin of Excellent Dielectric Properties of (Co, Nb) Co-Doped TiO₂ Ceramics: Electron-Pinned Defect Dipoles vs. Internal Barrier Layer Capacitor Effect. **Molecules**, MDPI, v. 26, n. 11, p. 3230, 2021.
- 63 TUICHAI, W.; THONGYONG, N.; DANWITTAYAKUL, S.; CHANLEK, N.; SREPUSHARAWOOT, P.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. Very low dielectric loss and giant dielectric response with excellent temperature stability of Ga³⁺ and Ta⁵⁺ co-doped rutile-TiO₂ ceramics. **Materials & Design**, Elsevier, v. 123, p. 15–23, 2017.
- 64 THONGYONG, N.; SREPUSHARAWOOT, P.; TUICHAI, W.; CHANLEK, N.; AMORNKITBAMRUNG, V.; THONGBAI, P. Electronic structure of colossal permittivity (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.05}Ti_{0.05}O₂ ceramics. **Ceramics International**, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., v. 44, n. August, p. S145–S147, nov 2018. ISSN 02728842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.129>.
- 65 MULWA, W. M. **Structural and electronic studies of TiO₂, Cr:TiO₂ And Nb:TiO₂ using Density Functional Theory**. 2012. Tese (Doutorado) — Moi University, 2012.
- 66 BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. *et al.* wien2k. **An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties**, v. 60, 2001.
- 67 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCIONI, M.; DABO, I. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- 68 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.
- 69 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic society**, Wiley Online Library, v. 52, n. 8, p. 443–446, 1969.
- 70 BERNALTE, E.; MARÍN-SÁNCHEZ, C.; PINILLA-GIL, E.; BRETT, C. M. Characterisation of screen-printed gold and gold nanoparticle-modified carbon sensors by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Elsevier, v. 709, p. 70–76, 2013.
- 71 ORAZEM, M. E.; FRATEUR, I.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; MARCELIN, S.; PÉBÈRE, N.; BUNGE, A. L.; WHITE, E. A.; RIEMER, D. P.; MUSIANI, M. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. **Journal of The Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 160, n. 6, p. C215, 2013.
- 72 BONDARENKO, A.; RAGOISHA, G. Progress in chemometrics research. **Nova Science, New York**, (<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/>), p. 1110–1112, 2005.

- 73 WANG, Y.; WISESA, P.; BALASUBRAMANIAN, A.; DWARAKNATH, S.; MUELLER, T. Rapid generation of optimal generalized monkhorst-pack grids. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 187, p. 110100, 2021.
- 74 KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.
- 75 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- 76 MANZOOR, S.; HUSAIN, S.; SOMVANSHI, A.; FATEMA, M. Investigation of relaxation phenomenon in lanthanum orthoferrite extracted through complex impedance and electric modulus spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 128, n. 6, p. 064101, 2020.
- 77 KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. [S.l.: s.n.]: Elsevier, 2004.
- 78 WANG, S. T.; SUN, J.; YU, Y.; LI, Q. J.; TONG, L.; GUO, Y. M.; WANG, C. C. A facile method to increase dielectric properties of rutile TiO₂. **Ceramics International**, Elsevier Ltd, v. 44, n. 13, p. 15110–15115, sep 2018. ISSN 02728842.
- 79 LIU, J.; XU, J.; CUI, B.; YU, Q.; ZHONG, S.; ZHANG, L.; DU, S.; XU, D. Colossal permittivity characteristics and mechanism of (Sr, Ta) co-doped TiO₂ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 31, n. 7, p. 5205–5213, 2020.
- 80 DOMPABLO, M. Arroyo-de; MORALES-GARCÍA, A.; TARAVILLO, M. DFT+ U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 135, n. 5, p. 054503, 2011.
- 81 CRONEMEYER, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystals. **Physical Review**, APS, v. 87, n. 5, p. 876, 1952.
- 82 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.: s.n.]: Wiley New York, 1996. v. 8.
- 83 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *et al.* **Solid State Physics**. [S.l.: s.n.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976.
- 84 PORFIRIO, T. C. **Preparação e caracterização microestrutural e dielétrica da perovsqita CaCu₃Ti₄O₁₂**. 2015. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS

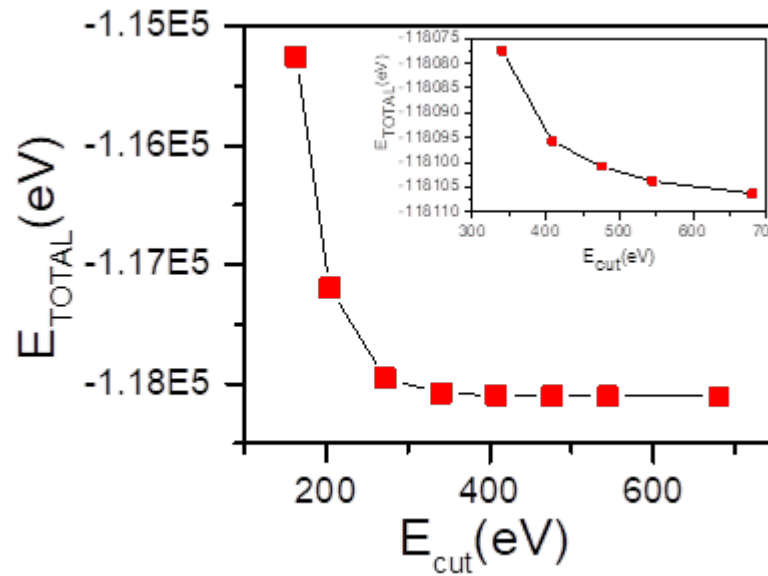
Figura 44 – Distribuição dos tamanhos de grãos para o YNT010 sinterizado a (a) 1480 °C e (b) 1500 °C e para o (c) YNT02,5 e (d) YNT05 sinterizado a 1480 °C.



Fonte: A autora.

APÊNDICE B – ENERGIA DE CORTE DA FUNÇÃO DE ONDA PLANA

Figura 45 – Energia total da estrutura após cálculo de DFT em função do parâmetro de energia de corte da função da onda plana. O gráfico interno destaca a variação da energia total em torno de 2 eV a partir da energia de corte de 450 eV.



Fonte: A autora.

ANEXOS

ANEXO A – CONDIÇÃO DE VON LAUE

Sabe-se que a radiação eletromagnética é espalhada devido aos elétrons, porém como é possível que os planos cristalinos serem capazes de refletir as ondas dada pela lei de Bragg em Equação 3.2, se estes não necessariamente representam superfícies com maior densidade eletrônica [82]? Nesta sessão será abordada uma derivação mais rigorosa da condição de interferência construtiva.

Considere uma amostra cristalina de volume V , como mostrado na Figura 46 e que incida um feixe de raios-x com vetor de onda \mathbf{k} o qual será espalhado em todas as direções pelo cristal. Deseja-se encontrar as direções \mathbf{k}' de espalhamento elástico para que exista interferência construtiva.

Supondo que a amplitude de espalhamento a partir de um volume dV localizado em \mathbf{r} seja proporcional a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})dV$. Além disso, a interferência entre a radiação espalhada entre os pontos separados por um vetor \mathbf{r} da origem é a diferença entre os vetores de onda espalhado e incidente, dado por um fator de fase $e^{i(k-k')r} = e^{-i\Delta k \cdot r}$. A amplitude de espalhamento F é, portanto:

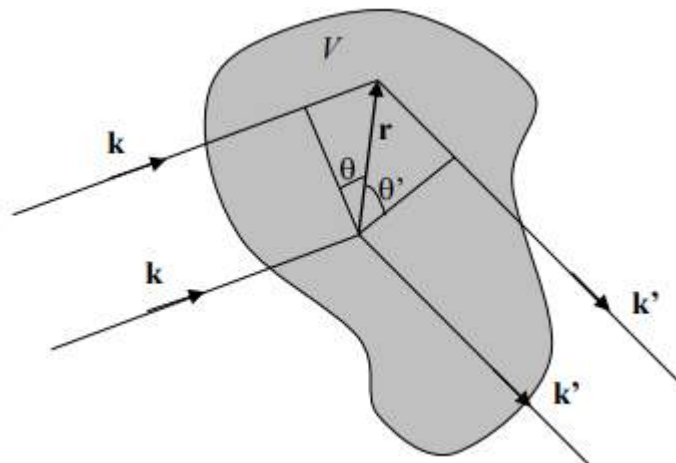
$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int dV n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{A.1})$$

A condição de periodicidade cristalina é imposta à densidade de elétrons:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{A.2})$$

Sob esta condição, é simples verificar que a expansão de Fourier de $n(\mathbf{r})$ contém apenas os vetores de onda \mathbf{G} da rede recíproca, de modo que:

Figura 46 – Condição de Von Laue para interferência construtiva.



Fonte: [83]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_G n_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.3})$$

Onde os coeficientes de Fourier, n_G , são obtidos a partir da transformada inversa.

$$n_G = \frac{1}{V_{cel}} \int_{celula} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.4})$$

Substituindo-se $n(\mathbf{r})$ de Equação A.3 em Equação A.1, obtém-se:

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_G n_G \int dV e^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = \sum_G n_G V \delta_{G, \Delta\mathbf{k}} \quad (\text{A.5})$$

Onde δ_{ij} é o delta de Kronecker.

De Equação A.5 onde se tira a condição de Von Laue:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (\text{A.6})$$

Ou seja, haverá espalhamento com interferência construtiva apenas quando o vetor de onda espalhado diferir do vetor de onda incidente por um vetor da rede recíproca.

Pode-se mostrar que a condição de Von Laue e a Lei de Bragg são descrições equivalentes do fenômeno de difração de ondas por cristais.

Partindo da condição de Von Laue e usando o fato de que o espalhamento é elástico ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$):

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow k^2 + k'^2 = 2\mathbf{k}\cdot\mathbf{G} + G^2 \Rightarrow -2\mathbf{k}\cdot\mathbf{G} = G^2 \quad (\text{A.7})$$

Todo e qualquer vetor \mathbf{G} é um múltiplo inteiro de um vetor G_{min} de módulo $2\pi/d$, onde d é a distância entre os planos de uma família de planos perpendiculares a \mathbf{G} .

A partir de Figura 47 e Equação A.7:

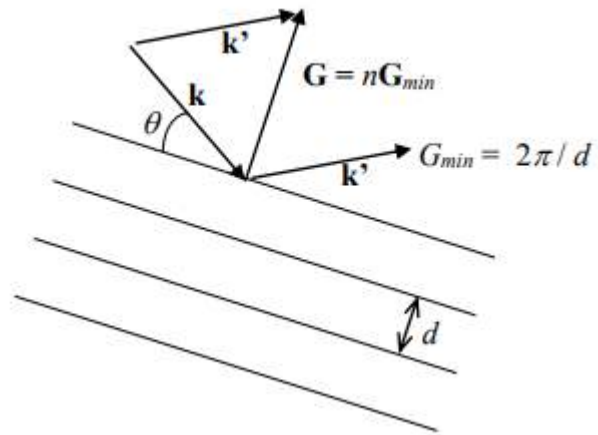
$$2kG \sin\theta = G^2 \Rightarrow 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin\theta = \frac{n2\pi}{d} \quad (\text{A.8})$$

Que resulta em:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{A.9})$$

Ou seja, a Lei de Bragg (Equação 3.2).

Figura 47 – Equivalência geométrica entre as condições de Laue e Bragg



Fonte: [83]

ANEXO B – MÉTODO DE MENDELSON

O método procura caracterizar realisticamente a estrutura de grãos de uma cerâmica policristalina. Neste modelo o grão é aproximado por uma forma geométrica denominada tetrakaidecaédro (octaédrica truncado) Figura 48, a qual possui seis faces quadradas 100 e oito hexagonais 111. A distribuição do tamanho de grãos é dada pela distribuição log-normal e é possível relacionar o tamanho médio de grãos com o tamanho médio do intercepto por uma constante de proporcionalidade. Este resultado pode ser usado para determinar o tamanho médio de grão de um compacto de pó sinterizado composto de grãos não estruturados que não mostra crescimento descontínuo de grãos.

A área superficial e o volume de um único grão com arestas com comprimento l são $6(1 + 2\sqrt{3})l^2$ e $8\sqrt{2}l^3$ respectivamente. Desta forma a área superficial do contorno de grão em relação ao volume do grão é:

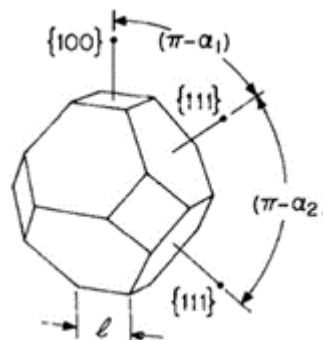
$$S_v = 2,3675 \frac{l^2}{l^3} \quad (\text{B.1})$$

Porém l é uma dimensão não satisfatória para correlacionar com medidas do tamanho do intercepto. Portanto, introduz-se um parâmetro $D(\theta)$, relacionado com a distância perpendicular média entre dois planos paralelos tangentes do octaedro truncado, definido para qualquer orientação θ do grão (Figura 49). A média D será referida como tamanho médio de um único grão. Para qualquer poliedro convexo:

$$D = \frac{1}{4} \sum l_i (\pi - \alpha_i) \quad (\text{B.2})$$

onde α_i é o ângulo (menor que ϕ) entre as faces que se intersectam na i -ésima aresta de comprimento l_i . Para tetrakaidecaédros todos l_i possuem o mesmo comprimento. Os valores de $(\pi - \alpha_i)$ são calculados as 24 arestas de faces 100 que intersectam as faces 111

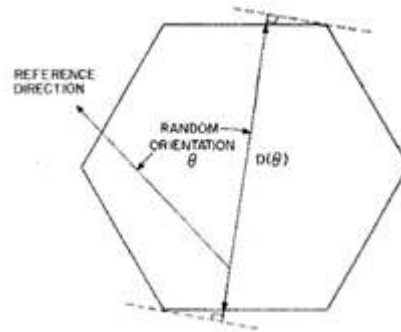
Figura 48 – Grão tetrakaidecaédrico com aresta de comprimento l .



onde, α_1 e α_2 são os ângulos entre as faces 100, 111 e as faces 111, 111 respectivamente.

Fonte: [69]

Figura 49 – Grão convexo mostrando o parâmetro $D(\theta)$ como função da orientação



Fonte: [69]

e as 12 arestas das faces 111 que intersectam as faces 111, obtendo $D = 3l$. Substituindo na Equação B.1, considerando todos os tamanhos de grãos possíveis e normalizando pela média de D , temos:

$$S_v = \frac{7,1025}{\bar{D}} \frac{(D \cdot \bar{D})^2}{(D \cdot \bar{D})^3} \quad (\text{B.3})$$

A distribuição de tamanhos de grãos pode ser expressa por uma função da normalização do tamanho de grão $f(D)$. Assim,

$$S_v = \frac{7,1025}{\bar{D}} \frac{\int_0^{D_m/D} (D \cdot \bar{D})^2 f(D) d(D \cdot \bar{D})}{\int_0^{D_m/D} (D \cdot \bar{D})^3 f(D) d(D \cdot \bar{D})} \quad (\text{B.4})$$

onde D_m é o tamanho máximo.

Para muitos materiais a distribuição $f(D)$ é dada por uma log-normal.

$$f(D) = K e^{-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln D / \bar{D}}{\ln \sigma} \right]^2} \quad (\text{B.5})$$

Substituindo Equação B.5 em Equação B.4, se obtém para grãos não contínuos:

$$S_v = \frac{7,1025}{\bar{D}} e^{-2,5 \ln^2 \sigma} \quad (\text{B.6})$$

Uma vez que grãos em uma microestrutura são contínuos, cada contorno de grão é compartilhado por dois grãos, de modo que o número de intersecção dos limites de grão por unidade de comprimento (\bar{N}_l) é igual a um quarto da razão da razão área/volume de grãos não contínuos. Assim:

$$N_l = \frac{1}{\bar{L}} = \frac{1}{4} S_v \quad (\text{B.7})$$

onde \bar{L} é a média de várias medidas de tamanho de intercepto. Substituindo em Equação B.6, por fim é possível obter o tamanho de grão em função do tamanho médio dos interceptos:

$$\bar{D} = 1,7756(e^{-2,5ln^2\sigma})\bar{L} \quad (\text{B.8})$$

ANEXO C – DEFINIÇÕES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

A técnica de espectroscopia de impedância envolve aplicar um sinal AC (senoidal), que varre uma ampla faixa de frequências, numa célula simétrica que pode ser constituída por um eletrólito sólido ou outro material dielétrico separando dois eletrodos, e comparar o sinal de entrada e saída para obter informações sobre a mudança de fase e o módulo da impedância.

A resposta resultante da célula simétrica pode ser exibida no plano complexo nas formulações de impedância, conhecido como diagrama de Nyquist. Cada processo do eletrodo (difusão, transferência de carga ou adsorção/dissociação) ou do dielétrico (contorno de grão ou rede cristalina) tem uma constante diferente de tempo de resposta, e com isso diferentes relaxações na faixa de frequência. A figura Figura 50 apresenta o diagrama de Nyquist para uma cerâmica policristalina que apresenta contribuições da condução através do grão, efeito de bloqueadores dos portadores de carga nas interfaces e reações na interface eletrodo-dielétrico. Se a faixa de frequências for larga o suficiente, cada contribuição de cada processo pode ser separada em domínios de frequência.

Para uma medida AC em uma célula de placas paralelas constituída de material não condutor envolvido por material condutor a condutividade, σ' , é obtida pela relação da Equação C.1

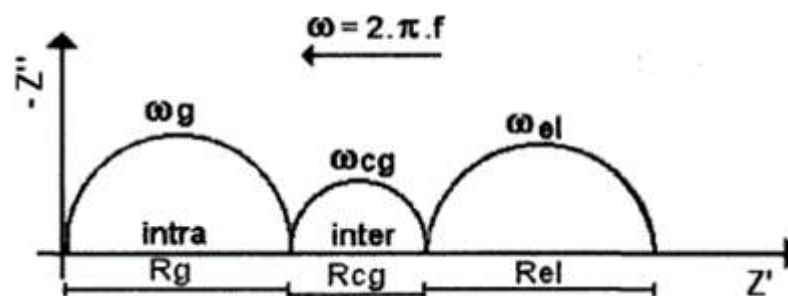
$$\sigma' = \left[\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right] \left(\frac{L}{A_c} \right) = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (\text{C.1})$$

Na qual, L é a distância entre placas, A_c a área do eletrodo e Z' e Z'' representam os componentes real e imaginário, respectivamente, da impedância da amostra.

Em um cristal, a condutividade iônica e eletrônica normalmente são quantidades tensoriais relacionadas com uma densidade de corrente j de um campo elétrico \mathbf{E} , de acordo com a lei de Ohm. Em meios isotrópicos como um cristal cúbico, a condutividade σ é um escalar (GOODENOUGH, J. B, 2003).

O formalismo complexo da impedância elétrica e seus diferentes formatos e relações

Figura 50 – Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.



Fonte: [84]

é descrito a seguir ^a:

Z_1 = valor real da medida de impedância

Z_2 = valor imaginário da medida de impedância

C.1 Equivalência entre funções da imitância

	M	Z	Y	ϵ
Z	$\mu^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu\epsilon$
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
E	μ^{-1}	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	ϵ

$\mu = j\omega C_0$, onde C_0 é a capacitância (F) da célula vazia, dada abaixo.

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A_c}{L}$$

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}$$

ϵ_0 = permissividade do vácuo: $8,854 \times 10^{-12}$ F/m

A_c = área do eletrodo, cm^2

L = distância de separação do eletrodo, cm

C.2 Formato da impedância

(Z' , Z'')

$$Z = \frac{V}{I}$$

$$Z' = Z_1$$

$$Z'' = Z_2$$

($|Z|$, θ)

$$|Z| = \sqrt{(Z_1^2 + Z_2^2)}$$

$$\theta = \arctan \frac{Z_2}{Z_1}$$

C.3 Formato da admitância

(Y' , Y'')

$$Y = \frac{I}{V} = \frac{1}{Z}$$

$$Y' = \frac{Z_1}{Z_1^2 + Z_2^2}$$

$$Y'' = \frac{-Z_2}{Z_1^2 + Z_2^2}$$

^a JOHNSON, D. ZView: A software program for IES analysis, Version 2.8, Scribner Associates. Inc., Southern Pines, NC, v. 200, 2002.

C.4 Formato do módulo

(M', M'')

$$M = j\omega Z C_0$$

$$M' = -Z_2 \omega C_0 = -Z'' \omega C_0$$

$$M'' = Z_1 \omega C_0 = Z' \omega C_0$$

C.5 Formato da constante dielétrica ou capacitância

(ϵ', ϵ'')

$$\epsilon = \frac{1}{M} = \frac{1}{j\omega C_0} = \frac{Y}{j\omega C_0} = \frac{-jY}{\omega C_0}$$

$$\epsilon' = \frac{-Z_2}{(Z_1^2 + Z_2^2)\omega C_0} = \frac{Y''}{\omega C_0}$$

$$\epsilon'' = \frac{-Z_1}{(Z_1^2 + Z_2^2)\omega C_0} = \frac{Y'}{\omega C_0}$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}$$

ANEXO D – TIPOS DE POLARIZAÇÃO E EQUAÇÃO DE DEBYE

Uma das características mais importantes de materiais dielétricos é a permissividade elétrica. A constante dielétrica dos materiais, ϵ_r , tem forte dependência com a frequência de um campo elétrico alternado aplicado, com a estrutura química e defeitos do material, e com outros parâmetros físicos como temperatura e pressão.

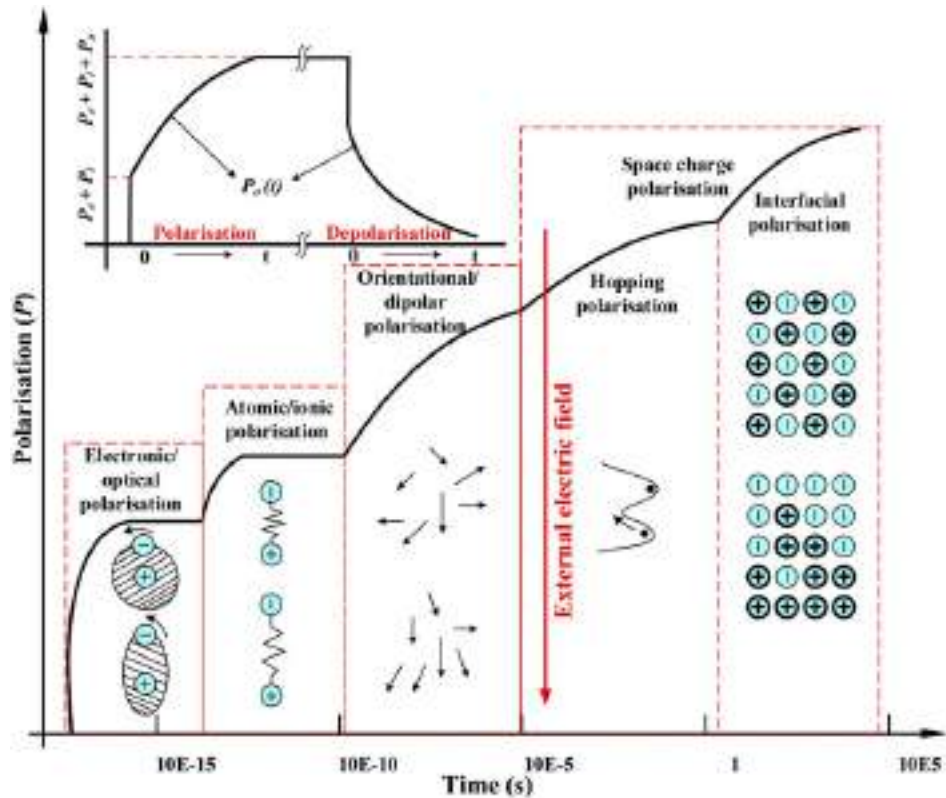
Materiais dielétricos possuem diferentes mecanismos de polarização, entre eles:

1. Polarização eletrônica (ou polarização ótica)
 - O campo elétrico causa deformação ou translação da distribuição originalmente simétrica da nuvem eletrônica de átomos ou moléculas.
2. Polarização atômica ou iônica (ou polarização vibracional)
 - O campo elétrico causa deslocamento relativo entre átomos ou íons poliatômicos. Essencialmente é a distorção de vibração da rede normal.
3. Polarização orientacional
 - Ocorre apenas em materiais com partículas ou moléculas que possuem dipolos permanentes. O campo elétrico promove reorientação dos dipolos na direção do campo aplicado. Dependente da temperatura e frequência.
4. Polarização espontânea
 - Materiais que possuem dipolo permanente mesmo na ausência de campo elétrico. Estes se dividem em paraelétricos, com a susceptibilidade elétrica χ positiva, e ferroelétricos com χ possuindo valores elevados.
5. Polarização de cargas espaciais
 - Normalmente ocorre em sólidos amorfos ou policristalinos. Portadores de cargas (elétrons, íons ou buracos eletrônicos) podem ser injetados de contatos elétricos e serem aprisionados no bulk (volume) ou interface do dielétrico. Desta forma cargas espaciais serão formadas distorcendo a distribuição do campo.

Cada tipo de polarização possui um tempo de performance (Figura 51), por isto há forte dependência com a frequência de um campo aplicado.

O parâmetro $P_s = P_0 + P_\infty$ representa a polarização total do sistema, onde os termos P_0 e P_∞ são a polarização dependente do tempo e a polarização em fase com o campo aplicado, respectivamente. De acordo com Debye, P_0 assume uma forma exponencial:

Figura 51 – Variação de diferentes polarizações em função do tempo devido ao campo periódico.



Fonte: [77].

$$P_0(t) = P_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{D.1})$$

onde τ é o tempo de relaxação (período necessário para diminuição de $1/e$ (36,8%) da carga de polarização do valor inicial).

Nesta sessão será considerado:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{D.2})$$

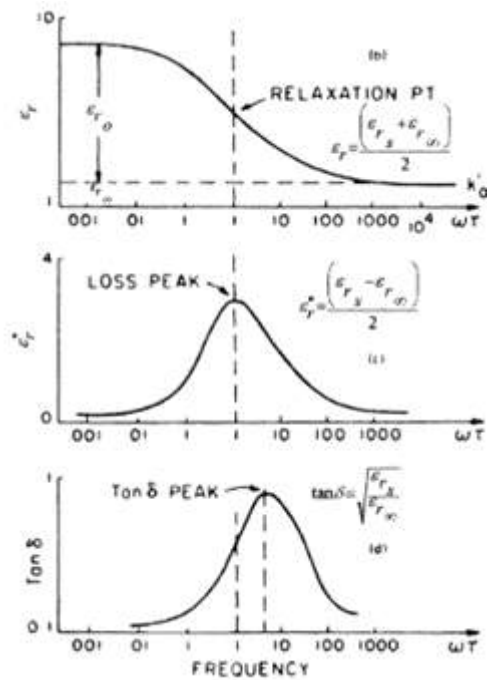
A permissividade elétrica ϵ é uma grandeza complexa, sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m) e ϵ_r a permissividade relativa do material. Considere ϵ_r' o componente real e ϵ_r'' o componente imaginário da permissividade elétrica relativa.

A solução da Equação D.1 em termos das quantidades complexas dão as equações de Debye:

$$\epsilon_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{D.3})$$

$$\epsilon_r'' = \epsilon_{r\infty} + \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{D.4})$$

Figura 52 – Evolução de ϵ_r , ϵ_r'' e $\tan\delta$ em função da frequência para caso em que a contribuição da condutividade devido a movimentação dos portadores de carga e desprezível.



Fonte: [77].

$$\tan\delta = \frac{\epsilon}{\epsilon''} = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau}{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}\omega^2\tau} \quad (\text{D.5})$$

onde ϵ_{rs} e $\epsilon_{r\infty}$ representam constantes dielétricas para polarizações iniciais e de saturação, respectivamente.

O comportamento de relaxação representando o sólido ideal de Debye (único modo de relaxação) é apresentado na Figura 52.

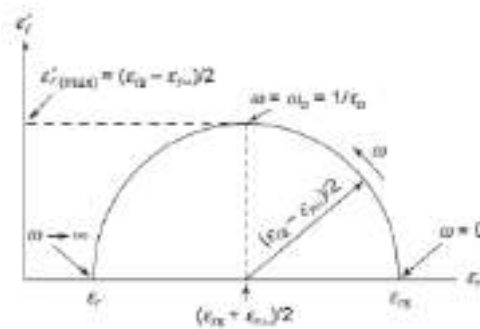
Para ϵ_r e ϵ_r'' , o máximo da relaxação e perdas ocorre para $\omega\tau_0 = 1$, e é ligeiramente maior para $\tan\delta$. É possível rearranjar Equação D.3 e Equação D.4 eliminando $\omega\tau_0$ das equações obtendo a expressão paramétrica Equação D.6, representada pelo diagrama de Argand (Figura 53).

$$\left(\epsilon_r - \frac{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 \quad (\text{D.6})$$

Se a condutividade σ DC não é pequena e não pode ser negligenciada, então σ contribuirá para a parte imaginária da permissividade complexa, de forma que a equação de Debye se mostra de acordo com Equação D.7 Equação D.8 e o diagrama de Argand é modificado, como pode ser visto na Figura 54.

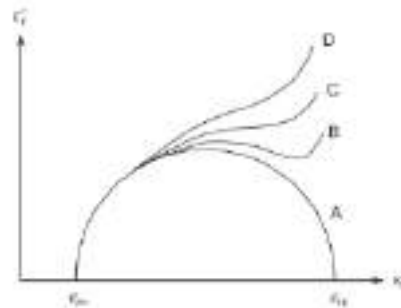
$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (\text{D.7})$$

Figura 53 – Diagrama de Argand para o plano $\epsilon_r - \epsilon_r''$ em função da frequência.



Fonte: [77].

Figura 54 – $\epsilon_r - \epsilon_r''$, para: (A) $\sigma_0 = 0$; (B) $\sigma_1 = 1$; (C) $\sigma_2 > 1$; (D) $\sigma_3 > \sigma_2$.



Fonte: [77].

$$\tan\delta = \frac{\omega\epsilon_0(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0 + (1 + \omega^2\tau_0^2)\sigma}{\omega\epsilon_0(\epsilon_{r\infty}\omega^2\tau_0^2)} \quad (D.8)$$

A permissividade elétrica é uma função complexa que possui dependência com a frequência e temperatura, além de outros parâmetros como pressão. A dependência da temperatura se deve principalmente ao tempo de relaxação ser função da temperatura. Um único tempo de relaxação pode ser expresso como:

$$\tau = \tau_H e^{\frac{H}{kT}} \quad (D.9)$$

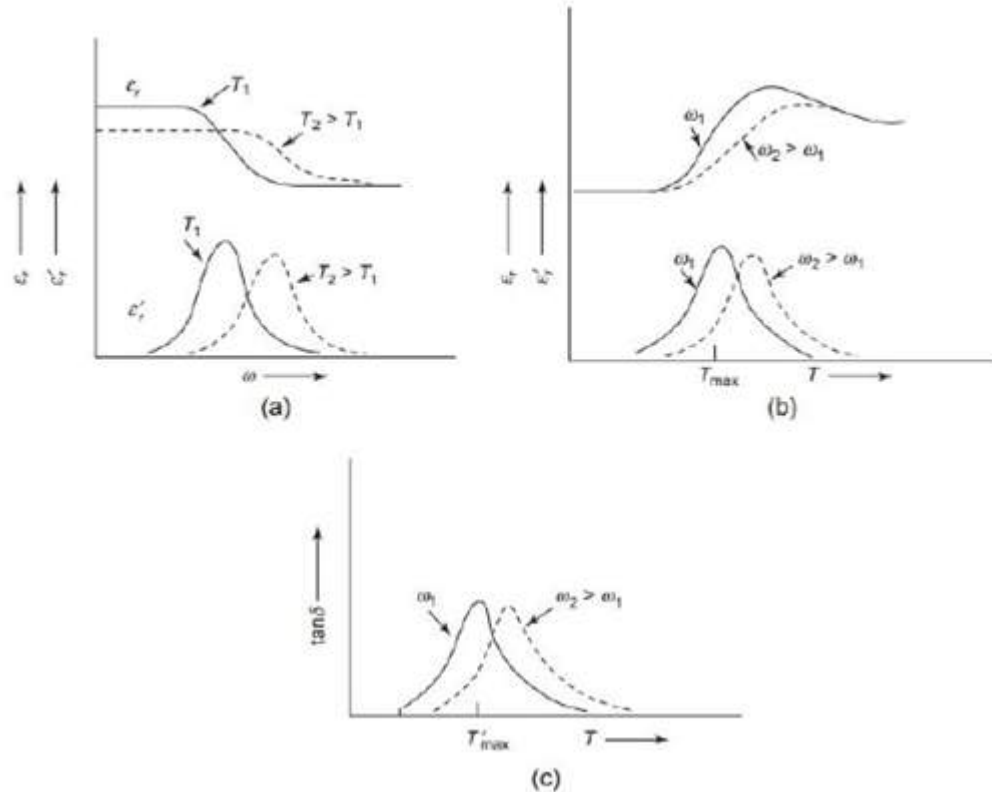
Onde τ_H é um fator pré exponencial e H é a energia de ativação. Substituindo Equação D.9 em Equação D.3 e Equação D.4 temos que a equação de Debye é da forma:

$$\epsilon_r = \epsilon_{r\infty}^T + \frac{\epsilon_{rs}^T - \epsilon_{r\infty}^T}{1 + \omega^2\tau_H^2 \exp(\frac{2H}{kT})} \quad (D.10)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{rs}^T - \epsilon_{r\infty}^T)\omega^2\tau_H^2 \exp(\frac{2H}{kT})}{1 + \omega^2\tau_H^2 \exp(\frac{2H}{kT})} \quad (D.11)$$

A constante dielétrica e o pico ϵ_r'' diminuem com a temperatura T, e o pico das perdas é deslocado para maiores temperaturas, como mostrado na Figura 55.

Figura 55 – ϵ_r e ϵ_r'' como funções de ω para temperaturas T_1 e T_2 fixadas, com $T_2 > T_1$; b) ϵ_r e ϵ_r'' como funções da temperatura para frequências ω_1 e ω_2 fixadas, com $\omega_1 < \omega_2$; c) $\tan\delta$ como função da temperatura para frequências ω_1 e ω_2 fixadas, com $\omega_1 < \omega_2$. Para mesma frequência, T_{max} de ϵ_r'' é maior que T_{max} de $\tan\delta$.



Fonte: [77].

As equações de Debye não descrevem o fenômeno de relaxação para muitos materiais, uma vez que o modelo baseia-se em um único tempo de relaxação. Para muitos casos, é necessário uma distribuição para interpretar dados experimentais. Para isso, Cole e Cole propuseram que o diagrama de Argand deve ser construído seguindo a seguinte relação empírica:

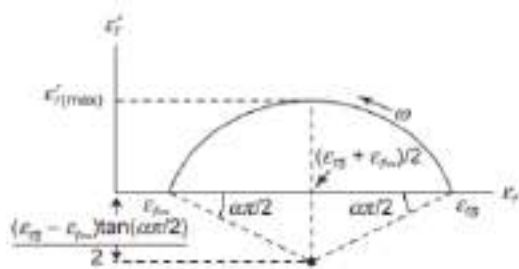
$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty} = \epsilon_r - \epsilon_{r\infty} - j\epsilon_r' = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (\omega^2\tau_0^2)^{1-\alpha}} \quad (D.12)$$

onde α é um parâmetro que varia entre 0 e 1. Com base na sugestão de Cole e Cole, a equação paramétrica Equação D.6 assume a forma:

$$\left(\epsilon_r - \frac{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2}\right)^2 = \left(\frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 \quad (D.13)$$

O semicírculo apresenta achatamento para $\alpha > 0$. De modo geral, haverá distribuição de tempo em todo o sólido, uma vez que não há uniformidade em domínios locais. Se os tempos de relaxação são devidos a diferentes mecanismos de polarização, então o diagrama de Argand não será simétrico (Figura 56).

Figura 56 – Ajuste de Cole-Cole para materiais dielétricos com distribuição de tempos de relaxação.



Fonte: [77].

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
