

TAIWO OLAWALE OLADEINDE

**Síntese e Propriedades Elétricas de
Cerâmicas a base de Titanato de Bário
dopado com Er^{3+} e Zr^{2+} : $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x$
 $(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ ($x = 0,01, 0,02$ e $0,04$)**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Engenharia de
São Carlos, da Universidade de São Paulo

Curso de Engenharia Elétrica com ênfase em Eletrônica

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jean Claude M'Peko

São Carlos
2010

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

042s Oladeinde, Taiwo Olawale
Síntese e propriedades elétricas de cerâmicas a base
de Titanato de Bário dopado com Er^{3+} e Zr^{2+} : $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x$
($\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}$) O_3 ($x = 0,01, 0,02$ e $0,04$) / Taiwo Olawale
Oladeinde; orientador Jean Claude M'Peko. -- São Carlos,
2010.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em
Engenharia Elétrica) -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Cerâmica piezelétrica. 2. Semicondutores.
I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: _____

Título: _____

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em

_____ / _____ / _____

com Nota _____ (_____), pela comissão de julgadora:

Assinatura _____

Titulação/Nome/ Instituição

Assinatura _____

Titulação/Nome/ Instituição

Coordenador de Comissão de Coordenação do
Curso de Engenharia Elétrica (CoC-EE)

Agradecimentos

*He who speaks out of his spirit cannot make many words. But with him every words becomes a deed, because he swings in his word and this swinging brings fulfillment in the law of Reciprocal Action, which is fulfilled in the Law of Attraction of Homogeneous Species. For this reason try to reach the point where you only utter **that** in which your soul vibrates.*

(...) for gratitude is not offered unless penetrated by the soul!

(ABD-RUSHIN)

A Deus, por me proporcionar as forças e suportes necessários para alcançar meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko, pela orientação, enorme generosidade, disponibilidade, compreensão em momentos adversos durante o trabalho, disposição em ajuda-me nos tempos difíceis, discussões e humor.

Ao Maria Inês Basso Bernadi, pela orientação, disponibilidade durante a síntese, conselhos quando coisas não davam certas e colaboração nas discussões.

Ao Eduardo Antonelli, pela orientação, disposição a ensina e ajuda-me durante a minha chegada aqui no grupo.

Ao Prof. Dr. Carlos Goldenberg, meu tutor acadêmico, pelos conselhos, ajuda, amizade e a confiança durante meu 5 anos da USP.

A Arianne Baffa Lorenço, pela amizade, ajuda durante a correção ortográfica do trabalho, disponibilidade e a disposição. Você é uma em um milhão.

Agradeço todos os funcionários e colegas do laboratório do CCMC, pela disponibilidade e auxílio prestado para que o desenvolvimento deste trabalho transcorresse da melhor forma possível. Em especial agradeço ao Luiz, Cássio e a Erika, pela atenção, respeito, amizade a carinho, e pelos quais a recíproca é verdade.

A Rosângela Fátima Auad Proença, coordenadora de Assistência Social, Campus São Carlos pelo apoio, ajuda, carinho e disposição em ajuda-me em tempos difíceis, que Deus abençoei você e sua família.

Sou grato a minha turma, eletrônica 06, e as famílias, com que compartilhei durante meu 5 anos da USP. Agradeço a hospitalidade e a sensação de bem estar que vocês me ofereceram. Em especial, agradeço a família do Gabriel Gozzo, pelo carinho e as viagens maravilhas que fizemos juntos conhecendo lugares bonitos aqui no Brasil, a família do Matheus Carniatto, pela amizade e hospitalidade, e família do Rodrigo Biondo, pela hospitalidade, carinho e amizade e por fim, família da Leticia Musqueta Genovez Braga, pela hospitalidade durante a minha busca por estágio.

Aos meus colegas da USP Recicla, em especial Dr^a Patricia Leme C. Silva pela ajuda durante o desenvolvimento do meu projeto.

Aos meus amigos de Brasília, nosso começo aqui no Brasil foi difícil, acredito que vale apenas cada experiência que passamos. Tenho orgulho de vocês e nunca me esquecer de vocês. Em especial agradeço Adedeji Adeniyi pela atenção e amizade.

Agradeço minha família que eu tanto amo: minha mãe Comfort Ilegbunem, meu irmão gêmeo, Kenny, minhas irmãs, Yinka, Doyinsola e Ngozi, meus irmãos, Vincent e Ramoni, meus cunhados amáveis que fizeram tudo para que minha viagem fosse possível em 2005, Oluwashina, TJ e Frank, meus sobrinhos, Christopher, Oghenetega e Efemena, minhas sobrinhas, Oluwafikunayomi, Onoopemipo, Idera e Haliyat, pela força e como torcedoras em todos os momentos.

Em especial, agradeço Rebeca Y. P. Cabrera pelo seu carinho, apoio, amor e ajuda nos tempos difíceis, você será uma pessoa inesquecível na minha vida. Agradeço muito a Deus por Tayn, este trabalho é uma dedicatória para vocês.

Ao CNPq e COSEAS, pela bolsa e suporte financeiro durante o decorrer da minha graduação.

Aqueles que eu não me lembro de cor, mas estão no meu coração, amo cada um de vocês e obrigado por tudo.

Resumo

Corpos cerâmicos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ com $x = 0,01, 0,02$ e $0,04$ foram preparados pelo método de precursores poliméricos, conhecido como Pechini, com o objetivo final de estabelecer uma correlação entre características estruturais e propriedades elétricas. Para isso, diferentes técnicas de caracterização foram aplicadas, como a difração de raios X, caracterização elétrica em corrente contínua e espectroscopia de impedância (corrente alternada). A aplicação dessas técnicas permitiu avaliar aspectos como tolerância do dopante Er^{3+} na estrutura destes materiais, indução do efeito PTCR (do inglês: *Positive Temperature Coefficient of Resistivity*) pelo dopante, características desse efeito em relação a parâmetros como sítio de substituição do dopante, temperatura de Curie, etc. As observações mais importantes deste estudo incluem o fato de que, do ponto de vista microestrutural (no sentido de grãos e contornos de grãos), as regiões intergranulares (i.e interface grão – grão) são as que mais contribuem para o efeito PTCR observado nesses materiais, o que está em boa concordância com a literatura. No entanto, mesmo que em magnitude inferior, os grãos também manifestaram um comportamento do tipo PTCR. Esses e outros resultados encontrados neste trabalho foram discutidos com base em ampla literatura sobre propriedades dielétricas de materiais baseados em BaTiO_3 .

Palavras chaves: BaTiO_3 , PTCR, Espectroscopia de Impedância, Semicondutor, Ferroelétrico, Síntese.

Abstract

$\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ ceramics ($x= 0,01, 0,02$ and $0,04$) were prepared by the non-conventional method, known as Pechini, with the goal of establishing a correlation between structural and electrical properties. For this reason, various characterization techniques were applied, such as the X-ray diffraction, direct current characterization and impedance spectroscopy (alternating current). The application of these techniques allowed to evaluate aspects such as the Er^{3+} dopant tolerance in the structure of these materials, PTCR effect (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) by the dopant, characteristics of this effect with regard to parameters such as site substitution of the dopant, Curie temperature , etc. The most important observation of this study include the fact that, in terms of microstructure (in the sense of grain and grain boundaries), the intergranular regions (i.e. grain-grain interface) are the major contributors to the PTCR effect observed in these materials, which is in agreement with the literature. However, even at lower magnitude, the grains also manifested a PTCR behavior. These and other findings of this study were discussed based on the broad aspect of literature about dielectric properties of BaTiO_3 -based materials.

Key words: BaTiO_3 , PTCR, Impedance spectroscopy, Semiconductor, Ferroelectric, Synthesis.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação da célula unitária do titanato de bário (BaTiO_3): (a) com centro simétrico no estado paraelétrico ($T \geq T_c$); (b) com centro assimétrico ($T \leq T_c$) (Xu, Y., 1991).....	22
Figura 2 - Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) orientação aleatório na ausência de um campo externo; (b) orientação na mesma direção do campo externo aplicada; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo externo (Xu, Y., 1991).....	22
Figura 3 - Curva de histerese ferroelétrica para o ciclo de polarização versus campo aplicado (Kitell, C. 1978).....	23
Figura 4 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica do tipo ABO_3 (Martel, 1991).....	25
Figura 5 - Cella unitária do BaTiO_3 para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 120°C ; b) tetragonal, entre 120°C e 0°C ; c) ortorrômbica, entre 0°C e -90°C ; d) romboédrica, abaixo de -90°C (Xu, 1991)	26
Figura 6 – Características resistividade – temperatura observadas no BaTiO_3 ferroelétricos semicondutor do tipo n (W. Heywang, 1964).....	28
Figura 7 - Corrente i fluindo através de R, L, C em series	30
Figura 8 - Representação vetorial da impedância para R, L e C em série (CHINAGLIA, D. L., 2008).....	33
Figura 9 - Diagrama de fasores para R, L e C em séries no caso $V_L > V_C$ (CHINAGLIA, D. L., 2008)	34
Figura 10 - Diagrama de fasores para R e C em paralelo (CHINAGLIA, D. L., 2008).....	35
Figura 11 - Espectro de impedância para um resistor ideal (CHINAGLIA, D. L., 2008)	39
Figura 12 - Espectro de impedância para um capacitor ideal (CHINAGLIA, D. L., 2008).....	40
Figura 13 - Espectro de impedância para um resistor e um resistor em série (CHINAGLIA, D. L., 2008)	41
Figura 14 - Espectro de impedância para um resistor e um capacitor em paralelo (CHINAGLIA, D. L., 2008).....	42
Figura 15 - Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor (CHINAGLIA, D. L., 2008)	43

Figura 16 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais. (SHAW, 1989a)	46
Figura 17 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (SHAW, 1989).	47
Figura 18 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (Shaw, 1989).	47
Figura 19 – Circuito equivalente de dois blocos de um resistor (R) e um capacitor (C) em série.....	48
Figura 20 – Diagrama de impedância no plano complexo para sistema caracterizado por dois semicírculos (MacDonald, 1989).....	50
Figura 21 - Fluxograma para obtenção dos pós de BEZTO via método Pechini.....	53
Figura 22 - Desenho esquemático para determinar a diferença de caminho entre dois planos atômicos paralelos, d é a separação entre os planos.	55
Figura 23 – Equipamentos utilizados para a realização das medidas de impedância: (a) Forno (b) Eletrodos (c) Solatron 1260 (d) Microcomputador (e) Cabos que fazem a interface entre Solatron 1260 e os eletrodos.....	57
Figura 24 – Difratoograma correspondente ao pó de $Ba_{1-x}Er_xTi_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ calcinado a 700 °C por 4h dopado com varias porcentagens de Er	59
Figura 25 - Difratoograma correspondente ao pó de $Ba_{1-x}Er_xTi_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ sinterizado a 1350 °C por 3 h com picos adicionais observados devidos $Er_2Ti_2O_7$ quando $x = 0,02$ e 0.04	60
Figura 26 - Permissividades dielétricas em função da frequência.....	61
Figura 27 – Resistividade em função da temperatura para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.....	63
Figura 28 - Diagramas de impedância no plano complexo das amostras BEZTO1 a temperatura de (a) 24 °C, (b) 87 °C, (c) 125 °C, (d) 190 °C e (e) 245 °C	67
Figura 29 - Diagrama de impedância no plano complexo das amostras BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4 a temperatura de 245 °C.....	69
Figura 30 - Diagrama de resistividade das amostras BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4 à temperatura ambiente 30 °C.....	69

Figura 31 – Dependência térmica da resistividade dos contornos de grãos (ρ_{CG}) para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4. 71

Figura 32 - Dependência térmica da resistividade dos grãos (ρ_G) para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.... 72

Conteúdo

Agradecimentos	5
Resumo	8
Abstract.....	10
Lista de Figuras.....	12
1. Introdução	19
2. Objetivos	20
3. Organização da monografia.....	20
4. CAPÍTULO 1.0.....	21
REVISÃO BIBLIOGRAFICA	21
4.1. Materiais Ferroelétricos: Generalidades	21
4.2. O BaTiO ₃ : Particularidades e Efeito PTCR	25
4.3. Espectroscopia de Impedância	29
4.3.1. O conceito da Impedância: Considerações Teóricas e Representação Vetorial.....	30
4.3.1.1. Elementos em Série	32
4.3.1.2. Elementos em Paralelo	34
4.3.1.3. Representação por vetores do plano complexo	36
4.4. Espectros de Impedância e Circuitos Equivalentes	39
4.4.1. Resistor	39
4.4.2. Capacitor	40
4.4.3. Resistor e capacitor em serie	40
4.4.4. Resistor e capacitor em paralelo.....	41
4.4.5. Um resistor em serie com uma associação de um resistor e um capacitor em paralelo	42
4.5. Materiais Cerâmicos: Métodos de Preparação e Sinterização	43
4.5.1. Métodos de preparação	43
4.5.1.1. Método convencional.....	43
4.5.1.2. Métodos não convencionais	44
4.5.1.3. O Método Pechini	44
4.5.2. Sinterização	45

4.6. Modelo <i>Brick–Layer</i> para Cerâmicas e Diagrama de Impedância.....	48
5. CAPITULO 2.....	52
MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1. Síntese dos pós de BEZTO pelo método de Pechini.....	52
5.1.1. Preparação do citrato	52
5.2. Métodos de caracterização	54
5.2.1. Análise térmica	54
5.2.2. Difratometria de Raios X.....	54
5.2.3. Medidas de densidade	55
5.2.4. Espectroscopia de impedância	56
6. CAPITULO 3.0.....	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
6.1. Obtenção das Cerâmicas de $Ba_{1-x}Er_xTi_{0.98}Zr_{0.02}O_3$	58
6.1.1. Síntese, Densidade e Difração de Raios X.....	58
6.2. Influencia do Er^{3+} nas características elétricas do sistema $Ba(Ti,Zr)O_3$: Efeito PTCR..	60
6.3. Respostas dielétricas dos grãos e os contornos de grãos nas cerâmicas de $Ba_{1-x}Er_xTi_{0.98}Zr_{0.02}O_3$	65
6.4. Análise do efeito PTCR nas cerâmicas de $Ba_{1-x}Er_xTi_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ em nível microestrutural	70
7. Conclusões	73
8. Perspectivas para Trabalhos Futuros	75
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	76

1. Introdução

Os materiais cerâmicos são de extrema importância para a indústria em diversas aplicações, algumas das quais assinalamos abaixo [Buscaglia, M.T., e colaboradores]. A resistência ao calor, por exemplo, é uma característica muito atrativa de alguns materiais cerâmicos, tornando possível a construção de fornos siderúrgicos de alta temperatura e usinas nucleares que são o coração da indústria moderna. Dependendo da dopagem, as cerâmicas têm aplicações elétricas como isolantes de alta-voltagem, semicondutores, ferroelétricos aproveitáveis na fabricação de capacitores e memórias para computadores, assim como, mais recentemente, supercondutores de alta temperatura. Para cada aplicação, características especiais como resistência mecânica, controle de porosidade, condutividade térmica, propriedades elétricas, dielétricas, magnéticas e ópticas são exigidas. A composição, tamanho das partículas e morfologia dos pós precursores durante a síntese desses materiais são alguns fatores que afetam a qualidade e as propriedades finais dos corpos cerâmicos a serem produzidos.

Um ponto importante na preparação de corpos cerâmicos é a síntese dos pós precursores. Os processos de obtenção de compostos de fase cristalina única têm se modificado ao longo dos anos com o objetivo de se conseguir homogeneidade química, diminuição das temperaturas de calcinação e sinterização. O método convencional para a obtenção de pós precursores é o de síntese no estado sólido, governado pela difusão dos átomos ou moléculas constituintes ativados termoquimicamente. Os pós produzidos via essa metodologia apresentam como uma de suas características um tamanho médio de partículas da ordem de 1 μm . Técnicas alternativas de processamento de pós têm sido continuamente desenvolvidas: sol gel (Sin et al, 2002; Dixit et al, 2002), Pechini (Rajedran et al, 1994; Taglieri et al, 1999) e combustão (Macedo et al, 2004), entre outras. Em particular, métodos como sol gel e Pechini resultam em grande dispersão dos precursores. Por meio desses métodos obtém-se, em geral, pós com tamanho médio de partícula na escala nanométrica, aumentando a sua reatividade e diminuindo as temperaturas de calcinação e sinterização.

Para este trabalho escolheu-se estudar um dos materiais ferroelétricos de maior aplicação na indústria eletro-eletrônica, o BaTiO_3 , o qual apresenta uma temperatura de Curie $T_c \sim 125$ °C. Por outra lado, dependendo da relação $\frac{Ba}{Ti}$ ($\frac{Ba}{Ti} > 1, \frac{Ba}{Ti} = 1, \frac{Ba}{Ti} < 1$), este material pode se

tornar semicondutor quando dopado com pequenas frações de cátions como La^{3+} , Er^{3+} , etc. Assim a proposta deste trabalho é estudar soluções sólidas a base desse material em termos de síntese e respostas elétricas e dielétricas.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho se resumem a seguir:

- 1) Estudar a síntese do material a base de titanato de bário dopado com Er^{3+} e Zr^{2+} : $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ ($x = 0,01, 0,02$ e $0,04$)
- 2) Estudar das suas propriedades dielétricas, com especial atenção ao efeito PTCR induzido pelo dopante Er^{3+} .
- 3) Caracterizar a manifestação deste efeito PTCR em nível microestrutural.

Alem do mais, como parte do trabalho de iniciação científica, foi objetivo secundário nesta formação profissional o domínio da técnica de espectroscopia de impedância na caracterização de materiais diversos.

3. Organização da monografia

No capítulo 1 será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os materiais estudados, o método de Pechini, conceito básico sobre sinterização, propriedades dos materiais ferroelétricos, conceito de impedância e modelo *Brick-Layer* para cerâmicas.

No capítulo 2 descreve-se a preparação dos pós cerâmicos pelo método de Pechini, seguido da sinterização. Também apresentamos as técnicas empregadas nas caracterizações.

No capítulo 3 serão apresentados os resultados e discussão.

4. CAPÍTULO 1.0

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1. Materiais Ferroelétricos: Generalidades

Os materiais ferroelétricos são dielétricos polares que se caracterizam por possuírem uma polarização espontânea em uma determinada faixa de temperaturas. Chama-se por polarização espontânea ao alinhamento uniforme de dipolos elétricos mesmo na ausência de um campo elétrico externo aplicado. Isto ocorre porque em cada cela unitária da estrutura destes materiais existe um momento de dipolo elétrico em interação com os dipolos das células adjacentes. Esta interação faz surgir nestes materiais regiões conhecida por domínios ferroelétricos, isto é, grupos de celas unitárias onde os momentos de dipolo resultam orientados em uma mesma direção, fazendo com que o campo local aumente em proporção à polarização (Martel, 1991). Também se conhece da literatura que estes materiais apresentam uma temperatura de transição de fase característica, chamada de *temperatura de Curie* (T_c) (Xu, Y), na qual o material sofre uma mudança de *fase ferroelétrica* para uma fase não polar, a *fase paraelétrica*. No estado ferroelétrico, o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas (Xu, Y., 1991), havendo um desequilíbrio de cargas elétricas, dando origem a um cristal ferroelétrico. A Figura 1 mostra a célula unitária do BaTiO_3 , primeiro material ferroelétrico descoberto na forma cerâmica, abaixo e acima de T_c . A Figura 2 é uma ilustração da configuração dos domínios ferroelétricos nestes materiais. Inicialmente, na ausência de campo elétrico externo, a orientação natural dos domínios ferroelétricos ocorre de forma aleatória (Figura 2 (a)). Com a aplicação de um campo externo, os domínios tendem a se orientar na mesma direção (Figura 2 (b)). Interessante é ainda o fato de que após a remoção do campo externo, uma grande parte dos domínios permanece orientada apresentando um efeito de memória (Figura 2 (c)). A interface entre os domínios é denominada de parede do domínio (Xu, Y., 1991). Ou seja, os dipolos que formam os domínios podem ser redirecionados por meio do campo elétrico aplicado, implicando um movimento das paredes de domínios.

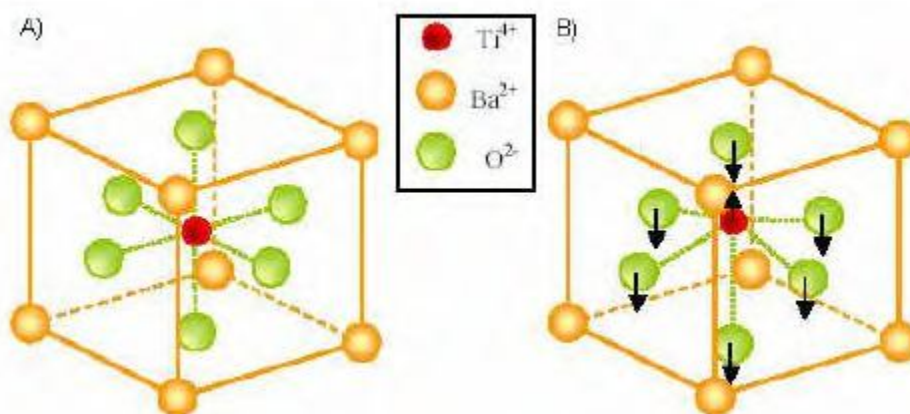


Figura 1 - Representação da célula unitária do titanato de bário (BaTiO₃): (a) com centro simétrico no estado paraelétrico ($T \geq T_c$); (b) com centro assimétrico ($T \leq T_c$) (Xu, Y., 1991).

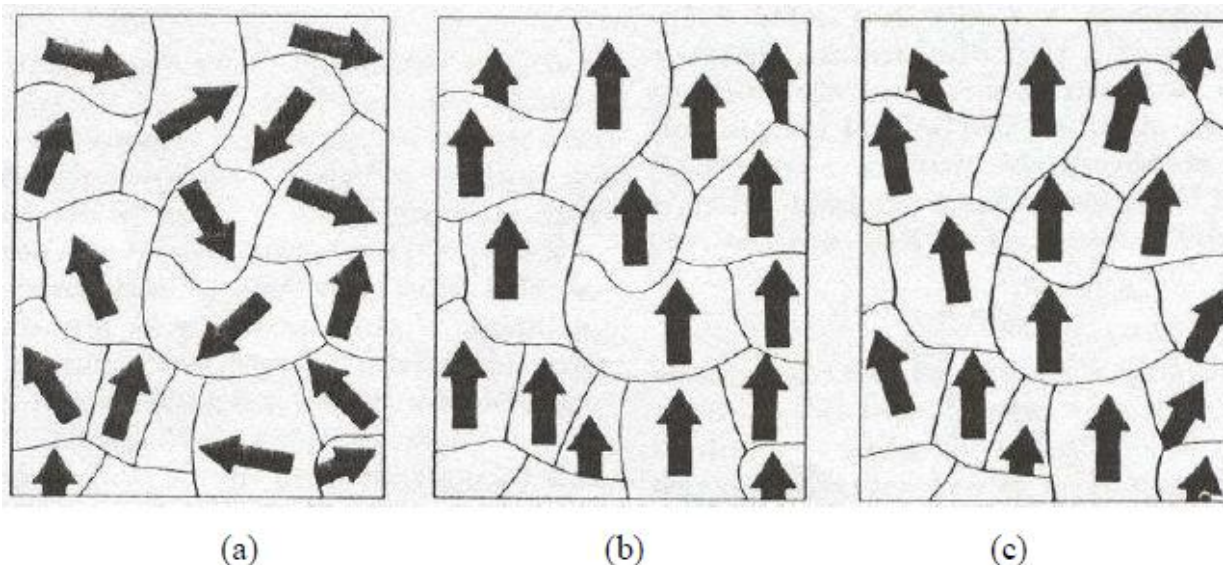


Figura 2 - Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) orientação aleatório na ausência de um campo externo; (b) orientação na mesma direção do campo externo aplicada; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo externo (Xu, Y., 1991).

Uma característica fundamental dos materiais ferroelétricos é a de apresentar um efeito de histerese da polarização na presença do campo elétrico externo aplicado. O gráfico típico entre a polarização e o campo elétrico externo pode ser visto na Figura 3. A curva denomina-se *ciclo de histerese*. Este efeito é verificado no estado ferroelétrico do material (e não na fase paraelétrica) e é precisamente resultado do fato da existência da polarização espontânea que

pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo (Kitell, C. 1978). Isto é, no ciclo da histerese ferroelétrica o cristal apresenta no estado inicial domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (O). Se for aplicado primeiramente um campo elétrico pequeno, somente uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico existe (*segmento OA*), porque os domínios ficam em sua configuração inicial (Julian, C. 2002). Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis para $E = 0$, onde alguns domínios ferroelétricos permanecerão alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma polarização remanescente (P_r). A extrapolação do segmento (BC) até o eixo de polarização nos dá a polarização espontânea. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização P seja reduzida à zero chama-se campo coercitivo (E_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até (G), uma nova rotação ocorrerá e os dipolos se alinharão nesta direção, podendo os domínios experimentar uma nova reorientação se invertermos o campo e o ciclo se repetirão. Portanto, quando o material se encontra na fase ferroelétrica é capaz de exibir um efeito de memória devido à histerese, o qual não se verifica na fase paraelétrica.

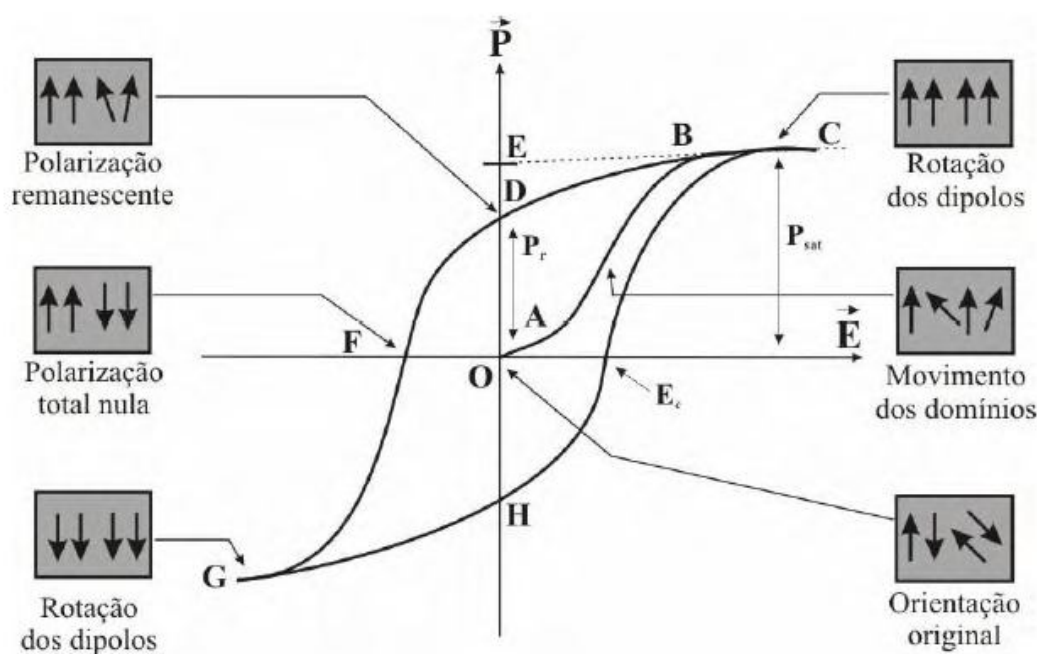


Figura 3 - Curva de histerese ferroelétrica para o ciclo de polarização versus campo aplicado (Kitell, C. 1978)

Como foi comentado acima, a ferroeletricidade é um fenômeno apresentado por alguns cristais, como o titanato de bário (BaTiO_3). Importante do ponto de vista de aplicações é o fato de que os materiais ferroelétricos são dielétricos que também exibem efeitos conhecidos como piezelétrico e piroelétrico, os que são o resultado da indução de polarização quando estes materiais são submetidos, respectivamente, à pressão externa e gradiente de temperatura (Xu, Y). Estes efeitos têm sido e são usados para a fabricação de dispositivos como transdutores e sensores de temperatura.

Lei de Curie - Weiss

Do ponto de vista cristalográfico, durante a transição de fase ferro-paraelétrica ocorre uma mudança de simetria cristalina dos materiais ferroelétricos de cristais centrossimétricos (fase paraelétrica) a não centrossimétricos (fase ferroelétrica). É esta mudança que provoca o aparecimento de dipolos elétricos na cela unitária devido ao deslocamento dos íons, imprimindo um deslocamento particular aos cátions e ânions do cristal. Para isto, basta que a cela unitária torne-se assimétrica em relação ao sistema cúbico.

Os materiais ferroelétricos normais ou clássicos apresentam uma transição de fase, a qual ocorre em uma temperatura bem definida denominada temperatura de Curie (T_C) (Xu, Y). Na fase polar em temperatura baixo de T_C , apresenta uma polarização espontânea, enquanto que acima de T_C , a polarização espontânea deixa de existir devido á transição para uma fase não polar onde a material é denominado paraelétrico A mudança de fase ferroelétrica para paraelétrica está sempre associada a uma mudança de estrutura cristalina de menor para maior simetria do material.

Em uma temperatura próxima a transição de fase, o material ferroelétrico apresenta uma anomalia em seu comportamento dielétrico, uma vez que passa de um estado polarizado a abaixo de T_C para um não polarizado acima de T_C . Essa anomalia corresponde ao valor máximo da permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica. Na fase paraelétrica (acima de T_C), a constante dielétrica diminui com aumento da temperatura e pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_o} \quad (1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica, C é a constante de Curie, T é a temperatura e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. É importante salientar que a temperatura de Curie-Weiss T_0 é diferente da temperatura de Curie T_C .

4.2. O BaTiO₃: Particularidades e Efeito PTCR

Um grupo muito importante de matérias ferroelétricos é o que apresenta a mesma estrutura perovskita do mineral CaTiO₃. Estes ferroelétricos foram intensamente estudados devidos a sua relativa simplicidade estrutural em relação aos demais cristais (Lente, 2001).

A estrutura cristalina perovskita apresenta a fórmula geral do tipo ABO₃, Figura 4, onde: **A** é um metal divalente, **B** apresenta um metal tetravalente e **O** é o oxigênio. Os átomos **A** são localizados nos vértices do cubo, os átomos **B** no centro e os oxigênio nas faces do cubo.

A grande maioria das matérias com estrutura ABO₃ não representam estruturas exatamente como a ilustrada na Figura 4, mas pequenas distorções são presentes. Tomando como exemplo o BaTiO₃ abaixo da temperatura de Curie (T_C), os átomos de O₂₋ estão na face da cela unitária, os Ba²⁺ ocupam os vértices de cela unitária e o Ti⁴⁺ está ligeiramente deslocado do centro da cela unitária (Martel, 1991).

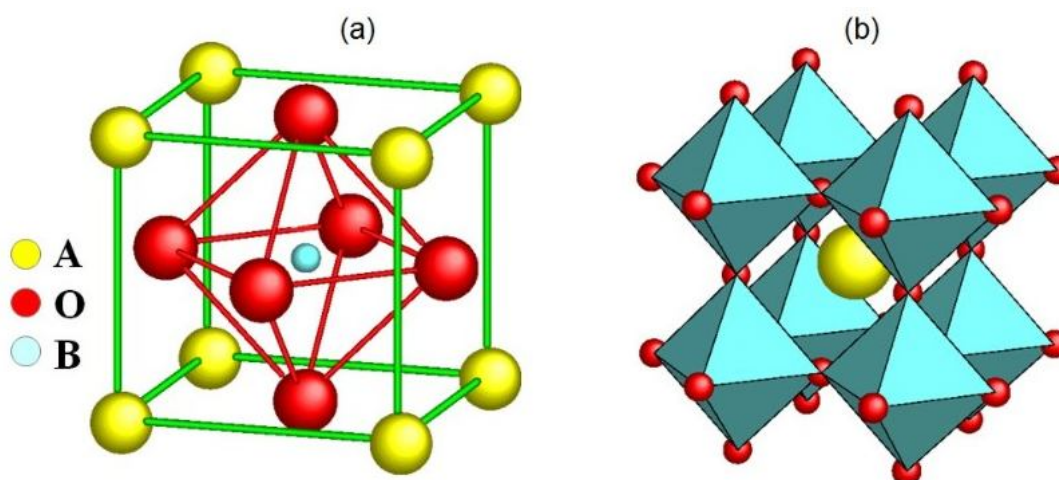


Figura 4 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica do tipo ABO₃ (Martel, 1991)

O BaTiO_3 é um material ferroelétrico e tem sido utilizado em grande quantidade de dispositivos eletrônicos. Suas aplicações mais tradicionais são como capacitor cerâmico e como transdutor piezoelétrico. O mesmo foi primeiro material cerâmico a ser identificado com a estrutura perovskita (Xu, 1991). Apresenta simetria cúbica (Figura 5(a)), para temperatura acima de 125°C . Esta temperatura corresponde a transição ferro/paraelétrica e é conhecida como *ponto de Curie* do material. Quando a temperatura está entre 125°C e 0°C tem-se uma fase ferroelétrica. A direção da polarização espontânea é ao longo do eixo c da cela unitária tetragonal (Figura 5(b)). Para temperaturas entre 0°C e -90°C , uma nova fase com simetria ortorrômbica torna-se estável (Figura 5(c)). Esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea. Abaixo de -90°C , uma terceira transição de fase ocorre e a simetria da rede muda de ortorrômbica para romboédrica (Figura 5(d)).

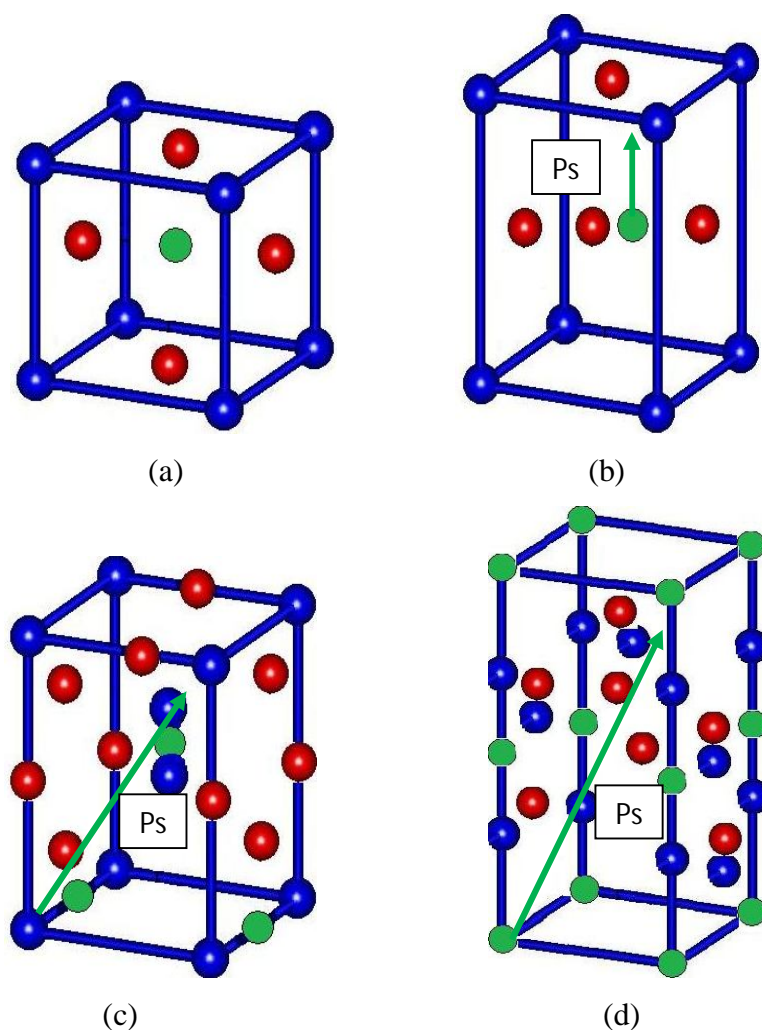


Figura 5 - Cella unitária do BaTiO_3 para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (Ps). a) cúbica, acima de 120°C ; b) tetragonal, entre 120°C e 0°C ; c) ortorrômbica, entre 0°C e -90°C ; d) romboédrica, abaixo de -90°C (Xu, 1991)

Pós de BaTiO_3 são tradicionalmente sinterizados pela mistura dos reagentes BaCO_3 e TiO_2 e calcinados em altas temperaturas. Uma dificuldade no processamento de cerâmicas de BaTiO_3 reside no fato das propriedades dielétricas serem muito sensíveis à variação no processamento. As propriedades dielétricas exibem forte dependência com pequenas variações na estequiometria química e, também, são muito sensíveis a distorção na rede cristalina. (Lee et al, 2004).

As propriedades do BaTiO_3 podem ser facilmente controladas pela introdução de elementos dopantes dentro da sub-rede catiônica. Por exemplo, substituindo o Ti^{4+} (raio iônico 0,68 Å) por Zr^{4+} (0,79 Å) varia-se significativamente as propriedades estruturais e elétricas do BaTiO_3 (Askeland, 1994). A adição de Zr em cerâmica de BaTiO_3 aumenta a temperatura de transição da fase estrutural ortorrômbica/tetragonal e diminui a temperatura de transição ferro-paraelétrica: “temperatura de Curie” (Dobal et al, 2001). O controle da temperatura de Curie é importante para a confecção de capacitores e define o seu intervalo de utilização (Martel, 1991).

Efeito PTCR

O BaTiO_3 (puro) é considerado um material isolante, com uma banda proibida de aproximadamente 3eV e uma resistividade de ordem de 10^{10} ohm.cm a temperatura ambiente. Resistividade da ordem de 10^3 - 10^5 ohm.cm pode ser obtida à temperatura ambiente para o material no estado semicondutor. Sendo que a substituição parcial de Ba^{2+} ou Ti^{4+} por tri- (M^{3+}) ou penta-valentes (M^{5+}) , respectivamente, resulta numa carga positiva em excesso, satisfazendo a neutralidade elétrica, o Ti^{4+} deve capturar um elétron e^- . Aplicando um campo elétrico sobre o material, os elétrons podem ser excitados para a banda de condução e o material se mostra uma semicondutividade tipo *n*.

Ao aumentar a temperatura deste material, tem-se observado que a resistividade destes materiais semicondutores aumenta bruscamente (efeito PTCR do inglês “Positive Temperature Coefficient of Resistivity”) (CHIANG, Y.-M. e colaboradores), atingindo valores geralmente de 2 a 5 ordens de magnitude superior dependendo dos dopantes e impurezas presente no material (Figura 6).

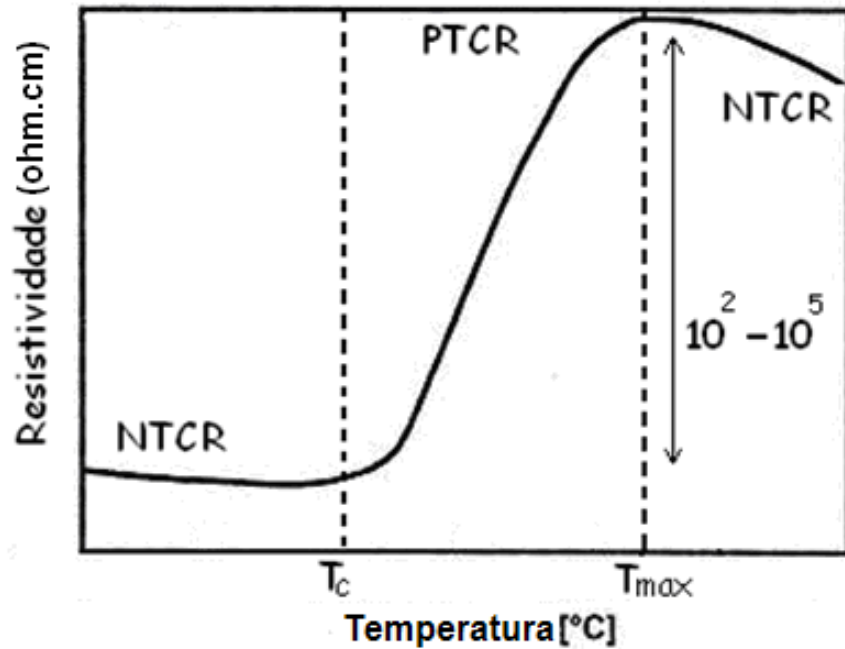


Figura 6 – Características resistividade – temperatura observadas no BaTiO₃ ferroelétrico semicondutor do tipo *n* (W. Heywang, 1964).

As características interessantes deste efeito são: (1) pode se observar em cerâmicas policristalinas e não em monocristalinas; (2) a temperatura na qual ocorre corresponde à temperatura de Curie T_C discutido na seção 4.1, onde o material puro mostra o máximo de permissividade dielétrica (temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrica); (3) as temperaturas abaixo de T_C a microscopia eletrônica (ME) tem neste material semicondutor a existência de regiões características identificadas como domínio ferroelétrico. Assim, conclui-se que os defeitos inerentes aos contornos de grãos nas cerâmicas são importantes para que o material desenvolva o efeito PTCR. Depois de várias análises, foi reconhecido que os contornos de grãos nestes materiais possuem uma semicondutividade do tipo *p*. Portanto, uma interface p-n é formada entre o grão e seu contorno e em consequência, uma barreira de potencial (ϕ) é formada. O primeiro modelo para explicar o efeito PTCR corresponde a Heywang (W. Heywang, 1964) quem propôs que este efeito era devido à barreira Schottky nos contornos de grãos; atualmente têm-se muitas evidências experimentais que sugerem a validade deste modelo. As resistividades de grãos (ρ_g) e de contornos de grãos (ρ_{cg}) combinam-se da forma:

$$\rho_{total} = \rho_g + \rho_{cg} = A \cdot \exp\left(\frac{E}{2kT}\right) + B \cdot \exp\left(\frac{E}{2kT} + \frac{e\phi}{kT}\right) \quad (2)$$

onde A e B são valores constantes, E é a energia de ativação do salto do elétron do nível doador à banda de condução desde o nível doador, k é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta.

A barreira (ϕ) está relacionada com a sua espessura física (d) através da relação:

$$\phi = \frac{e^2 N_d d^2}{2 \epsilon \epsilon_o} \quad (3)$$

onde N_d representa a concentração de estado doadores ionizados, ϵ a permissividade dielétrica dos grãos, ϵ_o a permissividade dielétrica do vácuo e e a carga do elétron. Em outras palavras, ϕ é inversamente proporcional à permissividade. Considerando que acima de $T = T_c$ a permissividade dos grãos ferroelétricos decresce com a temperatura seguindo a lei de Curie-Weiss, seção 4.1, ocorrerá um incremento brusco (exponencial) da resistividade ρ_{CG} acima de T_c , associado ao aumento do fator $\exp\left(\frac{E}{2kT} + \frac{e\phi}{kT}\right)$.

4.3. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para os profissionais e estudantes que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos. De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias:

- a) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e;
- b) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo.

Para auxiliar a análise ou interpretação dos resultados obtidos, o pesquisador dispõe de diversos modelos. Alguns desses modelos baseiam-se em circuitos equivalentes, outros tratam os dados do ponto de vista macroscópico e outros, ainda, procuram correlacionar as propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces.

4.3.1. O conceito da Impedância: Considerações Teóricas e Representação Vetorial

Quando passamos de um circuito DC para um circuito AC, a noção de resistência como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida pois além dos resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. As resistências que esses elementos opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que numa resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto que numa reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância. Para calculá-la, examinemos a tensão em cada um dos componentes em série representados na Figura 7, supondo que a corrente que flui através deles é do tipo $i = I \cos(\omega t)$, onde i é o valor da corrente num instante t qualquer (onde as letras minúsculas representam valores instantâneos de tensão e corrente).



Figura 7 - Corrente i fluindo através de R, L, C em series

As tensões instantâneas v_R , v_L e v_C em R , L e C são dadas respectivamente por

$$v_R = R * i = RI * \cos(\omega t) \quad (4)$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = -\omega LI * \sin(\omega t) = \omega LI * \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (5)$$

$$v_C = \frac{q}{C} = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I * \sin(\omega t) = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I * \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (6)$$

onde $q = \int i dt$. Estas equações (4, 5 e 6) revelam que a tensão v_R está em fase com a corrente e que, em relação à corrente, v_L está adiantada de $\frac{\pi}{2}$ enquanto v_C que está atrasada de $\frac{\pi}{2}$. Os coeficientes RI , ωLI e $\left(\frac{1}{\omega C} \right) I$ têm dimensão de volt e representam as amplitudes das tensões em R , L e C respectivamente. Usando v_R , v_L e v_C para representá-las, resulta $v_R = RI$, $v_L = \omega LI$ e $v_C = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I$. Isto mostra que, para ω constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e corrente máxima em cada elemento. Fazendo $\omega L = X_L$ e $\frac{1}{\omega C} = X_C$, as duas últimas relações podem ser reescritas como $v_L = X_L I$ e $v_C = X_C I$ que são expressões análogas à lei de ohm. Tanto X_C como X_L são dadas em ohms e medem, numa certa frequência, a resistência à corrente alternada aferida pela indutância e pelo capacitor, respectivamente.

Existe uma relação de proporcionalidade entre tensão total máxima atuando nos 3 elementos em serie e a corrente máxima que os atravessa. Isto pode ser calculado através da tensão instantânea total v dada pela soma algébrica $v_R + v_L + v_C$.

Usando as equações:

$$v = RI * \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) I * \sin(\omega t) \quad (7)$$

Na forma trigonométrica, tem-se

$$v = V * \cos(\omega t + \phi) \quad (8)$$

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} \quad (9)$$

$$V = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (10)$$

$$\phi = \arctg \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \arctg \frac{X_L - X_C}{R} \quad (11)$$

Introduzindo a impedância Z, podemos reescrever a Equação 10 como:

$$V = Z * I \quad (12)$$

que é uma expressão idêntica à Lei de Ohm, com a impedância Z desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. Mostrando que existe uma relação de proporcionalidade entre o valor máximo da tensão total e o valor máximo da corrente. A expressão

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (13)$$

fornece a impedância somente para elementos em série.

4.3.1.1. Elementos em Série

A Equação 13 nos mostra que a impedância dos três elementos da Figura 8 pode ser imaginada como a hipotenusa de um triângulo retângulo, cujos lados medem R e $X_L - X_C$ ou como o vetor resultante de dois vetores perpendiculares entre si cujos módulos medem R e $X_L - X_C$, como mostra a Figura 8. O ângulo ϕ nessa figura representa a defasagem entre a tensão total e a corrente máximas.

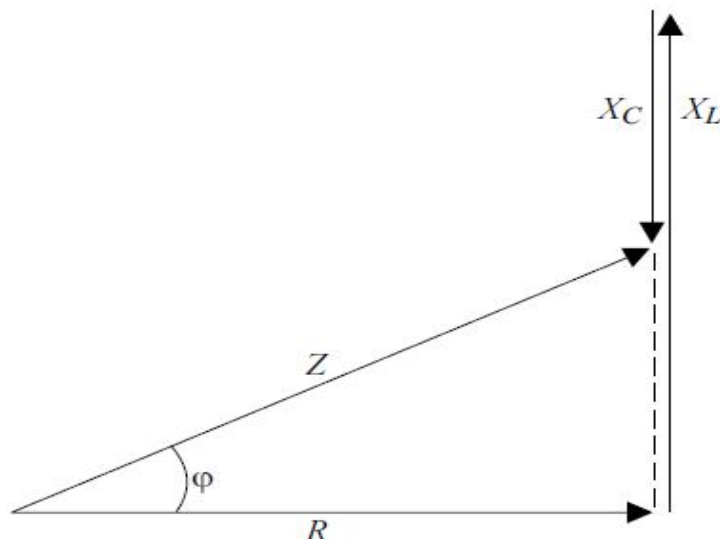


Figura 8 - Representação vetorial da impedância para R, L e C em série (CHINAGLIA, D. L., 2008)

A representação vetorial estende-se também para as amplitudes das tensões, pois da Equação (13), resulta: $V = I\sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{V_R^2 + (V_L - V_C)^2}$.

O diagrama das tensões é, portanto, semelhante ao da Figura 9. Se esse diagrama for posto a girar com velocidade angular ω , as projeções dos vetores de módulo V_R , V_L e V_C e V sobre o eixo horizontal fornecerão os valores instantâneos v_R , v_L e v_C e v dados respectivamente pelas Equações (4), (5), (6) e (8). Nesse diagrama (Figura 9), denominado por alguns autores como diagrama de fasores, o vetor de módulo I representa a corrente através dos três elementos em série. Ele foi desenhado na mesma direção do vetor de módulo V_R porque, segundo a Equação (4), tensão e corrente num resistor estão sempre em fase; a corrente instantânea $i = I \cos(\omega t)$ é dada pela sua projeção sobre o eixo horizontal.

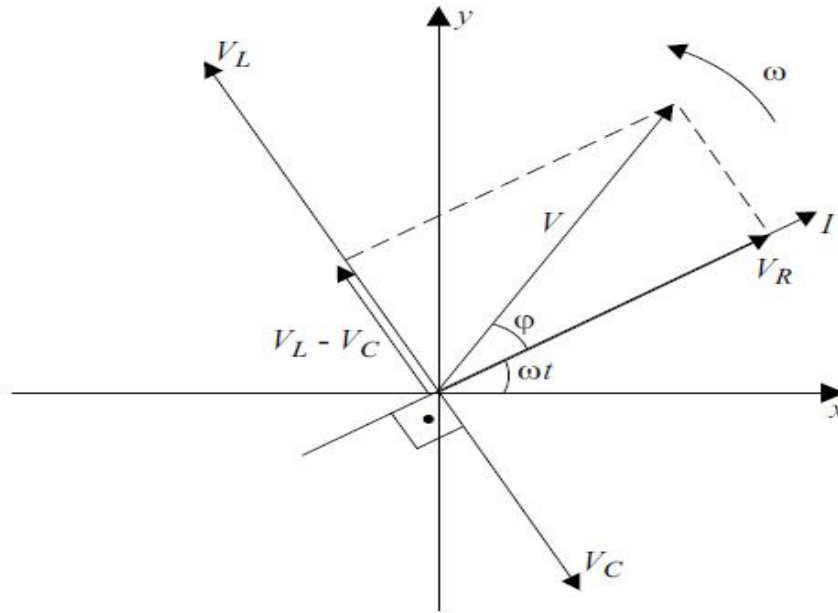


Figura 9 - Diagrama de fasores para R, L e C em séries no caso $V_L > V_C$ (CHINAGLIA, D. L., 2008)

Os vetores representados nas Figuras 8 e 9 não devem ser identificados com os vetores tratados em textos de análise vetorial, uma vez que as grandezas consideradas nessas figuras não têm a mesma natureza das grandezas vetoriais que aparecem em mecânica ou eletromagnetismo. Por essa razão, em vez de utilizar o termo vetor, alguns autores preferem, nestes casos, empregar termos como fasores girantes ou ainda vetores de Fresnel.

4.3.1.2. Elementos em Paralelo

A representação vetorial se presta também para analisar circuitos com elementos em paralelo. Para ilustrar esse fato, consideremos o caso simples de um resistor e um capacitor em paralelo alimentado por uma tensão comum do tipo $v = V * \cos(\omega t)$. As correntes instantâneas i_R e i_C através do resistor e do capacitor são dadas respectivamente por:

$$i_R = \frac{v}{R} = \frac{V}{R} * \cos(\omega t) = I_R \cos(\omega t) \quad (14)$$

$$i_C = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} = -\omega C V * \sin(\omega t) = \frac{V}{X_C} \sin(\omega t) = I_C \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (15)$$

A corrente total instantânea $i = i_R + i_C$ é, portanto, $i = I_R \cos(\omega t) - I_C \sin(\omega t)$

ou $i = I \cos(\omega t + \phi)$

onde

$$I = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} \quad (16)$$

e $\phi = \frac{\arctg I_C}{I_R}$. Disto se conclui que a corrente total pode ser imaginada como o vetor resultante de dois vetores de módulos respectivamente iguais a I_R e I_C e perpendiculares entre si (Fig. 10). Se esses vetores forem postos a girar com velocidade angular ω , as projeções dos vetores de módulos I_R , I_C e I sobre o eixo horizontal fornecerão os valores instantâneos i e i_R , i_C dados respectivamente pelas Equações (14) e (15). O ângulo ϕ entre I_R e I representa a defasagem entre a corrente i e a tensão v , que, de acordo com a Equação (14), está em fase com i_R .

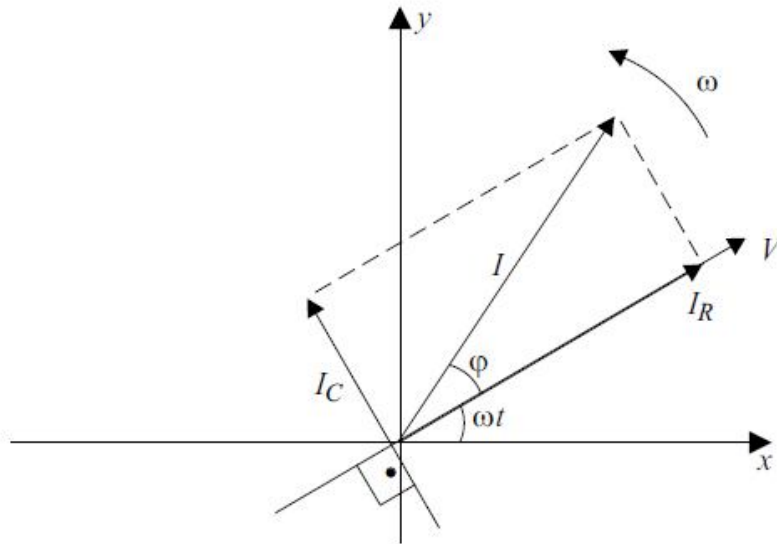


Figura 10 - Diagrama de fasores para R e C em paralelo (CHINAGLIA, D. L., 2008)

Reescrevendo a Equação (16) na forma $I^2 = I_R^2 + I_C^2$ dividindo ambos os membros da equação por V^2 , resulta:

$$\left(\frac{1}{Z}\right)^2 = \left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\frac{1}{X_C}\right)^2 \quad (17)$$

Em vista disso, podemos representar o inverso da impedância, conhecido como admitância Y , como a hipotenusa de um triângulo retângulo, cujos lados medem $\left(\frac{1}{R}\right)$ e $\left(\frac{1}{X_c}\right)$ Siemens (ou ohm^{-1}).

4.3.1.3. Representação por vetores do plano complexo

A representação vetorial de grandezas como aquelas que aparecem nas Figuras 7 a 10 é análoga à representação geométrica de um número complexo no plano complexo. Usando a relação de Euler, $\exp(j\omega t) = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$ onde $j^2 = -1$, podemos substituir as funções cosseno ou seno por funções exponenciais complexas, desde que ao final dos cálculos se tome somente a parte real ou imaginária do resultado, de acordo com a conveniência.

A corrente $i = I^* \cos(\omega t)$, por exemplo, pode ser substituída por $i^* = I \exp(j\omega t)$. Procedendo assim, quantidades tais como $\frac{dq}{dt}$ ou $q = \int i dt$ transformar-se em $\frac{dq^*}{dt} = j\omega I \exp(j\omega t)$ e $q^* = \left(\frac{1}{j\omega}\right) I \exp(j\omega t)$. Desta forma, a tensão aplicada nos três elementos da Figura 7, $v = Ri + L \frac{di}{dt} + \frac{q}{C}$, deve ser substituída pela expressão:

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I \exp(j\omega t) \quad (18)$$

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (19)$$

uma vez que $i^* = I \exp(j\omega t)$. Tomando a parte real de v^* , obtemos a tensão instantânea total v , pois supusemos inicialmente que a corrente é do tipo $i = I^* \cos(\omega t)$. Para isso, devemos desenvolver primeiramente o produto no segundo membro da Equação (18), levando em conta

que $\exp(j\omega t) = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$. Separando a parte real do resultado, podemos mostrar então que

$$\operatorname{Re}(v^*) = v = RI \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) I \sin(\omega t) \quad (20)$$

expressão idêntica aquela obtida na Equação (7). A importância da Equação (20) reside no fato dela mostrar:

- i) que podemos representar as reatâncias indutiva e capacitiva por quantidades complexas e;
- ii) que estas quantidades podem ser adicionadas por uma regra análoga aquela usada para adicionar resistências em serie, quando o indutor e o capacitor estiverem em serie, o que simplifica enormemente os cálculos.

A fase da tensão, que, em relação à corrente, está adiantada de $\frac{\pi}{2}$ no indutor e atrasada de $\frac{\pi}{2}$ no capacitor, é garantida pela presença do operador j . Isto porque um vetor do plano complexo ao ser multiplicado por j gira de $\frac{\pi}{2}$ no sentido anti-horário, e ao ser multiplicado por $-j$, gira de $\frac{\pi}{2}$ no sentido horário mantendo o seu modulo. De fato,

$$v_L^* = j\omega L \dot{i}^* = \omega L I \exp(j\pi/2) = \omega L I \exp j(\omega t + \pi/2) \quad (21)$$

e

$$v_C^* = \frac{1}{j\omega C} i^* = \frac{1}{\omega C} i^* = \frac{1}{\omega C} I \exp(-j\pi/2) \exp(j\omega t) = \frac{1}{\omega C} I \exp j(\omega t - \pi/2) \quad (22)$$

Se, como de costume, quantidades reais forem representadas por vetores paralelos ao eixo x e quantidades imaginárias por vetores paralelos ao eixo y , a impedância complexa seria representada por um vetor de modulo Z idêntico aquele mostrado na Figura 8, e cujo argumento seria igual ao ângulo de fase ϕ . Podemos chegar à mesma conclusão, examinando a Equação (20). O fator entre parêntesis nessa equação é uma quantidade complexa com

dimensão de resistência, que é definido como impedância complexa e representada pela letra Z^* . Assim,

$$Z^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) = R + j(X_L - X_C) = Z \exp j\phi \quad (23)$$

onde

$$Z = |Z^*| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad ; \quad \tan \phi = \frac{X_L - X_C}{R} \quad (24)$$

Os resultados já obtidos anteriormente (Equações 11 e 13). Usando a impedância complexa Z^* , a Equação (19) pode ser reescrita como:

$$v = Z^* i^* = Z \exp j\phi^* I \exp j\omega t = ZI \exp j(\omega t + \phi) \quad (25)$$

A parte real da Equação (25) é $v = ZI \cos(\omega t + \phi) = V \cos(\omega t + \phi)$ como a Equação (8)

Estendendo-se o tratamento desenvolvido acima, pode-se mostrar que a impedância resultante Z^* de um circuito contendo várias impedâncias em série, $Z_1^*, Z_2^*, \dots, Z_n^*$ é dada por

$$Z^* = Z_1^* + Z_2^* + \dots + Z_n^* \quad (26)$$

A formula correspondente para impedâncias em paralelo pode ser determinado, tendo em mente que a tensão em cada uma delas é a mesma. Pela Equação (26), a corrente através da impedância Z_k^* é $\frac{v^*}{Z_k^*}$ e a corrente total i^* é a soma de vários termos semelhantes a esse, ou seja,

$$i^* = v^* \left(\frac{1}{Z_1^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \right) \quad (27)$$

4.4. Espectros de Impedância e Circuitos Equivalentes

O espectro de impedância é obtido construindo-se, num mesmo gráfico, tanto a parte real como a parte imaginária de Z^* em função da frequência. Examinemos o que se deve esperar quando um resistor, ou um capacitor, ou uma associação deles for alimentada por uma tensão do tipo $v = V \cos(\omega t)$ do ponto de vista pratico, podemos desconsiderar o indutor, uma vez que, ao se aplicar a técnica de espectroscopia de impedância, supõe-se que a amostra do material a ser estudado possa ser substituída por um circuito equivalente constituído unicamente por resistores e capacitores.)

4.4.1. Resistor

Se um resistor de resistência R for ligado diretamente à fonte AC, a impedância complexa do circuito, calculada a partir da Equação (23), será $Z^* = R$, de modo que $\text{Re}[Z^*] = R$ e $\text{Im}[Z^*] = 0$. O espectro de impedância é dado, portanto, pelo gráfico representado na Figura 11.

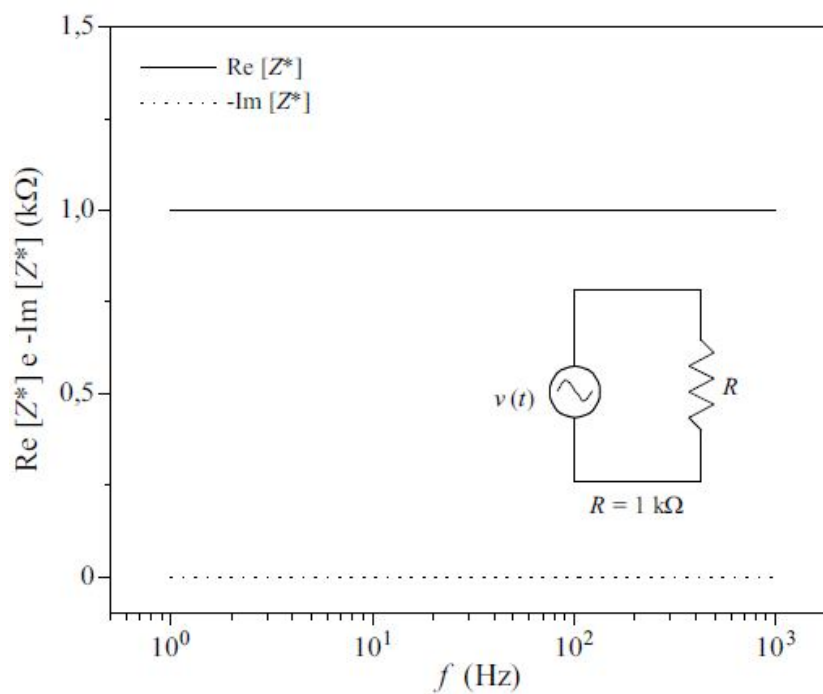


Figura 11 - Espectro de impedância para um resistor ideal (CHINAGLIA, D. L., 2008)

4.4.2. Capacitor

Se, em vez do resistor, ligarmos um capacitor diretamente à fonte AC, a impedância complexa do circuito será $Z^* = -j \frac{1}{\omega C}$, donde se conclui que $\text{Re}[Z^*] = 0$ e $\text{Im}[Z^*] = -j \frac{1}{\omega C}$. A Figura 12 mostra o espectro de impedância para este caso.

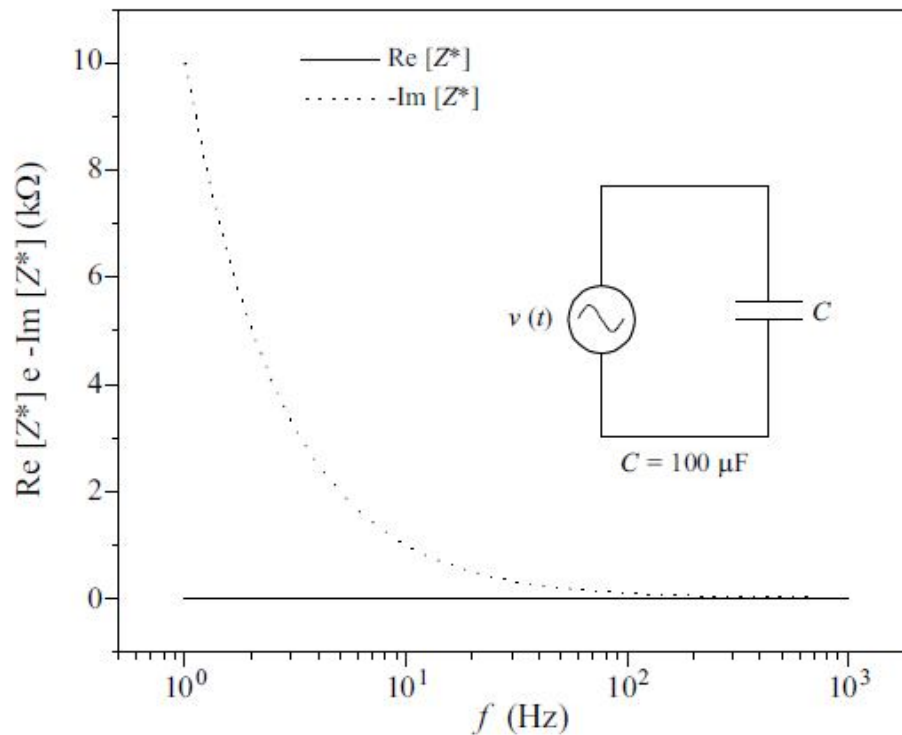


Figura 12 - Espectro de impedância para um capacitor ideal (CHINAGLIA, D. L., 2008)

4.4.3. Resistor e capacitor em serie

A impedância complexa de um circuito contendo apenas um resistor e um capacitor em serie ligado diretamente à fonte AC será, de acordo com a Equação (23), dada por $Z^* = R - j \frac{1}{\omega C}$. As partes reais e imaginaria de Z^* são, portanto $\text{Re}[Z^*] = R$ e $\text{Im}[Z^*] = -j \frac{1}{\omega C}$, e o espectro de impedância terá a forma mostrada na Figura 13.

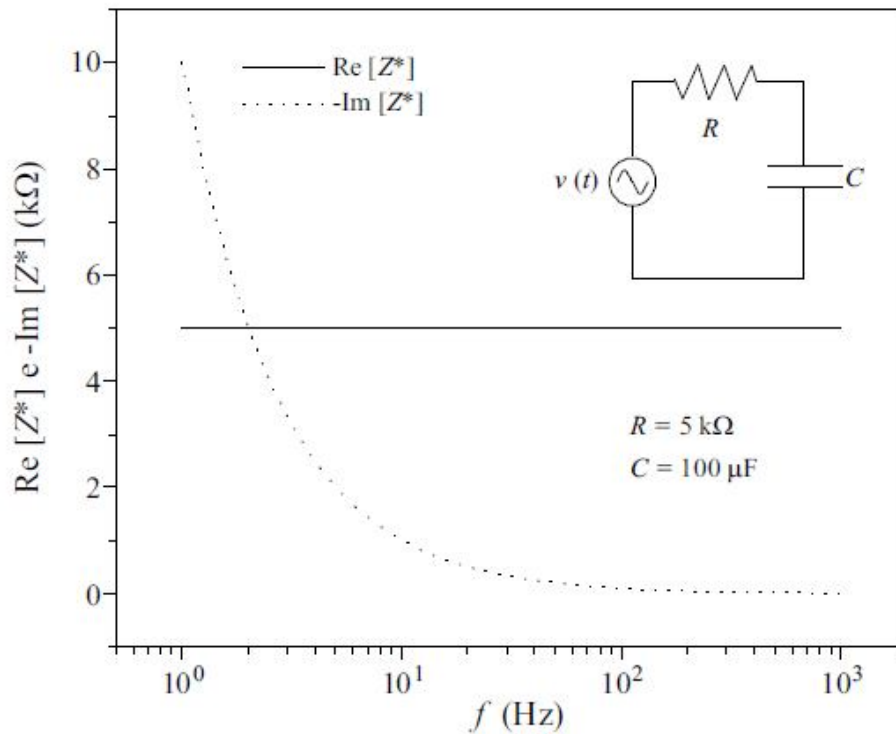


Figura 13 - Espectro de impedância para um resistor e um resistor em série (CHINAGLIA, D. L., 2008)

4.4.4. Resistor e capacitor em paralelo

Se agora ligarmos diretamente à fonte AC uma associação de um resistor com um capacitor em paralelo, a impedância complexa do circuito poderá ser determinada por meio da Equação (27), fazendo $Z_1^* = R$ e $Z_2^* = \frac{1}{j\omega C}$. Assim, $Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}$ ou $Z^* = \frac{R}{(1 + j\omega RC)}$.

Multiplicando numerador e denominador desta fração por $(1 - j\omega RC)$, obtemos

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (28)$$

cujas componentes real e imaginária estão representadas graficamente na Figura 14 (Desta equação conclui-se que

$$Z^* = Z = \frac{R\sqrt{1+\omega RC^2}}{1+(\omega RC)^2} \quad (29)$$

Este resultado é idêntico aquele que obteríamos se tivéssemos usado a Equação (17) para determinar Z .

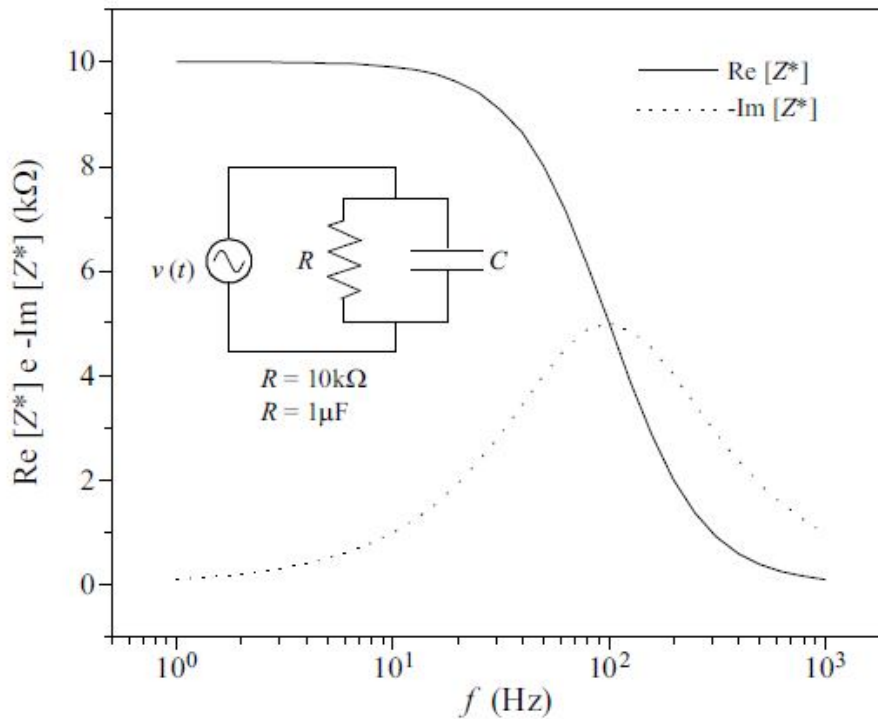


Figura 14 - Espectro de impedância para um resistor e um capacitor em paralelo (CHINAGLIA, D. L., 2008)

4.4.5. Um resistor em série com uma associação de um resistor e um capacitor em paralelo

Suponhamos agora um resistor (R_2) ligado em série com uma associação de outro resistor (R_1) em paralelo com um capacitor. Se esse conjunto for ligado diretamente à fonte AC, não é difícil mostrar, usando o resultado obtido no exemplo anterior e a Equação (26), que a

impedância complexa do circuito será dada por $Z^* = R_2 + \frac{R_1}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R_1^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ cujas

componentes reais e imaginária estão representadas na Figura 15.

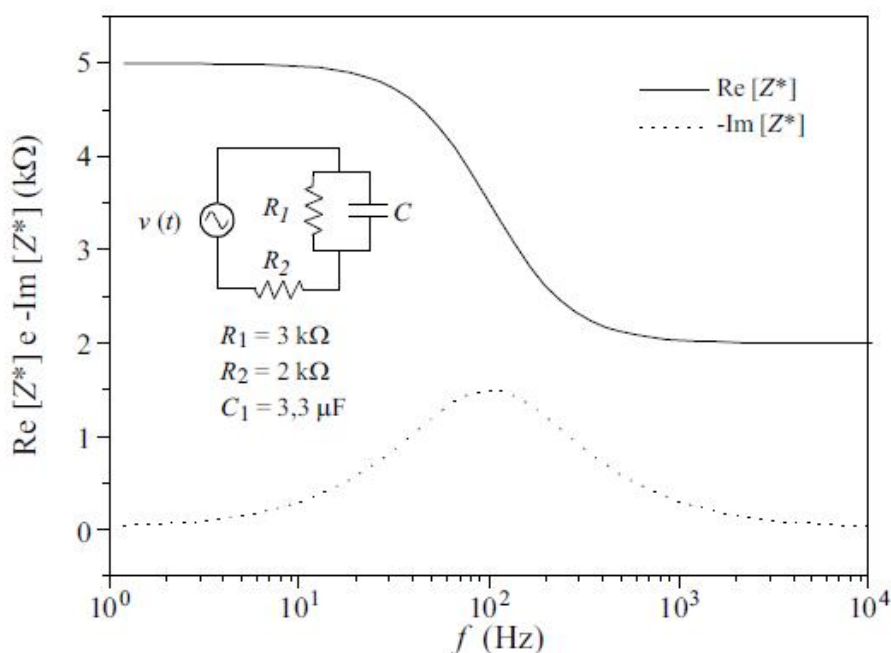


Figura 15 - Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor (CHINAGLIA, D. L., 2008)

4.5. Materiais Cerâmicos: Métodos de Preparação e Sinterização

4.5.1. Métodos de preparação

Atualmente, existem na literatura diversos métodos de síntese que permitem a obtenção de óxidos com elevado grau de pureza. Entre estes, os métodos convencionais (reação no estado sólido) e não convencionais (métodos químicos).

4.5.1.1. Método convencional

Os métodos convencionais, baseados em reações no estado sólido, consistem na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal de interesse na forma de pó com o auxílio de moinhos (moinhos de bolas, atritor, vibratório) com posterior tratamento térmico, geralmente em elevadas temperaturas.

4.5.1.2. Métodos não convencionais

Os métodos de síntese não convencionais estão sendo utilizados com frequência na preparação de óxidos, por apresentarem inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais. Um exemplo é o método Pechini, o qual proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, resultando em pós com elevadas área superficial (PECHINI, 1967).

A principal vantagem dos métodos não convencionais sobre os convencionais é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados em temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas (BERNARDI, 2001). O método Pechini é uma alternativa, o qual se faz uso neste trabalho.

4.5.1.3. O Método Pechini

A técnica desenvolvida por Pechini (PECHINI, 1967), parte do princípio de que certos ácidos fracos, como o ácido cítrico, têm a capacidade de formar ligações estáveis com inúmeros cátions. Por exemplo, alguns sais metálicos podem ser complexados com o ácido cítrico e o resultado é a formação de um citrato metálico.

A adição de etileno glicol permite a formação de um éster e a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Deste modo, obtêm-se uma solução homogênea em que os íons metálicos estão ligados a matriz orgânica. Esta deve ser aquecida com o intuito de remover o excesso de solvente e formar uma resina. Após esta ser calcinada, de modo a remover o material orgânico temos como resultado metais quimicamente misturados e com a estequiometria desejada.

O método Pechini possui a vantagem de fornecer materiais com características bem definidas (pós nanométricos e filmes bastante homogêneos). Possibilitar ainda controle e homogeneidade nas dopagens. Variando-se as condições de síntese. Pode-se também controlar a morfologia do pós produzidos.

4.5.2. Sinterização

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual pós compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um único sólido coerente (Shaw, 1989a)

Quando todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo de sinterização, temos a sinterização no estado sólido.

As variáveis importantes no processo de sinterização são:

- A temperatura de processamento
- O tempo utilizado em cada processo
- O tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico
- A composição do sistema, incluindo aditivos e atmosfera
- O controle de pressão para casos onde é usado prensagem

A principal força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema. Isso pode ser conseguido reduzindo a área superficial e das interfaces do compactado (crescimento de grão), e também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia sólido com sólido (densificação). Assim, da combinação do crescimento de grão e densificação tem-se as variações microestruturais que resultam na sinterização (Figura 16).

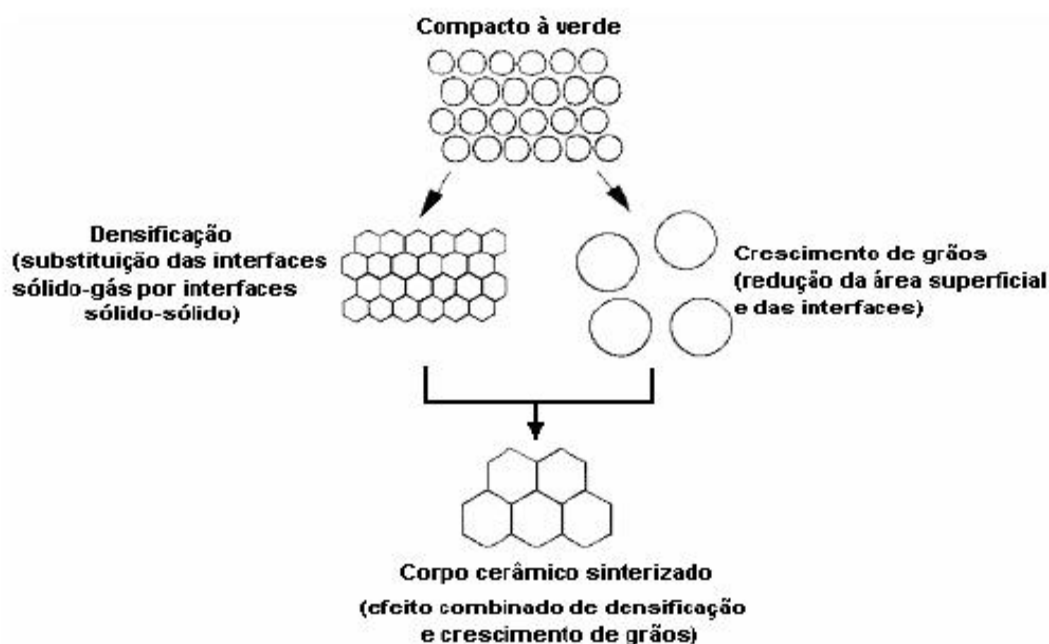


Figura 16 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais. (SHAW, 1989a)

A força motriz para a sinterização (redução da energia livre superficial) atua no nível atômico por meio das diferenças de curvaturas que ocorrem nas superfícies das partículas.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização é, em geral, estudado de modo simplificado e dividido em três estágios:

- O inicial, no qual ocorre a formação dos contornos de grão, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados;
- O intermediário, quando ocorre um grande fechamento de poros e densificação;
- E o estágio final, onde ocorre um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena densificação.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de vacâncias através de pescoço formado entre as partículas. Esse fluxo de vacâncias é diretamente proporcional ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação do pescoço, Figura 17.

Pode-se também representar a força motriz para o movimento dos átomos como resultante de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas as superfícies de diferentes

curvaturas. Esta leva a um fluxo associado a difusão atômica que pode ser escrito como (Shaw, 1989):

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (30)$$

onde $\frac{dP}{dx}$ é o módulo do gradiente de pressão. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para regiões de menor pressão. Essa pressão é inversamente proporcional ao raio de curvatura (que é menor na região de pescoço, onde o raio de curvatura é negativo) Figura 18.

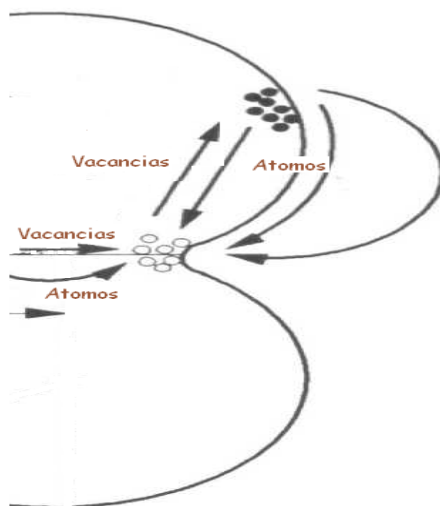


Figura 17 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (SHAW, 1989).

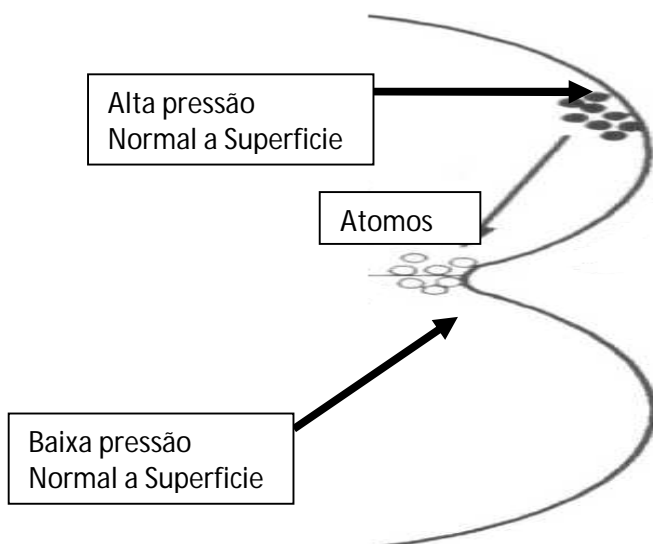


Figura 18 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (Shaw, 1989).

4.6. Modelo *Brick-Layer* para Cerâmicas e Diagrama de Impedância

Os modelos de análise, que utilizam circuitos equivalentes, possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistema. Em cerâmicas é possível associar os blocos de circuitos às contribuições do grão e contorno de grão separadamente. Um modelo muito utilizado em cerâmicas é o *brick-layer* (MacDonald, 1989). O modelo *brick-layer* aproxima a microestrutura destes materiais a um conjunto de grão cúbico separados por contornos planos.

Para um circuito RC em paralelo, Figura 18

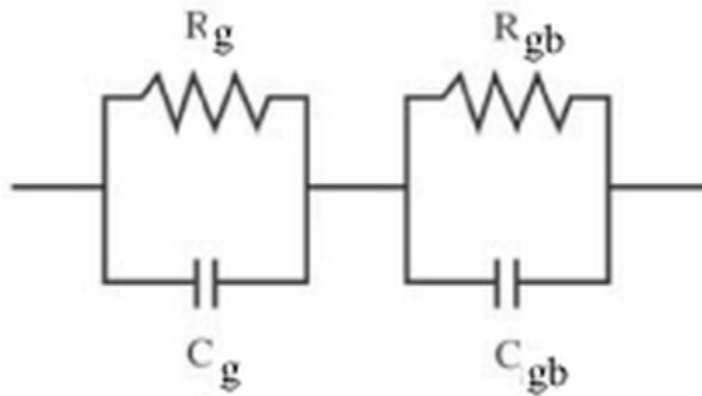


Figura 19 – Circuito equivalente de dois blocos de um resistor (R) e um capacitor (C) em série

Considerando Z^* em função de Z' e Z'' , ou seja, $Z^* = Z'(\omega) + Z''(\omega)$,

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (31)$$

onde

$$Z''(\omega) = -j \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} ; \quad Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{e} \quad \tau = RC \quad (32)$$

Assim, temos

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (33)$$

Tem-se a equação de uma circunferência de raio $R/2$ (Equação 33). Assim, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência ω_o) tem-se

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (34)$$

Da Equação 34 combinada com a Equação 33, temos a relação:

$$\omega_o \tau = 1 \quad (35)$$

onde ω_o é a *freqüência de relaxação*

Na pratica, os materiais cerâmicos apresentam em geral diagramas de impedância com dois semicírculos, um correspondente a resposta dielétrica dos grãos (em geral em frequências mais altas) e outro correspondente a resposta dielétrica dos contornos (em geral em menores frequências) Figura 20.

Este resultado corresponde a considerar a conexão em de dois blocos RC em paralelo, cada um representando as microrregiões envolvidas, sendo que os grãos são teoricamente mais condutivos (menos resistivo) do que os contornos de grãos.

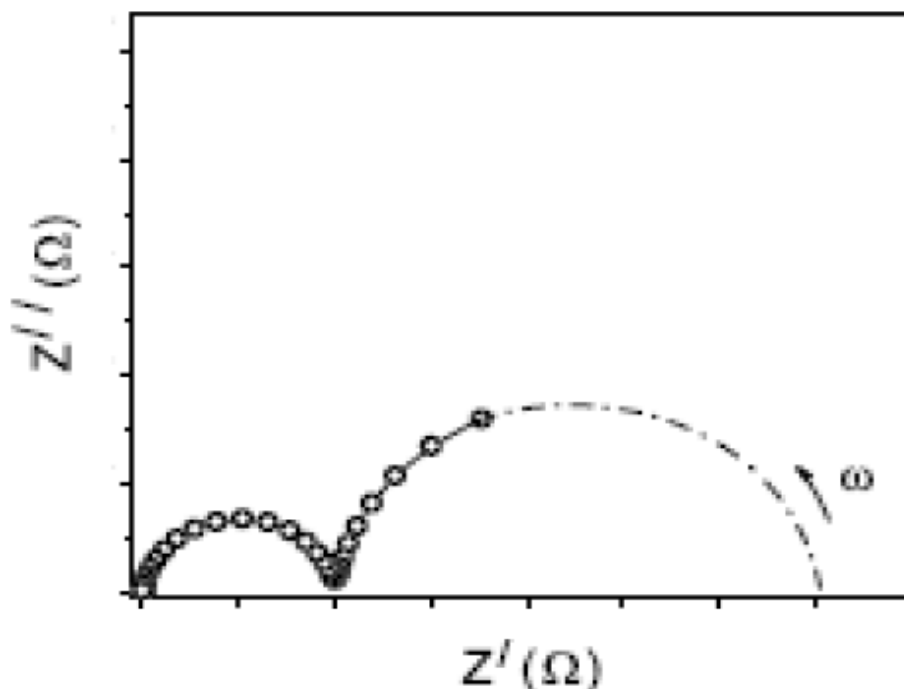


Figura 20 – Diagrama de impedância no plano complexo para sistema caracterizado por dois semicírculos (MacDonald, 1989).

A partir dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais é possível determinar R e C para ambas as contribuições (grãos e contornos). Com essas informações de resistência podemos calcular resistividade ou a condutividade elétrica. Para sistemas termicamente ativados podemos *usar lei Arrhenius*:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (36)$$

Em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e σ_o é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$

Os ajustes feitos nos valores experimentais são normalmente conseguidos através do circuito equivalente do elemento constante de fase. O CPE (*inglês*, Constant Phase Element) é circuito equivalente componente que modela o comportamento de a camada dobro, aquele que é imperfeito capacitor. CPE é uma ferramenta efetiva para análise espectroscopia impedância (*inglês*, Impedance Spectroscopy, IS) (MacDonald).

Pode-se definir CPE admitância como:

$$Y_C = Q_o (i \omega)^n \quad (37)$$

onde Q_o : um valor numérico da admitância quando $\omega = 1$ rad/s e;

n : tem uma variação de 0 a 1, o que define a uniformidade do semiciclo. Quando $n=1$, tem-se um capacitor ideal e quando $n=0$, tem-se um elemento puramente resistiva. Para $n=0,5$, tem-se um semiciclo uniforme.

Os dois parâmetros, Q_o e n , são dependentes da temperatura. A quantidade de n , é geralmente diminuir com o aumento da temperatura.

5. CAPITULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Síntese dos pós de BEZTO pelo método de Pechini

5.1.1. Preparação do citrato

A síntese do citrato de titânio foi baseada na metodologia usada por Bernardi (2001), apresentada no fluxograma da Figura 21. Os compostos utilizados estão listados na Tabela 1. Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa de ácido cítrico. Adicionou-se isopropóxido de titânio à solução. Os reagentes foram submetidos à agitação contínua, até sua total dissolução, resultando em uma solução limpa e estável.

A concentração de TiO_2 nos citratos correspondentes foi determinada utilizando-se a técnica de gravimétrica. Nesta técnica, uma quantidade conhecida em massa de citrato é colocada em um recipiente de platina e levada ao forno a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Três amostras foram avaliadas. As substâncias que restam nos recipientes são determinadas e obtém-se assim a relação entre óxido/citrato. A relação óxido/citrato foi utilizada para a produção de resinas. Difratometria por raios X foi aplicada para comprovar a existência de óxido/citrato.

Os reagentes Acetato de Bário $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$, óxido de Érbio Er_2O_3 e Dinitrato de Zircônio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$) foram adicionados lentamente ao precursor acetato de bário levando em consideração as eletronegatividade, ou seja, foram adicionado os reagentes em ordem de eletronegatividades crescente. Adicionou-se etilenoglicol na proporção 40:60, em relação ao ácido cítrico total da solução. O pH foi mantido em valor entre 3 e 4 para que não ocorresse precipitação (Weber & Bernardi). O controle do pH foi realizado utilizando-se etilenodiamina ou amônia. A solução foi aquecida a temperaturas entre $90\text{ }^\circ\text{C}$ e $100\text{ }^\circ\text{C}$, de modo a eliminar a água.

O material foi tratado termicamente em dois estágios. Inicialmente foi aquecido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, com a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de modo a eliminar o material orgânico. Em seguida, foi calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h com a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via método de Pechini

REAGENTES	FORMULA QUÍMICA	FABRICANTE	PUREZA (%)
Isopropóxido de Titânio	$Ti(OC_3H_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Acido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Synth	99,0
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Mallinckrott	99,9
Acetato de Bário	$Ba(CH_3COO)_2$	Baker Analyzed	99,0
Oxido de Érbio	Er_2O_3	--	99,0
Dinitrato de Zircônio	$ZrO(NO_3)_2 \cdot XH_2O$	--	99,0

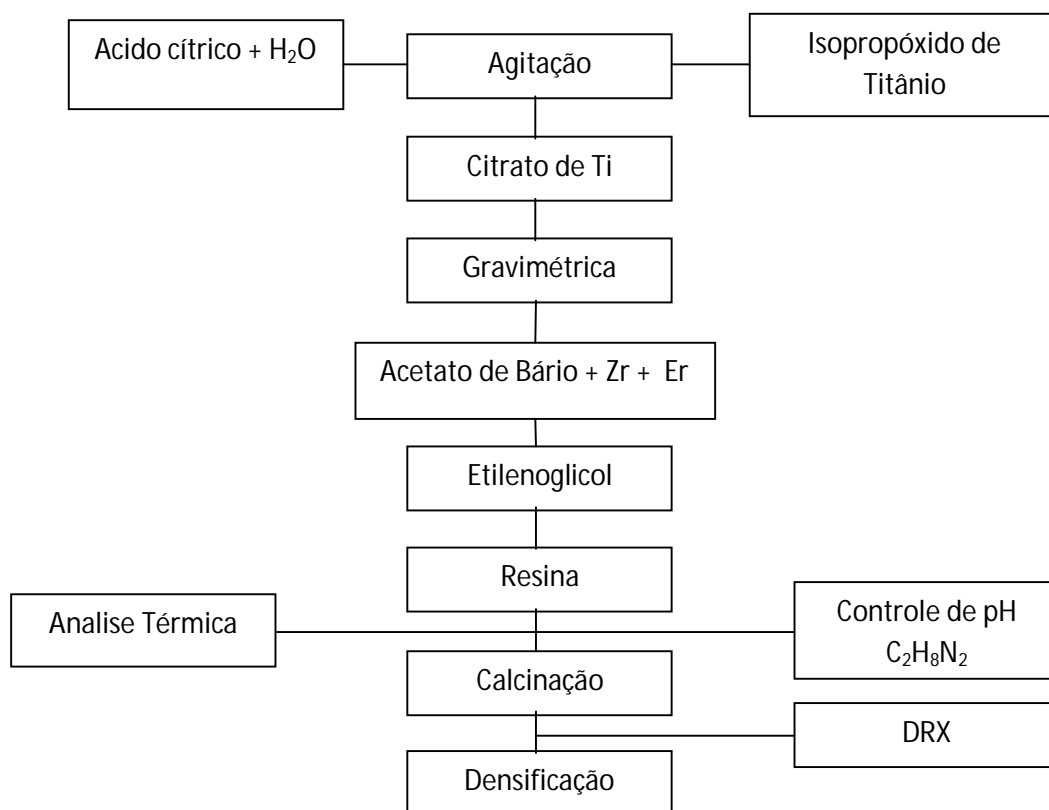


Figura 21 - Fluxograma para obtenção dos pós de BEZTO via método Pechini

5.2. Métodos de caracterização

5.2.1. Análise térmica

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte conforme um programa de variação de temperatura da amostra e da referência inerte padrão em função da temperatura da fonte de calor. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a vales e picos nas curvas de DTA. A análise da variação da massa da amostra durante o processo térmico fornece as curvas da termogravimétrica (TG) (REED, 1995).

As análises térmicas são realizadas para os pós precursores com o intuito de determinar as temperaturas ótimas para calcinação.

5.2.2. Difratometria de Raios X

Para análise da cristalização dos pós calcinados e respectivos parâmetros de rede, empregou-se a técnica de difração de raios X. O difratômetro utilizado foi o Rigaku Rotaflex RU – 200B, com radiação $K\alpha$ do Cu.

O sistema de medidas é composto basicamente de uma fonte monocromática de raios X incidentes na amostra a ser estudada, e um detector para coletar os raios difratados.

Se um feixe de raios X incidir com uma dada frequência sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em determinadas direções e interferência destrutiva em outras.

Considerando-se dois planos paralelos da rede cristalina separados pela distância d , como indicado na Figura 22, determina-se que a diferença de caminhos para raios refletidos por planos adjacentes é $2d \cdot \sin\theta$, onde θ é medido a partir do plano. Verificando-se a ocorrência da interferência construtiva, pode-se escrever que:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (37)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação. Esta relação é conhecida como *lei de Bragg*.

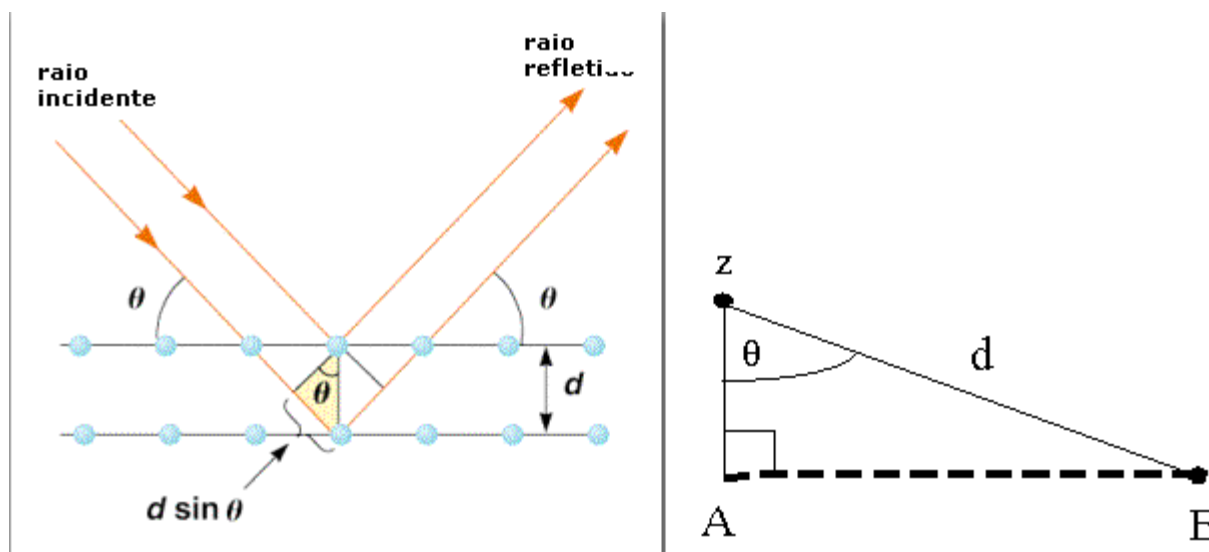


Figura 22 - Desenho esquemático para determinar a diferença de caminho entre dois planos atômicos paralelos, d é a separação entre os planos.

As análises de difratometria de pó foram realizadas efetuando-se uma varredura de 2θ entre 0° e 80° .

5.2.3. Medidas de densidade

Foram fabricadas pastilhas cerâmicas a partir de pós produzidos pelo método do Pechini na temperatura de 400°C durante 2 h (PUF) e calcinada a 700°C por 4 h, empregando-se na mistura razões Ba/Ti de 1, 2 e 4 para todas as condições. As pastilhas foram compactadas em prensa manual, com diâmetro de 6 mm, a uma pressão de aproximadamente 100MPa.

As densidades dos corpos sintetizados foram determinadas utilizando-se a lei de Archimedes. De acordo com Archimedes, o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido por este, quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida. Para matérias porosas, o volume considerado é o volume total do sólido, somando-se ao volume do corpo os volumes de poros abertos e fechados.

Para essas análises, inicialmente, as amostras foram lixadas, limpas em ultra-som e secas em estufas, e então foram medidas as massas secas (M_d). Corpos cerâmicos foram imersos em água destilada a temperatura 100 °C por um período de 2 h em seguida, colocado em água destilada a temperatura ambiente por aproximadamente 24 h. Para determinação das densidades utilizamos uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285) equipada com aparato próprio para medida de densidade. Antes de medir o volume, o excesso de água é retirado da amostra com um papel toalha. As amostras, então, são colocadas sobre a balança e determina-se a massa úmida (M_u). Em seguida, colocou-se a amostra sobre a cesta de metal suspensa e determinou-se a massa suspensa (M_s). Durante todo o processo a temperatura da água foi monitorada para determinação da densidade do líquido. As densidades foram calculadas utilizando a equação:

$$\rho_s = \frac{M_d}{M_u - M_s} \rho_l \quad (38)$$

onde ρ_L é a densidade do líquido, neste caso água na temperatura ambiente e ρ_s é a densidade do corpo cerâmico (Askeland,1994).

5.2.4. Espectroscopia de impedância

O sistema utilizado para as medidas de impedância consiste basicamente de uma porta-amostras acoplado a um forno. Este porta-amostras é ligada ao analisador de impedância Solartron 1260, que envia os dados a um microcomputador. Durante o experimento aplica-se uma tensão alternada, tendo como resposta uma corrente que considera o ângulo de fase entre a corrente e a tensão.

Para a realização das medidas, as pastilhas cerâmicas foram polidas com lixa d'água 6000 e limpas em ultra-som, imersas em banho de acetona. Após secas em estufas a 100 °C, as amostras receberam eletrodos. A Figura 23 mostra o esquema utilizado para as medidas de impedância.

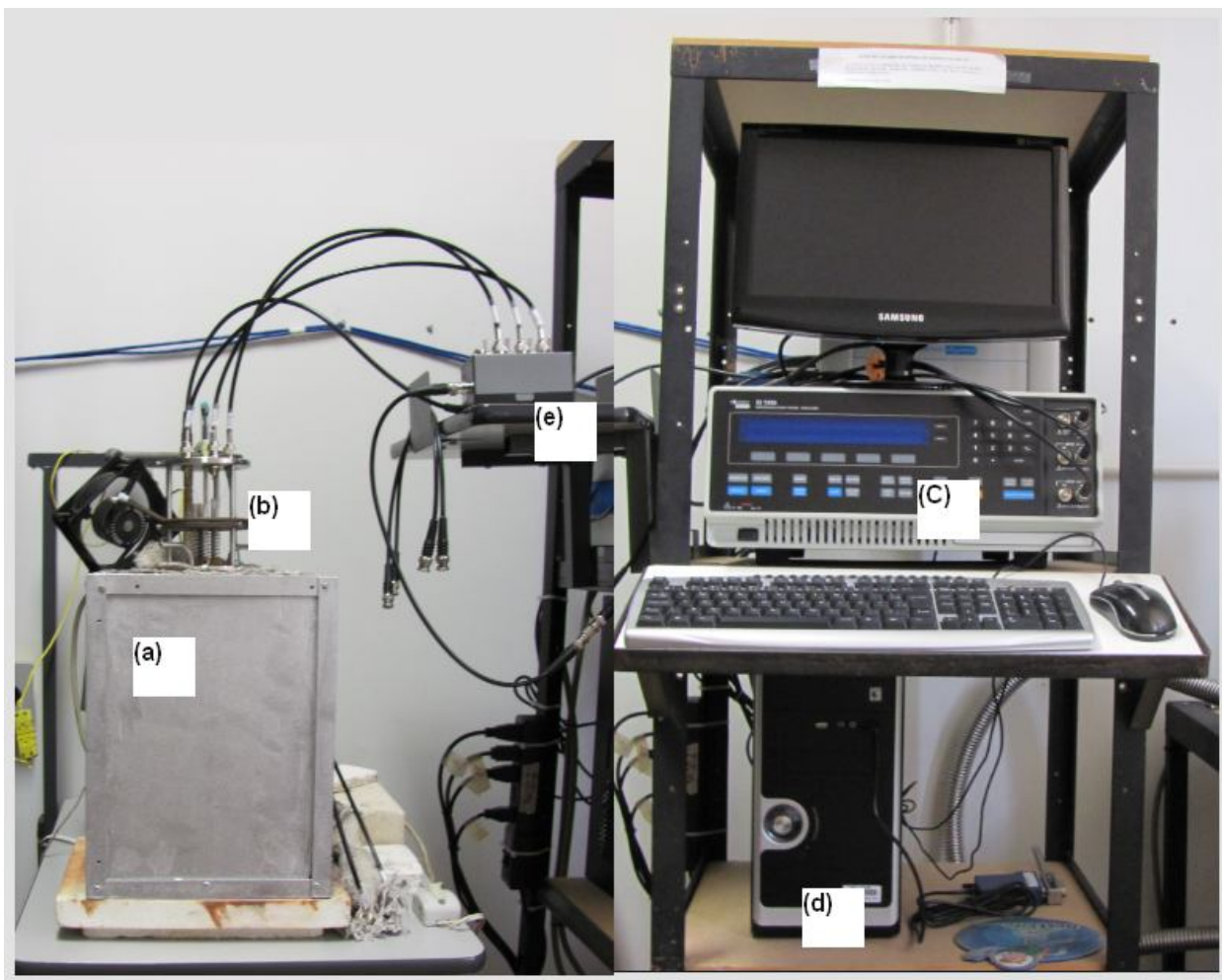


Figura 23 – Equipamentos utilizados para a realização das medidas de impedância: (a) Forno (b) Eletrodos (c) Solatron 1260 (d) Microcomputador (e) Cabos que fazem a interface entre Solatron 1260 e os eletrodos.

6. CAPITULO 3.0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Obtenção das Cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$

6.1.1. Síntese, Densidade e Difração de Raios X

Partindo com a síntese do material, na Figura 21 foi mostrado o esquema de preparação dos pós precursores de BZTO dopado com Er^{3+} segundo o método do Pechini. Estas pós foram calcinados à temperatura de 700 °C durante 4 h. Após a calcinação, foi efetuada uma análise de fases por meio de difratometria de raios X. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 24 e revelam fase cristalina de BaTiO_3 , com simetria cúbica (JCPDS 75-0216).

Tabela 2 – Densidades aparente e relativa das amostras de BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.

AMOSTRAS	ρ_{AP} (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)
BEZTO1	5,71	94
BEZTO2	5,95	99
BEZTO4	5.83	97

Todos os pós foram igualmente pastilhados e sinterizados à temperatura de 1350 °C durante 3 h. As densidades relativas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes e são apresentadas na tabela 2. As densidades apresentaram densidades entre 5,7 g/cm³ e 5.9 g/cm³, o que corresponde os valores da densidade relativa entre 94 % e 99 % da densidade teórica de BaTiO_3 puro (6,02g/cm³).

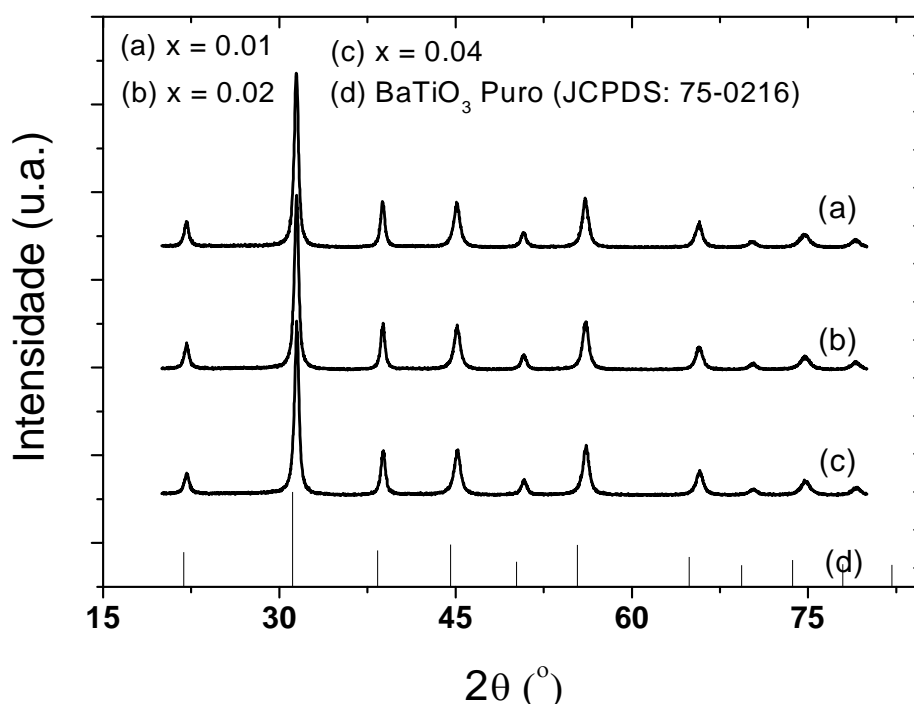


Figura 24 – Difratoograma correspondente ao pó de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ calcinado a 700 °C por 4h dopado com varias porcentagens de Er

A Figura 25 apresenta os difratogramas para as cerâmicas de BETZO sinterizadas à 1350 °C por 3 h. Os pós foram calcinados à mesma temperatura e tempo: 700 °C por 4 h. Para a composição de $x = 0,01$ de Er^{3+} , foi observada uma fase única com uma estrutura tetragonal sem picos adicionais. Para as composições com $x = 0,02$ e $0,04$ de Er^{3+} , foi identificada uma fase intermediária pirocloro $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Portanto, pode-se concluir que quando a razão $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$, as propriedades elétricas mudem ligeiramente do semiconductor para isolante e com aumento da concentração de Er a partir de 2 at.% uma segunda fase intermediarias são observadas, indicando que excesso Er_2O_3 alem de limite de solubilidade para sitio de Ba substitui TiO_2 no na matrix de BaTiO_3 , resultando no defeito de Er'_{Ti} junto com uma vacância de oxigênio V''_{O} . É possível, portanto, concluir que o TiO_2 reagiu com Er_2O_3 que sobrou para formar $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Buscaglia, M. T. e colaboradores & Hwang, J. H. e colaborador).

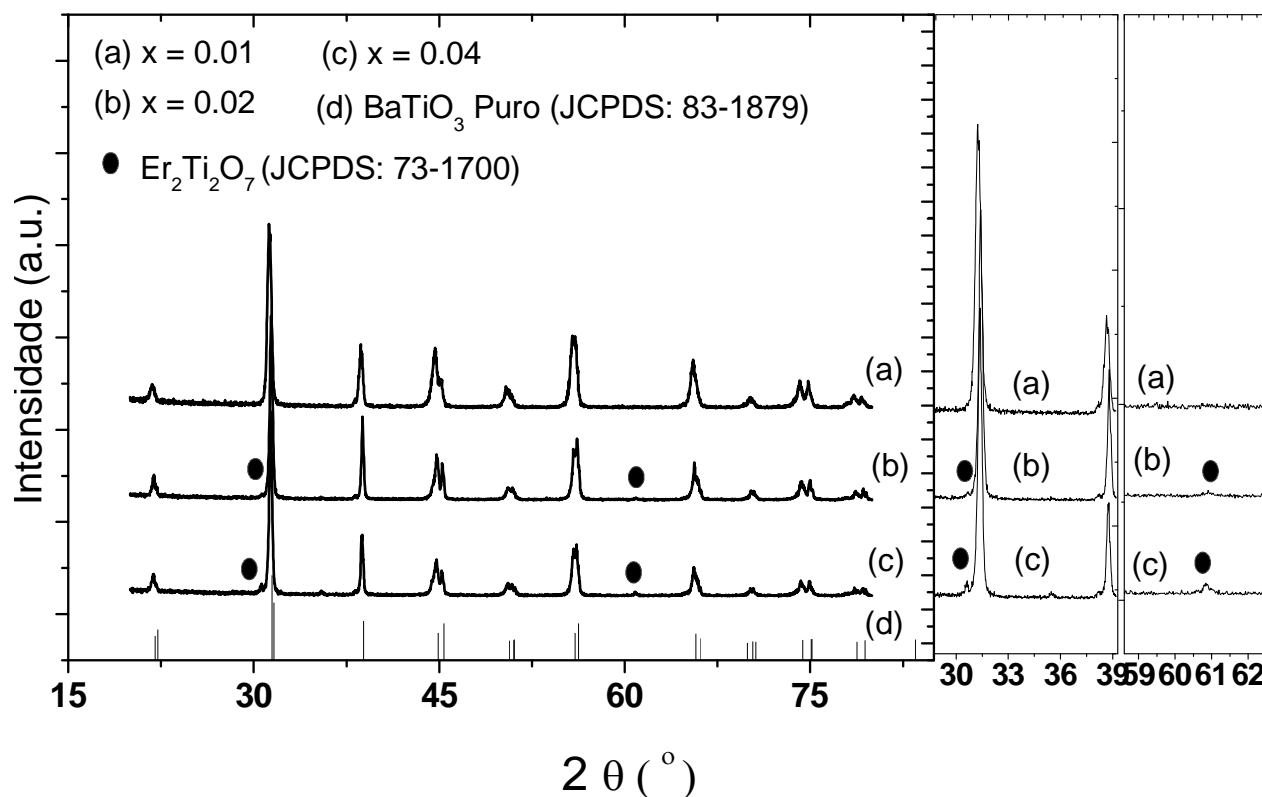


Figura 25 - Difratoograma correspondente ao pó de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ sinterizado a 1350°C por 3 h com picos adicionais observados devidos $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ quando $x = 0,02$ e $0,04$.

6.2. Influencia do Er^{3+} nas características elétricas do sistema $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$: Efeito PTCR

A Figura 26 mostra a dependência térmica da permissividade dielétrica (ϵ) das cerâmicas, segundo medidas realizadas à frequência de 500 kHz. Como é característico de materiais ferroelétricos, observa-se um máximo desta propriedade à temperatura conhecida como temperatura de Curie (T_c). Como foi assinalada na revisão bibliográfica, esta temperatura está associada à ocorrência de uma transição de fases de tetragonal abaixo de T_c (região ferroelétrica) a cúbica acima de T_c (região paraelétrica) (Brzozowski, E. e colaboradores). Para fins de comparação, os valores da permissividade dielétrica destas cerâmicas a temperatura

ambiente e de T_c são apresentados na tabela 3. A permissividade dielétrica exibe altos valores, o que é típico de materiais ferroelétricos. Além do mais, a magnitude desta propriedade diminui conforme aumenta a concentração de Er^{3+} . Para entender este resultado, convém analisar primeiramente o comportamento da temperatura de Curie, que é uma propriedade intrínseca de todo material ferroelétrico. Observe que T_c resulta ter um valor de aproximadamente 125 °C que se mantém basicamente constante, independentemente da concentração de Er^{3+} nestas cerâmicas. Este resultado é um indicativo de que acima de $x = 0,01$, o excesso de dopante (Er^{3+}) não mais se incorpora na estrutura perovskita destes materiais.

Tabela 3 – Permissividade dielétrica e Resistividade na temperatura ambiente (30 °C) para BEZT01, BEZT02 e BEZT04 respectivamente

AMOSTRAS	ϵ_{TA}	ρ_{TA} (ohm.cm)	T_c (°C)
BEZT01	1939,9	8,6E5	125
BEZT02	1064,4	1,65E6	125
BEZT04	664,9	1.44E7	125

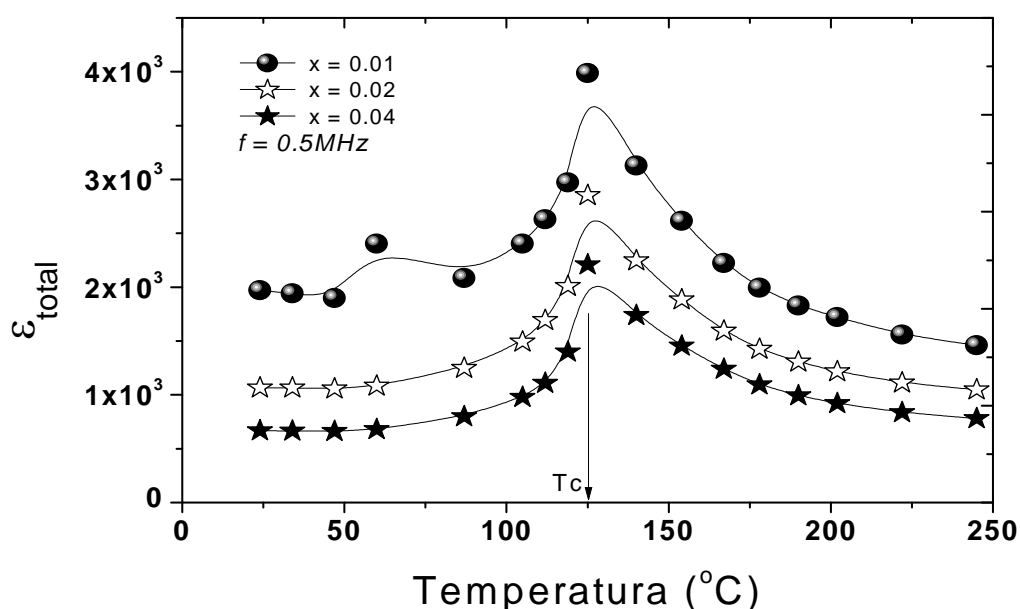


Figura 26 - Permissividades dielétricas em função da frequência.

A observação acima é consistente com o resultado de difração de raios X correspondente, por exemplo, às cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$ com $x = 0,02$ e $0,04$, ao mostrar a aparição de uma fase secundária identificada como $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (E2T2) na Figura 25. Em todo caso, a não variação de T_c com x sugere que o limite de solubilidade (x_L) do Er^{3+} na estrutura destes materiais deve ser $x_L \leq 0,01$. A presença da segunda fase é responsável pela diminuição da permissividade destas cerâmicas ao aumentar a concentração de Er^{3+} (Figura 26 e tabela 3). Para misturas homogêneas de fases, uma fórmula aplicável para estimar de forma aproximada a permissividade dielétrica total é a conhecida fórmula de misturas logarítmicas de Lichtnecker [Zarki, T., e colaboradores]:

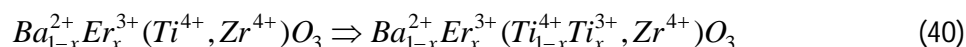
$$\log \varepsilon_{\text{mat}}^{\text{exp}} = v_1 \log \varepsilon_1^{\text{teo}} + v_2 \log \varepsilon_2^{\text{teo}} \quad (39)$$

onde as permissividades à direita da igualdade são microscópicas (valores teóricos), enquanto aquela à esquerda é a macroscópica (valor experimental) medida para a mistura de fases (ou material resultante), e $v_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}$ representa a fração volumétrica de cada fase, de forma tal

que $v_1 + v_2 \equiv 1$. De forma qualitativa, admitindo que $\varepsilon_1^{\text{teo}} = 1000$ para a matriz ferroelétrica de $(\text{Ba},\text{Er})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ e $\varepsilon_2^{\text{teo}} = 20$ para a fase não ferroelétrica de E2T2, por exemplo, deduz-se que um aumento da fase não ferroelétrica: $v_2' = v_2 + \Delta v_2$ (no extremo: $v_2 \rightarrow 1$), e portanto $v_1' = v_1 - \Delta v_1$ (no extremo $v_1 \rightarrow 0$) levaria, efetivamente, a uma redução da permissividade dielétrica total a ser medida para a mistura das fases. Assim concluindo, enquanto espera-se que a fase secundária de E2T2 (composto não ferroelétrico) não afete em nada o valor da temperatura de Curie destas cerâmicas, o mesmo não acontece com a permissividade dielétrica total que mostraria uma tendência a diminuir.

Por outra parte, a Figura 27 mostra a dependência térmica da resistividade (ρ_{DC}) destas cerâmicas, segundo medidas realizadas em modo contínuo (ou seja, medidas DC). Como é sabido, o BaTiO_3 e demais compostos a base dele, o $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ incluído, são materiais isolantes, com resistividades que atingem normalmente valores acima de 10^{10} ohm.cm [Eduardo A., e colaboradores]. Diferentemente deste fato, os materiais aqui preparados mostram certa condutividade (resistividades relativamente baixas) mesmo a temperatura ambiente. De fato, como também apresentado na revisão bibliográfica, o aspecto geral das curvas de resistividade *versus* temperatura reproduz muito bem as características esperadas para materiais de BaTiO_3 convenientemente dopados com cátions trivalentes (no sítio do Ba^{2+})

ou pentavalentes (no sítio do Ti^{4+}), resultando em materiais semicondutores do tipo n que normalmente apresentam o efeito PTCR. Este é então o caso do Er^{3+} quando introduzido no sistema $Ba(Ti,Zr)O_3$ para substituir o Ba^{2+} . Esta substituição implicaria um excesso de carga positiva que, para a condição natural de neutralidade elétrica ser satisfeita, é compensado pela redução parcial do Ti^{4+} para Ti^{3+} segundo a fórmula estequiométrica:



onde o Ti^{3+} (cátion reduzido, trivalente) é um defeito que consiste do Ti^{4+} (cátion original, tetravalente) atraindo um elétron: $Ti^{3+} = (Ti^{4+} e')$ (Antonelli, E., e colaboradores). Por se tratar de um elétron fracamente ligado ao cátion, o seu fácil deslocamento nestes materiais é responsável pela semicondutividade neles observada. Realizando uma comparação dos espectros térmicos da resistividade (Figura 27) com aqueles da permissividade dielétrica (Figura 26), conclui-se que o efeito PTCR nestas cerâmicas começa exatamente à temperatura de Curie (T_c), como classicamente esperado (Ronaldo S. da Silva e colaboradores).

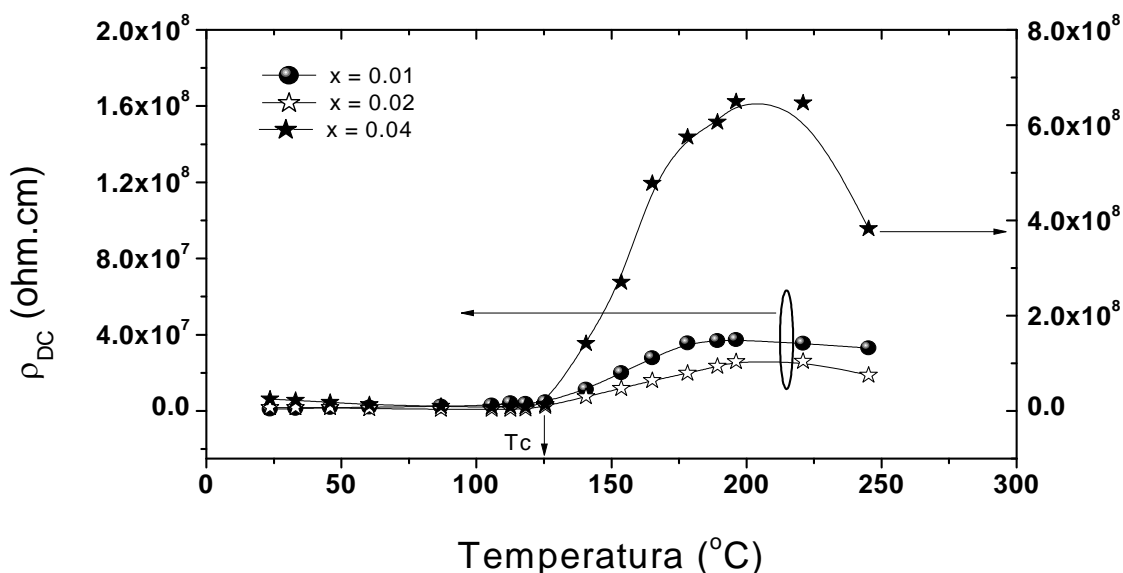
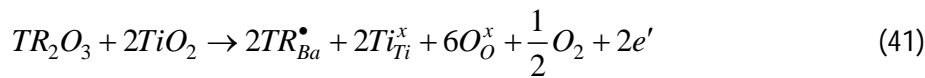
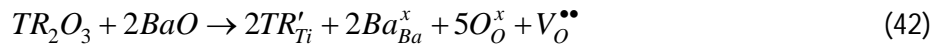


Figura 27 – Resistividade em função da temperatura para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.

Neste momento, no entanto, e pelas razões dadas abaixo, cabe realizar a seguinte pergunta: será que todo o Er^{3+} introduzido no sistema segundo a fórmula nominal (Equação 40) dada acima só se incorpora realmente nos sítios do Ba^{2+} ? Isto porque é conhecido da literatura que o Er^{3+} está entre as terras raras (TR^{3+}) que têm o chamado caráter anfotérico quando introduzido em materiais a base de BaTiO_3 , como resultado dos seus raios iônicos (RI) serem intermediários entre os sítios do Ba^{2+} e do Ti^{4+} , por exemplo. No caso do Er^{3+} , tem-se que: RI (Er^{3+}) = 1.00 Å, enquanto que RI (Ba^{2+}) = 1.61 Å e RI (Ti^{4+}) = 0.605 Å (Ronaldo S. da Silva e colaboradores). Em termos probabilísticos, este fato faz com que o Er^{3+} e outros cátions com características similares apresentem uma tendência única de entrar em ambos os sítios da estrutura perovskita, dependendo apenas da concentração do dopante e do limite de solubilidade imposto por cada sítio. Em se tratando do BaTiO_3 puro, as seguintes reações têm sido propostas e verificadas na literatura (notação de Kröger-Vink) (Antonelli, E., e colaboradores):



(incorporação nos sítios do Ba^{2+})



(incorporação nos sítios do Ti^{4+})

onde $V_\text{O}^{\bullet\bullet}$ se refere aos defeitos de vacâncias de oxigênio criados durante a substituição.

A primeira reação, da que resultam elétrons doados, é a que leva à semicondutividade do tipo *n* para o material e, por conseguinte, ao efeito PTCR. Já a segunda reação faz com que o material mantenha as suas características isolantes. Num estudo das propriedades do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{TiO}_3$, os autores obtiveram valores de resistividade a temperatura ambiente da ordem de 10^{10} ohm.cm para $x = 0$, chegando a apenas 100 ohm.cm para $x \approx 0.002$. Para $x > 0.002$, a resistividade mostrou uma contínua tendência de recuperar os valores característicos do material isolante, o que foi atribuído ao caráter anfotérico do Er^{3+} , o qual passa a incorporar-se nos sítios do Ti^{4+} , apesar do sistema ter sido nominalmente preparado para o dopante substituir ao Ba^{2+} (BUSCAGLIA, M. T., e colabores). O valor de $x \approx 0.002$ (bem abaixo de $x = 0,01$) estaria neste caso associado ao limite de solubilidade do Er^{3+} nos sítios do Ba^{2+} . No caso das cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$ aqui preparadas, onde RI (Zr^{4+}) = 0.72 Å (Antonelli, E., e

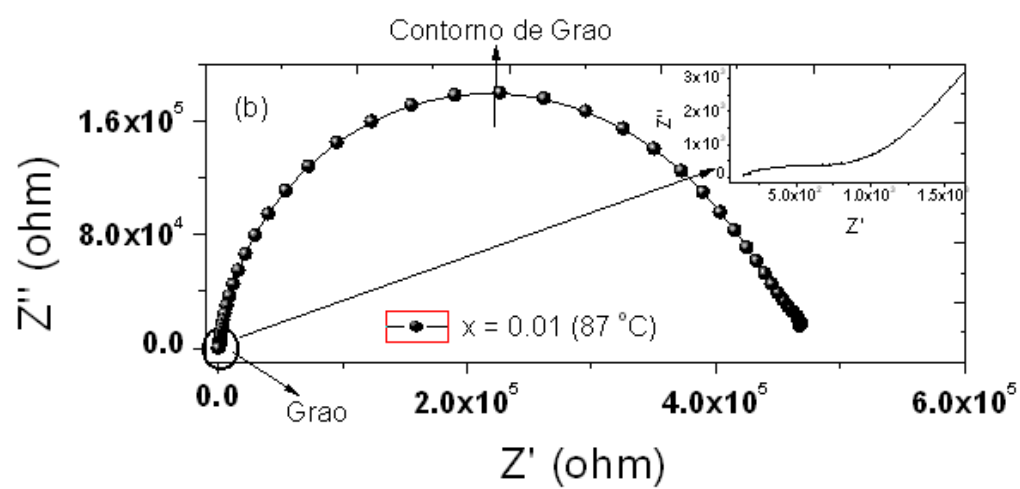
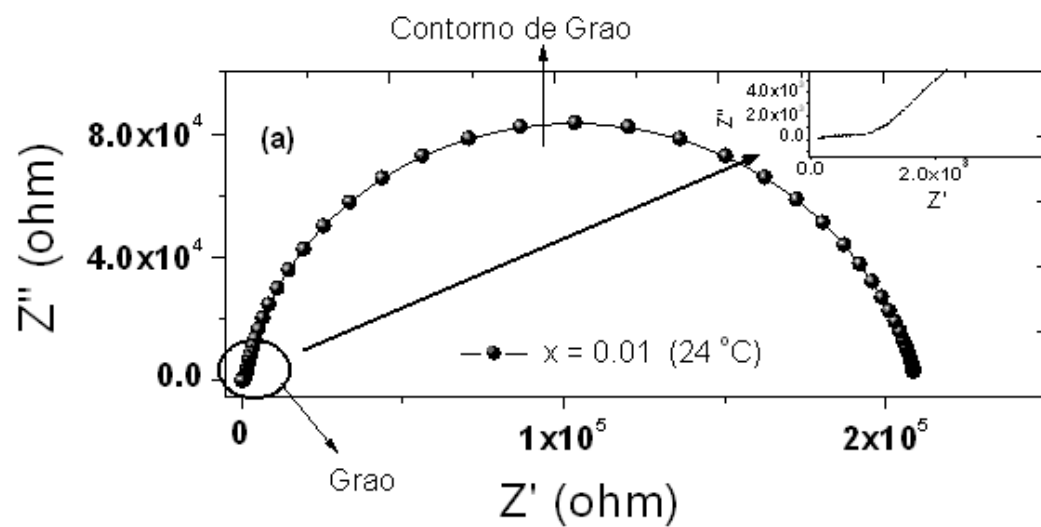
colaboradores), os valores de resistividade a temperatura ambiente resultam ser da ordem de 10^6 ohm.cm. Isto nos leva a sugerir que, em todo momento, as concentrações de Er^{3+} usadas neste trabalho ($0.01 \leq x \leq 0.04$) são suficientes para se ter incorporação do dopante nos sítios $(\text{Ti,Zr})^{4+}$ além da incorporação nos sítios do Ba^{2+} na quantidade imposta pelo limite de solubilidade nestes sítios ($x_L^{\text{Ba}^{2+}}$), certamente bem abaixo de 0,01.

Como anunciado na introdução, um dos objetivos desta pesquisa é tentar entender a ocorrência deste efeito PTCR em nível microestrutural. Para isso, resolveu-se realizar neste trabalho um estudo das propriedades dielétricas destes materiais em termos de espectroscopia de impedância. Isto porque esta técnica tem a potencialidade de discriminar entre respostas dielétricas dos grãos e os contornos de grãos em materiais cerâmicos. Os resultados derivados da aplicação desta técnica são relatados a seguir.

6.3. Respostas dielétricas dos grãos e os contornos de grãos nas cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$.

A Figura 28 (a-e) mostra, em termos de planos complexos, os espectros de impedância medidos para a amostra com $x = 0,01$ a várias temperaturas, na faixa de frequências de 0,1 Hz até 2 MHz. Observa-se a ocorrência de dois semicírculos, cada um podendo ser simulado pela combinação de um capacitor e um resistor conectados em paralelo. Assim, em termos de circuito equivalente, cada espectro de impedância da Figura 28 (a-e) responde à disposição de dois blocos RC em paralelo, ambos conectados em série, como mostrado na Figura 19. Como relatado na revisão bibliográfica, este circuito representa o modelo *brick-layer* aplicável a materiais cerâmicos, como consequência de que os grãos e os contornos de grãos nestes materiais apresentam normalmente características dielétricas intrínsecas diferentes, incluindo as frequências de relaxação $\omega_{oi} = (R_i C_i)^{-1}$ (relação teórica). Tomando como referência a Equação 28 correspondente a um bloco RC em paralelo, segundo foi apresentado na revisão bibliográfica, a impedância total para este novo caso dos dois blocos paralelos conectados em série obedece à expressão:

$$Z^*(\omega) = \left[\frac{R_1}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2} - j \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2} \right] + \left[\frac{R_2}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2} - j \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2} \right] \quad (43)$$



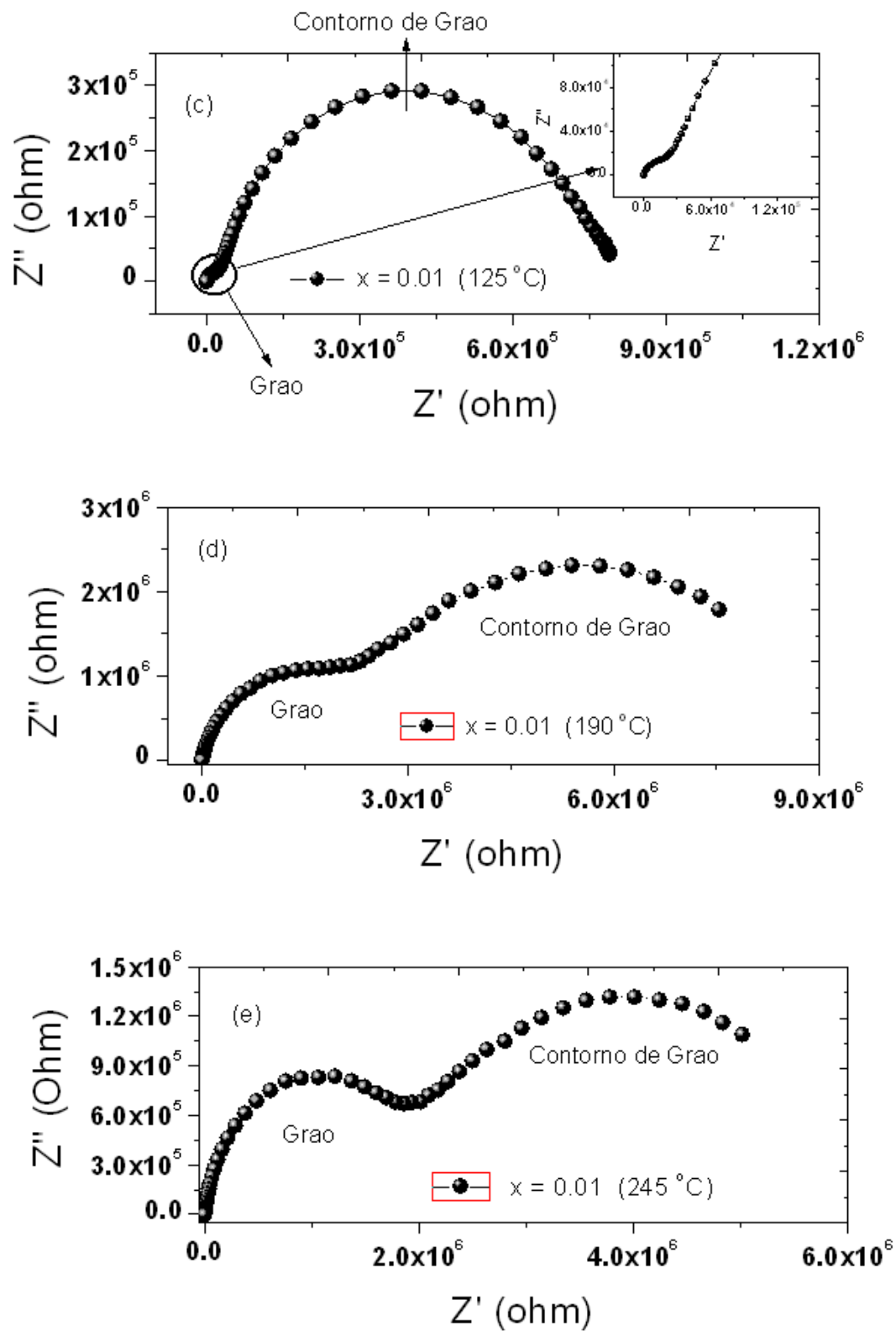


Figura 28 - Diagramas de impedância no plano complexo das amostras BEZTO1 a temperatura de (a) 24 °C, (b) 87 °C, (c) 125 °C, (d) 190 °C e (e) 245 °C

O ajuste dos espectros foi realizado satisfatoriamente usando o programa profissional *Zview*, o objetivo sendo o de estimar os valores de R_i e C_i envolvidos. Em particular, segundo se deduz da Equação 28, o diâmetro de cada semicírculo é equivalente à resistência R_i envolvida. A identificação da resposta dielétrica de grãos e contornos de grão foi realizada seguindo o critério de magnitude das capacitâncias, como bem estabelecido na espectroscopia de impedância [MacDonald]. Neste sentido, os semicírculos foram identificados como correspondentes aos grãos em altas frequências (semicírculos à esquerda), com valores de capacitâncias da ordem de 10^{-10} F, que são típicos de processos dielétricos volumétricos em materiais ferroelétricos, e aos contornos de grãos em baixas frequências (semicírculos à direita), com valores de capacitâncias da ordem de 10^{-8} F, que são típicos de processos dielétricos intergranulares (interfaces grão-grão).

A Figura 29 mostra os espectros de impedância (convertida na realidade a resistividade para fins de comparação) das três amostras para as medidas realizadas à temperatura de 245 °C. Observa-se uma variação dos diâmetros dos semicírculos de grãos, por um lado, e de contornos de grãos, por outro lado, com a concentração de Er^{3+} no sistema. A Figura 30 mostra a dependência das resistividades de grãos e contornos de grãos com a composição, para as medidas realizadas a temperatura ambiente. Em concreto, tanto para os grãos quanto para os contornos de grãos, a resistividade varia apenas ligeiramente entre as amostras com $x = 0.01$ e 0.02 , enquanto experimenta um aumento apreciável na amostra com $x = 0.04$. Este resultado deve seguramente envolver também a influência da segunda fase identificada como E2T2 nas amostras cerâmicas aqui sintetizadas, sendo esta fase de natureza isolante. Em particular, observa-se que os grãos são mais condutivos (menor resistividade) do que os contornos de grãos por pelo menos três ordens de magnitude $\rho_G \sim 10^3$ ohm.cm e $\rho_{CG} \sim 10^6$ - 10^7 ohm.cm. Em outras palavras, os contornos de grãos são as microrregiões que mais contribuem para a resistividade total destes materiais. Este resultado, típico de materiais cerâmicos, justifica teoricamente a aplicação do modelo *brick-layer* reduzido ao modelo de blocos conectados em série quando as interfaces intergranulares são muito mais resistivas do que o volume do material representado pelos grãos [MacDonald].

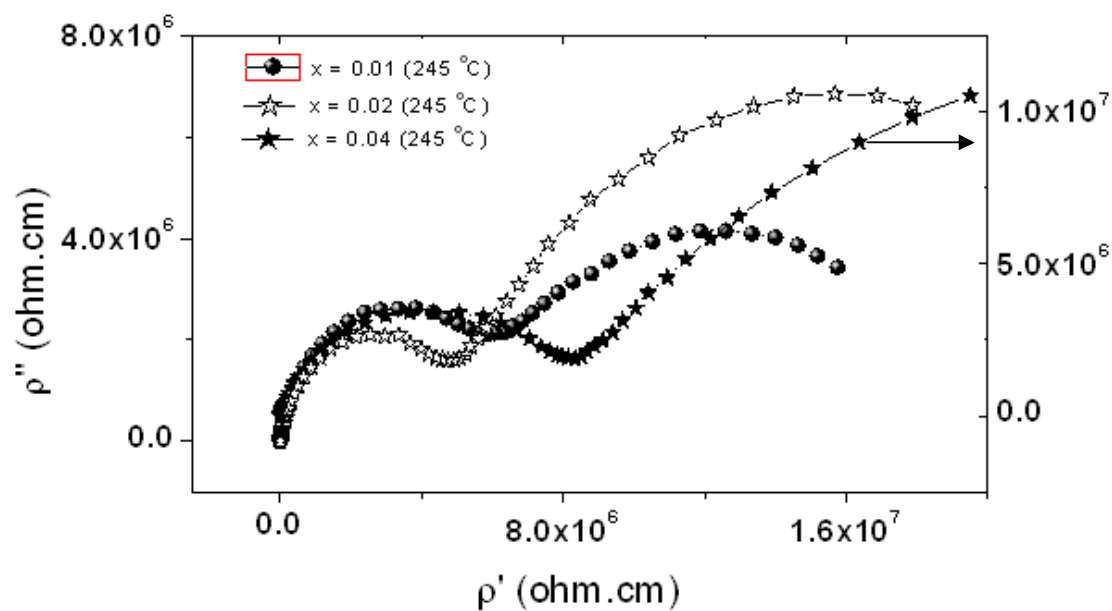


Figura 29 - Diagrama de impedância no plano complexo das amostras BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4 a temperatura de 245 °C.

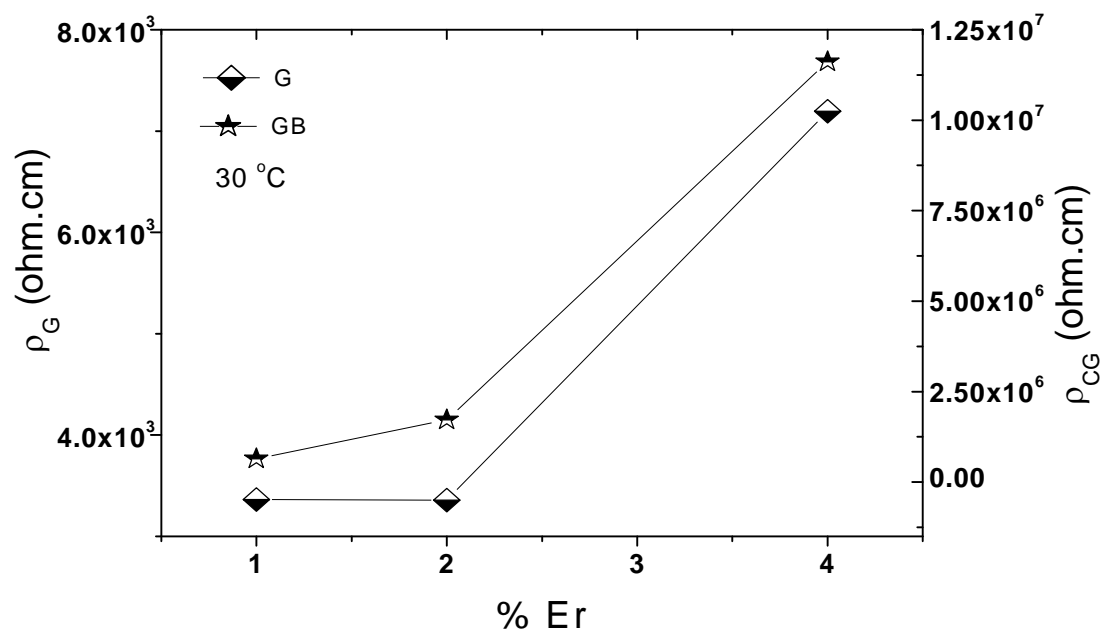


Figura 30 - Diagrama de resistividade das amostras BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4 à temperatura ambiente 30 °C

6.4. Análise do efeito PTCR nas cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$ em nível microestrutural

A Figura 31 mostra a dependência térmica da resistividade dos contornos de grãos (ρ_{CG}) para as três amostras estudadas. As curvas reproduzem muito bem o comportamento PTCR destes materiais, assim como foi observado na Figura 27 para a resistividade DC. Este resultado era de ser esperado, pois, segundo a teoria, conhecido da literatura é o fato de que os contornos de grãos são as microrregiões responsáveis pela ocorrência do efeito PTCR em materiais a base de BaTiO_3 [Heywang, W., 1964]. Do ponto de vista experimental, esta idéia é reforçada pela não observação da ocorrência deste efeito quando materiais deste tipo, mas na forma de monocristais, são medidos [Heywang, W., 1964]. Em outras palavras, os defeitos inerentes às interfaces grão-grão são fundamentais para induzir este efeito, finalmente associado à formação de uma barreira de potencial intergranular ϕ (como foi relatado na revisão bibliográfica, Equação (3) que reduz o transporte elétrico através destas interfaces. No contexto deste trabalho, o resultado da observação do efeito PTCR para os contornos de grãos igualmente guarda boa concordância com a observação de que estas microrregiões são as que mais contribuem para a resistividade total (ρ_{DC}) destas cerâmicas, isto é, em relação aos grãos, como discutido acima.

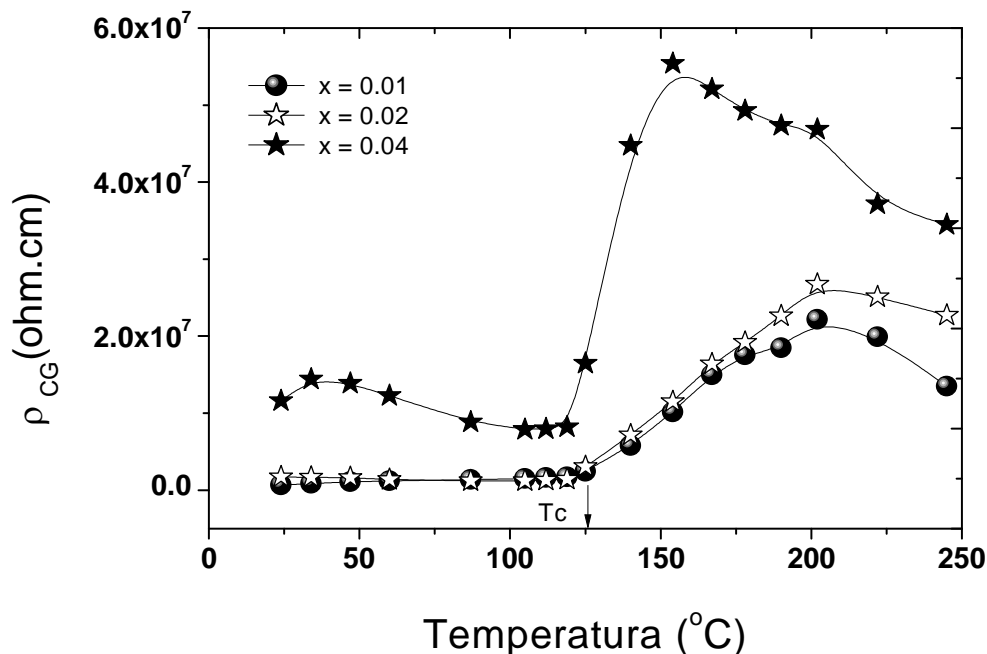


Figura 31 – Dependência térmica da resistividade dos contornos de grãos (ρ_{CG}) para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.

É bom assinalar que o fato do efeito PTCR não ser normalmente visto em monocristais tem levado à crença automática e generalizada de que este efeito nada tem a ver com a resposta elétrica dos grãos em materiais cerâmicos semicondutores a base de BaTiO_3 , por serem consideradas estas microrregiões basicamente como representativas das propriedades de monocristais, em primeira aproximação. Os resultados obtidos neste trabalho a este respeito são mostrados na Figura 32 para a resistividade dos grãos (ρ_G). Interessantemente, observa-se que estas microrregiões igualmente manifestam um comportamento do tipo PTCR, guardando características gerais similares com aqueles comportamentos manifestados por ρ_{DC} (Figura 27) e ρ_{CG} (Figura 31), e contradizendo a crença acima mencionada. Esta observação coincide com três únicos relatos independentes encontrados na literatura [Gallego, Sinclair e Morrison e colaboradores], indicando a possibilidade dos grãos mostrarem também este efeito, normalmente associado só aos contornos de grãos.

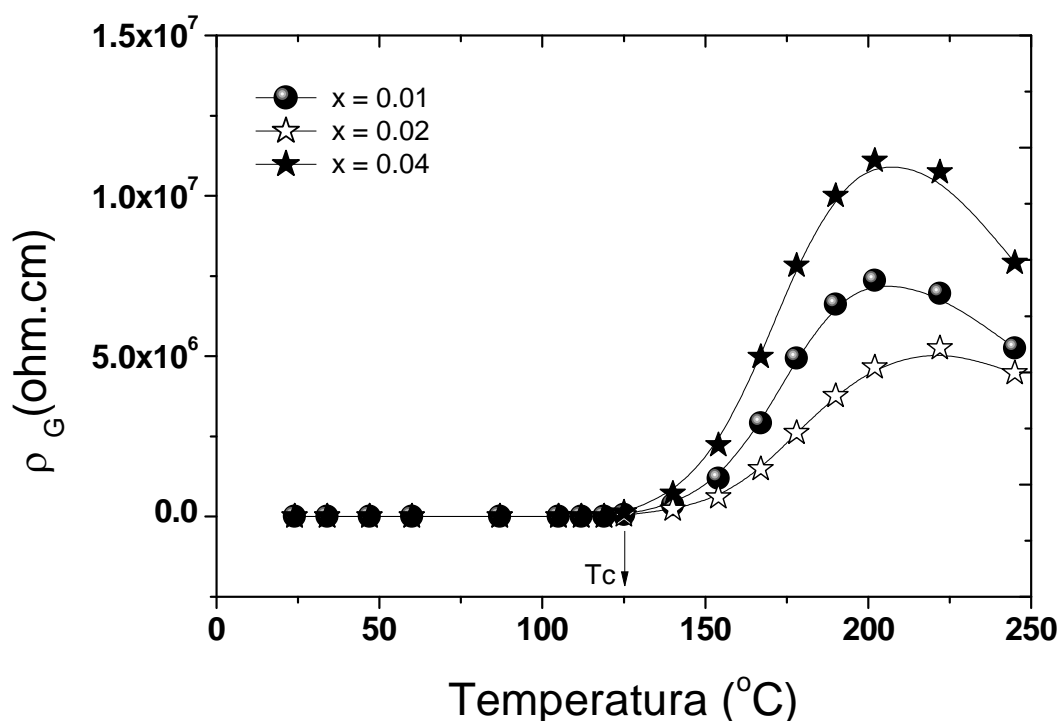


Figura 32 - Dependência térmica da resistividade dos grãos (ρ_g) para BEZTO1, BEZTO2 e BEZTO4.

Assim, pois, este resultado sugere que uma nova abordagem do efeito PTCR em nível microestrutural seja considerada. Se admitimos que os grãos sejam em parte representativos das propriedades de monocristais, então estas microrregiões devem estar compostas por duas sub-microrregiões eletricamente diferentes: uma camada subsequente à interface grão-grão, com resposta PTCR, e outra no centro de cada grão sem resposta PTCR como nos monocristais. A especulação dos autores citados acima [Gallego, Sinclair e Morrison e colaboradores] é que enquanto as interfaces intergranulares representam geralmente 1 % do volume total em materiais cerâmicos, a camada do grão com resposta PTCR deve representar uma fração volumétrica em torno de 20 %, além da fração interna do grão sem resposta PTCR. Esta nova visão do efeito PTCR (em termos de sua real manifestação em nível microestrutural) poderia, no futuro, abrir caminhos para melhorar o desempenho dos dispositivos fabricados para cumprir esta função em circuitos eletro-eletrônicos.

7. Conclusões

Neste trabalho, pós com fórmula nominal $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$ (onde $0,01 \leq x \leq 0,04$) foram preparados aplicando o método de precursores poliméricos conhecido como Pechini, seguido de conformação dos mesmos e sinterização em altas temperaturas. Como assinalado na introdução, além da síntese destes materiais, os objetivos deste trabalho incluíam o estudo das suas propriedades dielétricas, com especial atenção ao efeito PTCR induzido pelo dopante Er^{3+} quando substituindo parcialmente ao Ba^{2+} , assim como as características de manifestação deste efeito em nível microestrutural. De modo geral, pode-se considerar que estes objetivos foram cumpridos com sucesso, as conclusões mais importantes derivadas deste trabalho serão resumidas a seguir:

(1) A síntese dos materiais cerâmicos foi realizada conforme previsto, obtendo materiais com alta densidade (entre 94 e 99 % da densidade teórica do BaTiO_3 puro) após sinterização em altas temperaturas (1350 °C por 3 h). De acordo com os estudos de difração de raios X realizados neste trabalho, na produção deste sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$, o dopante (Er^{3+}) mostrou um limite de solubilidade para $x_L \leq 0,01$. Para maiores concentrações deste dopante ($x \geq 0,02$), os difratogramas revelaram a formação de uma fase secundária de pirocloro identificada como $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Este valor revela-se bem inferior àquele de $0,08 \leq x_L \leq 0,1$ encontrado para o sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{TiO}_3$, fato que só pode ser atribuído à presença do Zr^{4+} no sistema preparado neste trabalho.

(2) Da análise das medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura, observou-se que a temperatura de Curie destes materiais, que é um parâmetro intrínseco associado à transição de fase ferro-paraelétrica em ferroelétricos, permaneceu constante ($T_c \cong 125$ °C) independentemente da concentração do dopante (Er^{3+}). Este resultado valida a observação realizada a partir do estudo de difração de raios X, no sentido do dopante ter um limite de solubilidade no sistema para $x_L \leq 0,01$. Em outras palavras, este trabalho permitiu estabelecer uma correlação entre propriedades dielétricas e características estruturais destes materiais (em termos de síntese de fases) derivadas do processo de sinterização.

(3) Em comparação ao BaTiO_3 puro e $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, compostos conhecidos como isolantes, os materiais aqui preparados se caracterizaram por maiores condutividades (menores resistências) como resultado da indução neles de um caráter semicondutor, mesmo que relativamente pobre, pelo dopante de Er^{3+} . Este resultado permitiu advertir da incorporação do Er^{3+} também nos sítios $(\text{Ti,Zr})^{4+}$, certamente após a concentração do dopante exceder o limite de solubilidade imposto particularmente pelos sítios de Ba^{2+} , como consequência do caráter anfotérico do dopante, caráter derivado da similaridade da diferença entre os raios iônicos do dopante e os sítios mencionados acima: Ba^{2+} e $(\text{Ti,Zr})^{4+}$.

(4) Dos resultados das medidas de resistividade DC em função da temperatura realizadas neste trabalho, foi possível concluir sobre a ocorrência do efeito PTCR nestes materiais, o efeito começando a partir da temperatura de Curie, como esperado da literatura. Adicionalmente, o estudo aqui realizado aplicando a técnica de espectroscopia de impedância permitiu separar as respostas dielétricas de grãos e contornos de grãos, e mostrar, também como esperado da literatura, que os contornos de grãos são responsáveis pelo efeito PTCR observado nestes materiais. No entanto, os grãos também revelaram efeito PTCR, contradizendo agora a literatura clássica a este respeito. Esta observação, que coincide com uma proposta isolada já realizada na literatura relativamente recente, sugere que os grãos são compostos de uma camada, adjacente aos contornos de grãos, com resposta PTCR, e um volume interior sem resposta PTCR, como em monocristais.

8. Perspectivas para Trabalhos Futuros

Apesar do sucesso no desenvolvimento deste trabalho, propomos que alguns pontos (resultados e/ou tendências aqui obtidos e/ou observados) sejam objeto de estudo em pesquisas futuras. Estes incluem, fundamentalmente, duas questões que são:

(1) Neste trabalho, a correlação entre efeito PTCR e manifestação microestrutural (isto é, em nível de grãos e contornos de grãos) foi realizada através da espectroscopia de impedância. Independentemente disto, acreditamos que é interessante pesquisar sobre a possível existência de uma correlação direta entre magnitude da resposta PTCR e características microestruturais (no sentido de tamanho médio de grãos, especialmente) nestes materiais cerâmicos.

(2) É conhecido da literatura de que quanto maior seja a semicondutividade (menor resistência) dos materiais PTCR preparados a base de BaTiO_3 , maior é normalmente o fator $\Delta\rho/\Delta T$ associado a este efeito PTCR. Neste sentido, é interessante pesquisar porque, apesar de apresentar uma resistividade sensivelmente maior do que as outras amostras ($x = 0,01$ e $0,02$), a amostra com $x = 0,04$ apresenta, no entanto, um coeficiente $\Delta\rho/\Delta T$ também maior na região PTCR da sua resposta elétrica.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ANTONELLI, E., LETONTURIER, M., M'PEKO J. -C., HERNANDES, A. C., **Microstructural, Structural and Dielectric properties of Er^{3+} - modified $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ ceramics**, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1449 – 1455.

ASKELAND, D. R., **The Science and Engineering of Materials**, PWS Publishing Company, Boston, USA (1994).

BERNADI, M. I. B., **Desenvolvimento de Filmes de SnO_2** , tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, São Paulo (2001).

BRZOZOWSKI, E., CASTRO, M. S., **Conduction Mechanism of Barium Titanate Ceramics**, Ceramics International 26, 265 (2000)

BUSCAGLIA, M. T., MESSIMO, V., BUSCAGLIA, V. and BOTTINO, C., **Incorporation of Er_{3+} into BaTiO_3** , J. Am. Ceram. Soc. 85 [6] 1569-75 (2002)

CHIANG, Y. -M., BORNIE, D. P., KINERY, W. D., **Physical Ceramics**, John Wiley & Sons, New York, 1997.

CHINAGLIA, D.L., GOZZI, G., ALFRO, R. A. M., e HESSEL, R., **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v.30, n.4, 4504 (2008)

DOBAL, P. S., DIXIT, A. and KATIYAR, R. S., **Micro-Raman Scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO_3 – BaZrO_3 system**, Journal of Applied Physics, 89 [12], 8085 – 8091 (2001).

DIXIT, A., MAJUMBER, S. B., SAWINOV, A., KATIYAR, R. S., GUO, R. and BHALLA, A. S., **Invetigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films**, Materials Letters, 56, 933-940 (2002)

HEYWANG, W., **Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate**, J. Am. Ceram. Soc. 68, 555 (1985)

GALLEGO, M. M., WEST, A. R., **Effect of Annealing Treatments on Positive Temperature Coefficient of Resistance Properties of Barium Titanate Ceramics and a New Model for the Positive Temperature Coefficient of Resistance Effect**, J. Appl. Phys. 90, 394 (2001)

KITELL, C., **Introdução a Física do Estado Sólido**, Guanabara Dois S.A, Brasil (1978)

LENTE, M. H., **Determinação da Dinâmica de domínios Ferroeletricos em cerâmicas e Filmes de PZT**, tese de doutorado, UFScar, São Carlos, SP (2001).

MACDONALD, J. R., **Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems**, John Wiley & Sons, New York, USA (1987)

MACDONALD, J. R., **Note on the Parameterization of the constant-phase Admittance Element**, Solid State Ionics 13 (1984) 147 – 149

MACEDO, Z. S., **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** , tese de doutorado, USP – IFSC, São Carlos, SP (2003)

M'PEKO, J. –C., **Effect of negative capacitance on high-temperature dielectric measurements at relatively low frequency**, Appl. Phys. Lett., 71[25], 3730-3732 (1997)

MARTEL, G. G., **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroeletricas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$** , tese de doutorado, USP – IFSC, São Carlos (1991)

MORRISON, F. D., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R., **Characterization of Lanthanide-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy**, J. Am. Ceram. Soc. 84, 531 (2003)

PECHINI, M. P., **Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates coating method using the same to form a capacitor**, US PAT., 3.330.697 (1967)

RAJENDRAN, M. and RAO, M. S., **Formation of BaTiO_3 from citrate precursor**, Journal of Solid State Chemistry, 113, 239-247 (1994)

RONALDO, S. S., M'PEKO, J. –C., FONTES, L. C., HERNANDES, A. C., **Cation Size Effects – Modified Phase and PTCR Development in Er^{3+} and Ca^{3+} Co – Doped BaTiO_3 Ceramics During Sintering**, Mater. Research, v.12, n.3, 287-290, 2009

SHAW, N. J., **Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: a review of the models I. Densification**, Powder Metallurgy International, 21[5], 31-33 (1989)

SIN, A., MONTASER, B. El and ODIER, P., **Synthesis and Sintering of large batches of barium zirconates nanopowders**, J. Am. Ceram. Soc., 85 [8], 1928-1932 (2002)

SINCLAIR, D. C., WEST, A. R., **Effect of Atmosphere on the PTCR Properties of BaTiO₃ Ceramics**, J. Mater. Sci. 29, 6061 (1994)

TAGLIERI, G., TERSIGNI, M., VILLA, P. L. and MONDELLI, C., **Synthesis by the citrate route and characterization of BaZrO₃, a high tech ceramic oxide; preliminary results**, International Journal of Inorganic Materials, 1, 103-110 (1999)

VIVIANI, M., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., MITOSERIO, L., TESTINO, A., NANNI, P., VLADIKOVA, D., **Analysis of conductivity of PTCR effect in Er-doped BaTiO₃ ceramics**, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1221- 1225.

XU, H. and GAO, L., **Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: preparation, characterization and dielectric properties**, J. Am. Ceram. Soc. 86 [1] 203 – 205 (2003).

XU, Y., **Ferroelectric Materials and Their Applications**, Elsevier Science Published, Amsterdam, (1991).

ZAKRI, T., LAURENT, J. P., VAUCLIN, M. **Theoretical evidence for Lichtnecker's mixture formulae based on the effective medium theory**, Journal of Physics D: applied physics, v. 31, n.13, p. 1589 – 1594, 1998