



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Pós – Graduação em Física

Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO_3
modificadas com Sm^{3+}

Marco Aurélio de Oliveira

Uberlândia – MG

2012

MARCO AURÉLIO DE OLIVEIRA

Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de
 BaTiO_3 modificadas com Sm^{3+}

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física sob orientação do Prof. Dr. José de los Santos Guerra.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Co-Orientador: Prof. Dr. Jean Claude M' Peko

Uberlândia – MG

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

O48s Oliveira, Marco Aurélio de, 1984-
2012 Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃
modificadas com Sm³⁺ / Marco Aurélio de Oliveira. - 2012.
87 f. : il.

Orientador: José de los Santos Guerra.

Coorientador: Jean Claude M' Peko.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Cerâmica - Teses. 2. Dispositivos ferroelétricos - Teses. 3. Dispositivos dielétricos - Teses. I. Santos Guerra, José de los. II. M' Peko, Jean Claude. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Marco Aurélio de Oliveira

“Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃ modificadas com Sm⁺³”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 10 de outubro de 2012.

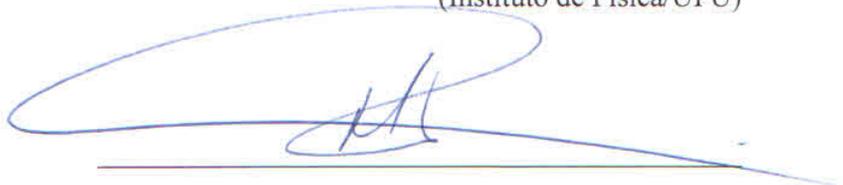
Banca Examinadora:



Prof. Dr. José de los Santos Guerra – Orientador
(Instituto de Física/UFU)



Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza
(Instituto de Física/UFU)



Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
(Departamento de Física/UFSCar)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao Prof. Dr. José de los Santos Guerra, pela oportunidade de trabalho e pela orientação. Ao Prof. Jean Claude M'Peko, pela colaboração, discussão e oportunidade de trabalho. Em especial, a todos os meus amigos que me apoiaram nas horas mais difíceis, pela paciência e dedicação que tiveram ao longo desta jornada de mestrado.

Ao instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade e, principalmente, a secretária da Pós-graduação do instituto de física, Maria Lucia, por toda sua gentileza e apoio ao longo desta jornada no mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e oportunidade de realizar o mestrado nesta instituição. Não poderia deixar de destacar o apoio e suporte do Grupo de Materiais Cerâmicos da Universidade de São Paulo (USP), sob o comando do Prof. Dr. Valmor Mastelaro e, especialmente, aos professores Jean Claude M'Peko e Antonio Carlos Hernandez, por sua parceria e apoio. Gostaria de agradecer também à professora Dr. Maria Inês Bastos por sua dedicação e ao aluno de Pós-Graduação em Física Rafael Bonacin Oliveira, pela sua experiência que foi essencial para realização deste trabalho.

A minha família que, apesar de sua simplicidade, me deram todo apoio e suporte para a realização de todos os meus sonhos, especialmente meu pai Vicente José de Oliveira e minha mãe Sirlene Aparecida de Oliveira.

Aos meus grandes amigos que sempre me ajudaram nas horas mais difíceis, entre eles Roney Portugal e Guilherme Azedo Alves, e a minha grande amiga Vanessa pelo seu companheirismo e apoio durante a conclusão das disciplinas.

Gostaria, por fim, agradecer ao Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa, coordenador do Programa de Pós-Graduação, pela sua dedicação e empenho durante todo este período, sempre buscando o consenso para o melhor crescimento e desempenho do programa, facilitando assim a interação eficiente entre os alunos do programa e a coordenação.

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades físicas do sistema BaTiO₃, modificado com o íon samário (Sm³⁺), são investigadas. As propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas, dielétricas e elétricas foram analisadas em função do conteúdo de samário, considerando a fórmula Ba_{1-x}Sm_xTiO₃, sendo $x = 0, 0.001, 0.002, 0.003$ e 0.005 . Os materiais foram obtidos a partir do método de Pechini (ou método dos precursores poliméricos), bem conhecido na literatura por ser um método muito eficiente, quando comparado com métodos convencionais para síntese de materiais policristalinos, pois apresenta inúmeras vantagens, tais como a síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação, maior controle estequiométrico, alta homogeneização e possibilidade de obtenção de pós em escala nanométrica. Essas características favorecem para a formação de cerâmicas altamente densas. Os estudos das propriedades estruturais e microestruturais foram realizados mediante o uso das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), para confirmar a formação das fases ferroelétricas desejadas, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. As propriedades dielétricas e elétricas foram investigadas em uma ampla faixa de frequência e temperatura, para todos os casos. Os resultados obtidos foram discutidos segundo as teorias correntes previamente reportadas na literatura. Em particular, aprofundou-se na análise dos efeitos condutivos decorrentes da dopagem com samário, visando aprimorar no entendimento a nível microscópico e macroscópico dos fatores que influenciam e determinam as características semicondutoras nestes materiais, fatores determinantes para uma posterior aplicação na indústria eletroeletrônica.

ABSTRACT

In this work, the physical properties of the rare earth modified BaTiO₃ system, specifically with the Sm³⁺ ion, have been investigated. The structural, micro-structural, ferroelectric, dielectric and electric properties were analyzed as a function of the samarium content by considering the Ba_{1-x}Sm_xTiO₃ chemical formula ($x = 0, 0.001, 0.002, 0.003$ e 0.005). The materials were obtained from the Pechini's method (or polymeric precursors method), well known in the current literature for its efficiency, when compared to conventional methods commonly used for obtaining ceramic materials. In this way, the Pechini's method shows several advantages such as low synthesis temperatures, low levels of contaminations, high stoichiometric control and homogenization, and the possibility for obtaining nano-metric scaled powders. All of these characteristics allow to obtain high density ceramics. The study of the structural and micro-structural properties were performed in order to confirm the desired ferroelectric phases, from the x-ray diffraction and scanning electronic microscopy techniques, respectively. For all the cases, the dielectric and electric properties were investigated in a wide frequency and temperature range. The obtained results have been discussed according the current theories reported in the literature. In particular, it was analyzed the conductive effects provided from the rare earth doping, viewing to better understand the factors, which influence and determine the semiconductor characteristics of such materials. These factors allow to focuses the response of the studied materials for furthers applications in the electro-electronic industry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1-1. Representação de um dipolo elétrico, dado pela separação r entre duas cargas opostas (Q^- , representada em cor azul, e Q^+ , representada em cor vermelha).....19
- Figura 1.1-2. Contribuições à polarização em um dielétrico com e sem aplicação de um campo elétrico ($E \neq 0$ e $E=0$, respectivamente).....21
- Figura 1.1-3. Dependência da polarização total (P_T) com a frequência (f) para um material polar, representando as diferentes contribuições associadas a cada região de frequência (MW - micro-ondas; IV - Infravermelho; UV - Ultravioleta).....23
- Figura 1.2-1. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura (T) mostrando o comportamento típico dos materiais ferroelétricos para sistemas, tais como Titanato de Bário (a), KDP (b) e Sal de Rochelle (c) [18].....25
- Figura 1.2-2. Representação esquemática dos domínios em um material ferroelétrico: (A) dipolos orientados aleatoriamente para o material virgem, ou seja, sem aplicação do campo elétrico; (B) dipolos orientados sob aplicação de um campo elétrico externo ($E \neq 0$); (C) dipolos orientados após a retirada do campo elétrico externo ($E=0$).....27
- Figura 1.2-3. Ciclo de histerese característico de um material ferroelétrico, mostrando a orientação dos dipolos em função campo elétrico [20]. I - Dipolos orientados aleatoriamente (A), II - Dipolos orientados na direção do campo na saturação (C), III - Dipolos orientados para campo zero (D), IV - Dipolos orientados na direção do campo (negativo) na saturação (G) e V - Dipolos orientados para campo zero (H).....28
- Figura 1.2-4. Representação esquemática de um campo de despolarização (E_d) e da polarização espontânea (P_s) para um material ferroelétrico.....29
- Figura 1.2-5. Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: as regiões demarcadas pelo AA' representam as paredes de domínio de 90° (com polarização espontânea perpendicular entre domínios adjacentes) e a região demarcada pelo

segmento BB' representa a paredes de domínio de 180° (com polarização espontânea antiparalela entre domínios adjacentes).....	30
Figura 1.2-6. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o sistema ferroelétrico PMN-PT [22], com características de um ferroelétrico normal.....	31
Figura 1.2-7. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da temperatura e da frequência para o sistema ferroelétrico PMN-PT [23], mostrando características relaxoras.....	32
Figura 1.2-8. Disposição dos íons bário e titânio ao longo do eixo polar para as fases ferroelétrica e paraelétrica do BaTiO ₃	34
Figura 1.2-9. Estrutura perovskita típica do titanato de bário (BaTiO ₃) [21].....	35
Figura 1.2-10. Deslocamento dos íons na estrutura perovskita do BaTiO ₃ , formando o momento de dipolo elétrico.....	36
Figura 1.2-11. Distorções da célula unitária da estrutura perovskita em função da temperatura, mostrando as diferentes simetrias estruturais: (a) romboédrica, (b) ortorrômbica, (c) tetragonal e (d) cúbica.....	37
Figura 1.2-12. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema titanato de bário [33], revelando as três transições estruturais presentes em temperaturas características T_1 , T_2 e T_C	39
Figura 1.3-1. Representação esquemática do diagrama de bandas para um material semiconductor.....	41
Figura 1.3-2. Faixa de valores da condutividade elétrica para uma variedade de materiais [36, 37].....	41
Figura 1.3-3. Dependência da resistividade com temperatura: curva característica do efeito PTCR.....	44
Figura 1.3-4. Representação esquemática da formação da barreira potencial próxima ao contorno do grão [45].....	45
Figura 2.2-1.....	50
Figura 2.3-1. Etapas seguidas para a obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini.....	52

Figura 3.2-1. Padrões de difração de raios-x para as composições BT001, BT002 e BT003 na fase amorfa, obtidos à temperatura ambiente.....	61
Figura 3.2-2. Padrão de difração de raios-x para a cerâmica BT reportado da literatura [57].....	62
Figura 3.2-3. Padrões de difração de raios-x para a amostra pura (BT) e as composições BT001, BT002, BT003 e BT005 calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (*) foram identificados como fases de BaCO ₃	63
Figura 3.2-4. Padrões de difração de raios-x para a amostra pura (BT) e as composições BT001, BT002, BT003 e BT005 sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.....	64
Figura 3.3-1. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005.....	65
Figura 3.3-2. Dependência do tamanho de grão médio (ϕ) com a concentração de samário (x) para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005.....	66
Figura 3.3-3. Diagrama de fase do BaTiO ₃ a partir da reação BaO + TiO ₂ [63].....	68
Figura 3.4-1. Curvas P vs. E obtidas para o BT puro (A) e modificado para a composição BT001 (B), para uma frequência de 10 Hz.....	69
Figura 3.5-1. Medidas de permissividade dielétrica real e imaginária (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da temperatura e diferentes frequências, para as composições BT, BT001, BT002, BT003 e BT005.....	71
Figura 3.5-2. Dependência da temperatura de Curie (T_C) e permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) com a concentração de Sm ³⁺ , para 100 Hz. A linha sólida é uma simples representação para melhor visualização da dependência linear.....	72
Figura 3.6-1. Dependência da resistividade com a temperatura para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.....	75
Figura 3.6-2. Dependência da resistividade obtida à temperatura ambiente com a concentração de samário para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005. A figura inserida é uma representação ampliada da região de composição de 0.002 a 0.005, para melhor visualização.....	76

Figura 3.6-3. Dependência do ângulo de reflexão com a concentração de samário, obtido a partir do padrão de difração de raios-x da figura 3.2-4, para as composições BT pura, BT001, Bt002, BT003 e BT005.....	78
Figura 3.6-4. Variação da resistividade ($\Delta\rho/\rho_0$) entorno da temperatura de transição com a concentração de samário para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.....	79
Figura 3.6-5. Dependência da condutividade (σ), obtida a partir das curvas de resistividade, com a temperatura para as amostras de BT modificado com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de materiais precursores utilizados na preparação das amostras.....	48
Tabela 2. Descrição das amostras obtidas e a nomenclatura utilizada para cada composição, para identificação.....	51
Tabela 3. Valores de densidades aparentes (d_A), obtidos pelo método de Arquimedes, e densidades relativas (d_R), para as composições estudadas.....	60
Tabela 4. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as composições estudadas.....	66
Tabela 5. Valores da temperatura de Curie (T_C) obtidos a partir das curvas de permissividade dielétrica (figura 3.5-1), para as composições estudadas.....	73
Tabela 6. Valores da temperatura de Curie (T'_C), obtida a partir das curvas de condutividade.....	81

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.1 Materiais dielétricos. Polarização elétrica.....	17
1.1.1 Conceitos básicos.....	17
1.2 Materiais ferroelétricos: fundamentação teórica.....	23
1.2.1 Evolução histórica e fundamentos da ferroeletricidade.....	26
1.2.2 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita.....	34
1.3 Propriedades semicondutoras em materiais ferroelétricos.....	40
1.3.1 Semicondutividade em materiais a base de BaTiO ₃	42
1.3.2 Efeito PTCR.....	43
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
2.1 Materiais e métodos.....	48
2.2 Método de Pechini.....	49
2.3 Síntese das amostras de Ba _{1-x} Sm _x TiO ₃	51
2.4 Técnicas de caracterização.....	54
2.4.1 Determinação da densidade aparente.....	54
2.4.2 Difração de raios-x.....	55
2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
2.4.4 Histerese ferroelétrica.....	56
2.4.5 Medidas dielétricas.....	56
2.4.6 Medidas elétricas.....	59
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
3.1 Medidas de densidade.....	60
3.2 Propriedades estruturais.....	61
3.2.1 Cristalização na fase amorfa.....	61
3.2.2 Amostras calcinadas.....	62
3.2.3 Amostras sinterizadas.....	64
3.3 Propriedades microestruturais.....	65
3.4 Propriedades ferroelétricas.....	69
3.5 Propriedades dielétricas.....	70

3.6	Propriedades elétricas	74
3.6.1	Medidas de resistividade: Efeito PTCR	74
3.6.2	Medidas de condutividade.....	80
4.	CONCLUSÕES.....	82
5.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	84
6.	REFERÊNCIAS.....	85

INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BaTiO_3) representa um dos materiais eletro-cerâmicos que ainda é fabricado em grandes escalas para diversas aplicações dentro do mercado de componente eletrônicos [1]. Suas excelentes propriedades físicas e, em particular, as propriedades dielétricas (elevados valores de permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas) o convertem em um material básico na fabricação de capacitores cerâmicos multicamadas [2, 3]. A dopagem do BaTiO_3 (BT) com alguns elementos, acrescentados como impurezas em sua estrutura, tem aumentado a faixa de aplicação destes materiais como dispositivos piezoelétricos, termistores e semicondutores [4].

No entanto, alguns aspectos relacionados com os mecanismos físicos e químicos que governam suas propriedades e comportamentos anômalos são ainda objeto de grande discussão dentro da comunidade científica. Os avanços contínuos do processamento destes materiais proporcionam novos dados que obrigam a própria comunidade a revisar pesquisas e análises anteriormente realizadas. O presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar e investigar as propriedades físicas do sistema titanato de bário dopado com o íon de terra rara samário (Sm^{3+}). A principal motivação para a escolha desse material deve-se aos efeitos anômalos observados neste sistema (BT) em decorrência da dopagem com elementos doadores, principalmente os elementos de terra rara, promovendo características muito peculiares em suas propriedades elétricas e dielétricas e que ainda não estão totalmente esclarecidas. Embora vários trabalhos já tenham sido reportados na literatura, estudando as propriedades elétricas do sistema titanato de bário modificado com terras raras [5], pouco tem sido reportado considerando a dopagem com samário. De fato, a maior parte dos trabalhos reportados se concentra na modificação de BT com elementos como La^{3+} e Er^{3+} , cujo efeito na estrutura cristalina do sistema de partida (BT) induz propriedades semicondutoras [6, 7].

Este trabalho está dividido seguindo a seguinte estrutura:

O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica em que se descrevem, inicialmente, os conceitos básicos sobre materiais dielétricos e suas classificações. Em seguida, se apresentam as principais propriedades, características e fenomenologia dos

materiais ferroelétricos. Neste contexto, uma breve descrição dos sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita, particularizando no sistema BaTiO₃, explanando algumas de suas principais propriedades e características é apresentada. Finalmente, como encerramento do primeiro capítulo, é apresentada uma descrição do comportamento semicondutor observado em materiais ferroelétricos, particularmente, aqueles baseados em BaTiO₃, bem como uma apresentação geral do efeito PTCR (*Positive Temperature Coefficient of Resistivity*) característico nestes materiais. O Capítulo 2 aborda o procedimento experimental realizado para a obtenção dos materiais de interesse, bem como para a caracterização física dos materiais estudados. Especificamente, será dedicada uma seção para explicar detalhadamente o método utilizado na síntese das amostras, conhecido como método de Pechini ou método dos precursores poliméricos. Por fim, uma breve descrição das técnicas de caracterizações empregadas, tais como DRX, MEV, histerese ferroelétrica, análise dielétrica (com temperatura e frequência) e caracterização elétrica, também será apresentada.

No Capítulo 3 serão discutidos os resultados obtidos do estudo dos materiais investigados neste trabalho, abordando as propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas, dielétricas e elétricas. A discussão dos resultados basear-se-á na descrição das teorias correntes previamente reportadas na literatura. O Capítulo 4 corresponde às conclusões do trabalho, mostrando a correlação entre os resultados obtidos e os objetivos propostos. No Capítulo 5 se apresentam as perspectivas futuras, mostrando possíveis caracterizações e análises para complementar os resultados obtidos neste trabalho, bem como para obter uma maior compreensão dos fenômenos apresentados oriundos dos resultados aqui discutidos. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas usadas no desenvolvimento deste trabalho, em decorrência da revisão da literatura realizada.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiais dielétricos. Polarização elétrica

1.1.1 Conceitos básicos

A ciência dos materiais tem sido uma das áreas amplamente desenvolvidas durante os últimos 50 anos dentro da Física da Matéria Condensada. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais e teóricas de pesquisa, atrelados à implementação de dispositivos eletrônicos contendo diversos materiais para aplicação no setor industrial, permitiu que esses pudessem ser classificados de acordo com o ramo de aplicação em materiais dielétricos (ou isolantes), supercondutores, semicondutores, condutores, entre outros [8]. Dada a abordagem e objetivos da dissertação aqui apresentada, o presente capítulo destinar-se-á a aprofundar nas propriedades dos materiais do primeiro grupo (isolantes). Mais adiante, alguns aspectos sobre os materiais semicondutores serão também abordados no intuito de melhor compreender as propriedades apresentadas nos materiais estudados neste trabalho.

Classificação dos materiais dielétricos

Os materiais dielétricos, também conhecidos como isolantes, são materiais comumente utilizados no confinamento da energia elétrica, seja para fins de segurança (isolação) como no armazenamento de energia. Ao contrário dos materiais condutores e semicondutores, nos materiais isolantes a presença de um campo elétrico (E), ou uma tensão elétrica aplicada (V), provoca um deslocamento das cargas sem liberá-las dos átomos ou moléculas, cuja consequência é a formação de dipolos elétricos. Este conceito será abordado mais adiante. Portanto, quando um material isolante é submetido a um campo elétrico ele sofre uma polarização (P). Atendendo ao estado polar, os dielétricos podem ser divididos em duas classes, polares e não polares. Embora todos os dielétricos possuam dipolos, somente os dielétricos polares possuem dipolos elétricos permanentes, ou seja, eles apresentam dipolos mesmo em ausência de um campo elétrico externo. Já os dielétricos não polares possuem dipolos induzidos que podem aparecer como consequência da aplicação de um campo elétrico externo. Por sua vez, os dielétricos polares podem ser divididos em dois grupos, os dielétricos lineares e os não lineares, de acordo com a resposta do material diante a ação do campo elétrico aplicado.

A seguir, serão apresentadas as principais características manifestadas por ambos os tipos de materiais dielétricos [9]:

- *Dielétricos Lineares*: São aqueles que apresentam uma dependência linear da polarização com o campo elétrico e , portanto, não possuem uma polarização espontânea macroscópica (P_s) ao retirar o campo elétrico aplicado.
- *Dielétricos Não-Lineares*: Diferente dos dielétricos lineares, esses materiais apresentam uma dependência não linear entre polarização e o campo elétrico aplicado, podendo mostrar uma polarização espontânea macroscópica mesmo após a retirada do campo elétrico. É constatado que esta polarização é fortemente dependente da temperatura e , portanto, existe uma faixa limite para ela permanecer. Nesse grupo se encontra um subgrupo particular em que a direção da polarização espontânea é fortemente dependente da direção do campo elétrico aplicado e são conhecidos como *materiais ferroelétricos* [9].

A seguir, serão apresentados os conceitos básicos estudados e obtidos a partir da teoria de eletromagnetismo [10], a fim de examinar o significado físico dos parâmetros dielétricos microscópicos e macroscópicos envolvidos, baseado na resposta de um material dielétrico sob ação de um campo elétrico externo aplicado.

Polarização elétrica

O comportamento de um material isolante, quanto à polarização, tem uma lógica similar à utilizada na compreensão do magnetismo. Considerando um capacitor de placas planas e paralelas submetido a uma tensão elétrica (V), quando as placas forem separadas por vácuo, a capacitância (C_o) é dada pela relação $Q = C_o.V$, em que C_o representa a capacidade do dispositivo em armazenar carga (Q). A capacitância está relacionada às características geométricas do capacitor e pode ser calculada a partir da relação (1):

$$C_o = \frac{\epsilon_o A}{h} \quad (1),$$

sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo (8.85×10^{-12} F/m), A , a área das placas e h , a distância entre as placas do capacitor. Se o espaço entre as placas for preenchido com um material isolante, o fenômeno da polarização vai influenciar na capacitância, aumentando-a. A capacitância é aumentada por um fator k conhecido como constante dielétrica do material e pode ser representada por ϵ_r (permissividade dielétrica relativa), de modo que a equação (1) pode ser expressa de acordo com a relação (2), em que ϵ representa a permissividade dielétrica do material dielétrico e, portanto, a permissividade dielétrica relativa será dada pela razão $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$:

$$C = \frac{\epsilon A}{h} \quad (2)$$

É importante salientar que um dipolo elétrico nada mais é do que duas cargas opostas (Q^+ e Q^-) separadas por uma distância r . Quantitativamente, o dipolo é representado por um momento de dipolo $\vec{p} = Q \vec{r}$ e pode ser representado por um vetor direcionado da carga negativa (Q^- , representada em azul) para a carga positiva (Q^+ , representada em vermelha), conforme mostrado na figura 1.1-1. A polarização (\vec{P}), portanto, é definida como a soma de todos os momentos de dipolo por unidade de volume do material, sendo esta uma propriedade macroscópica.

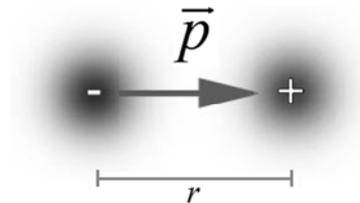


Figura 1.1-1. Representação de um dipolo elétrico, dado pela separação r entre duas cargas opostas (Q^- , representada em cor azul, e Q^+ , representada em cor vermelha).

Descrição matemática

De maneira geral, para materiais sólidos, considerando só fenômenos lineares (campos elétricos aplicados de baixa intensidade), pode-se relacionar a polarização

induzida (\vec{P}) com o campo elétrico interno (\vec{E}) mediante uma relação linear, cuja constante de proporcionalidade é conhecida como susceptibilidade dielétrica (χ):

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (3)$$

Se levarmos em conta a definição do deslocamento dielétrico, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, obtida a partir da teoria de eletromagnetismo [10], que expressa a relação entre os vetores fundamentais deslocamento elétrico (\vec{D}) e campo elétrico (\vec{E}), e definindo $\chi = \epsilon / \epsilon_0 - 1$, obtemos:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4)$$

As grandezas físicas \vec{D} e \vec{E} estão relacionadas diretamente pela permissividade dielétrica do material (ϵ). De modo geral, para dielétricos não lineares, mas ainda isotrópicos, ϵ é uma função do campo elétrico $\epsilon(\vec{E})$. Já para os meios anisotrópicos, o deslocamento elétrico e o campo elétrico não têm necessariamente a mesma direção [9], ϵ é um tensor de ordem 2 e, portanto, o sistema pode ser descrito mediante a relação $\vec{D}_i = \epsilon_{ij} \vec{E}_j$, sendo neste caso $i, j = 1, 2, 3$ as direções de \vec{D} e \vec{E} , respectivamente.

Dependência com a frequência

A resposta dielétrica de uma substância em um campo elétrico externo pode ser descrita mediante comportamento da permissividade dielétrica que usualmente é obtida a partir de um condensador plano-paralelo sob um campo elétrico aplicado [11]. O maior interesse reside em considerar campos alternados que variam no espaço e no tempo. Nesses casos, é importante definir uma função dielétrica complexa que leve em conta a diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do material, ou seja, a polarização induzida, assim como as perdas do material dielétrico [12]. Esta função dielétrica é dada por $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$, sendo ϵ' e ϵ'' as componentes real e imaginária, respectivamente.

Como mencionado anteriormente, uma substância dielétrica pode aumentar consideravelmente a habilidade de um capacitor para armazenar carga, quando colocada entre as placas de um condensador. Foi discutido que na presença de um campo elétrico externo uma substância dielétrica se polariza pela ação do campo. Alguns sólidos possuem dipolos que podem ser levados ao alinhamento espacial quase paralelo ao campo, nesse caso, costuma-se falar de polarizabilidade por orientação. Em outros casos, aparece só o efeito da polarização induzida, por exemplo, o deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo [13]. De forma geral, em um dielétrico ideal, a polarização ou polarizabilidade dielétrica total é o resultado de todas as contribuições no dielétrico e pode-se, em geral, separar em termos que representam as diferentes contribuições à polarização: eletrônica (e), atômica ou iônica (a) e dipolar (d) (ver figura 1.1-2).

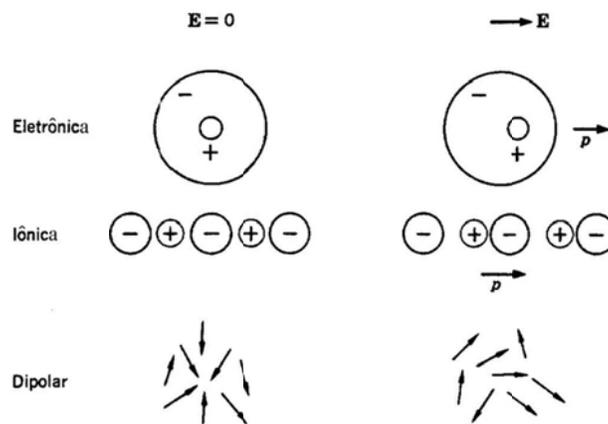


Figura 1.1-2. Contribuições à polarização em um dielétrico com e sem aplicação de um campo elétrico ($E \neq 0$ e $E=0$, respectivamente).

POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA: Está associada ao deslocamento espacial da nuvem eletrônica em torno do núcleo. Polarização mais fraca e com tempos de resposta de aproximadamente 10^{-15} s.

POLARIZAÇÃO IÔNICA: Ocorre nos materiais iônicos. Os cátions são separados dos ânions. Polarização de maior magnitude que a anterior e com tempos de resposta de aproximadamente 10^{-12} s (envolve massas maiores).

POLARIZAÇÃO DIPOLAR: Ocorre em materiais que possuem dipolos permanentes, resultantes da própria estrutura do material. Os materiais que possuem polarização mesmo na ausência de campos elétricos externos, e ao mesmo tempo essa polarização pode ser revertida com aplicação de um campo elétrico alternado, são chamados de *ferroelétricos*. O tempo de resposta para este processo é inferior a 10^{-9} s.

Assim, a polarização total está dada por, $\vec{P}_T = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_d$. A influência dos dois primeiros mecanismos (\vec{P}_e e \vec{P}_a) é fundamentalmente devido ao deslocamento relativo das partículas participantes. No entanto, no terceiro mecanismo (\vec{P}_d), a influência é principalmente devida à rotação dos dipolos presentes no material [14]. Nesse sentido, a polarização dos dois primeiros mecanismos é comumente conhecida como polarização por deslocamento elástico e a terceira contribuição costuma-se denominar como polarização orientacional.

Particularmente, os materiais dielétricos com polarização orientacional possuem uma característica importante para diversos tipos de aplicações, especialmente na indústria das telecomunicações, relacionada à dependência da polarização com frequência do campo elétrico aplicado. Este tipo de polarização tem magnitudes maiores e tende a diminuir com o aumento da temperatura. Sendo assim, cada uma dessas contribuições pode ser analisada por separado mediante análise espectroscópica, considerando-se o comportamento da resposta do material sob um campo elétrico alternado. Desta forma, estudando a resposta dielétrica do sistema com a frequência é possível acompanhar cada mecanismo (ou contribuição) de polarização que ocorre em uma faixa de frequência característica (figura 1.1-3). Aquelas regiões em que P_T varia fortemente com a frequência são denominadas regiões de dispersão e cada uma está associada com um mecanismo de polarização diferente.

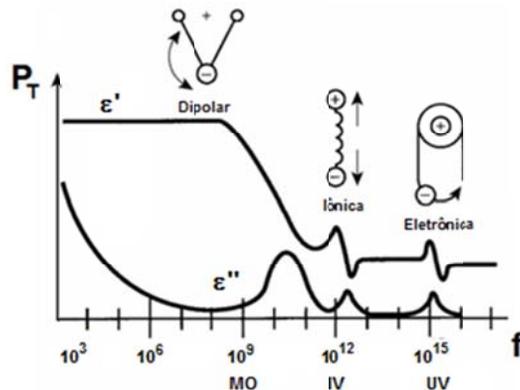


Figura 1.1-3. Dependência da polarização total (P_T) com a frequência (f) para um material polar, representando as diferentes contribuições associadas a cada região de frequência (MO – micro-ondas; IV – Infravermelho; UV – Ultravioleta).

Aplicações

Os materiais dielétricos podem ser usados em aplicações diversas usando a condição de material isolante, destacando-se, por exemplo, o uso em isolamento de condutores de alta tensão em máquinas, transformadores e cabos de transmissão; equipamentos e estruturas em médias e altas tensões (buchas, isoladores etc.); espaçamento de componentes em altas frequências, entre outras [8-10]. No entanto, sob condições tão diversas, diferentes fenômenos devem ser levados em conta na hora de prever o comportamento do material isolante e sua influência no funcionamento de um sistema considerando fatores como perdas e fugas de corrente [13].

1.2 Materiais ferroelétricos: fundamentação teórica

Os materiais ferroelétricos pertencem à classe de sistemas dielétricos não lineares e são caracterizados por apresentarem uma polarização elétrica espontânea, estável em uma faixa de temperaturas definidas, que pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico [15]. O primeiro material em que se evidenciaram as propriedades ferroelétricas foi o conhecido nominalmente como *Sal de Rochelle* ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), descoberto, no ano de 1920, por Valasek [15]. Posteriormente, foram observadas as mesmas características em materiais do tipo KH_2PO_4 (*KDP*) por Busch e Scherrer, em 1935, e no $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (*ADP*), por Busch, em 1938 [16].

Entre todos os sistemas ferroelétricos, talvez o que tenha sido mais estudado é o titanato de bário, BaTiO_3 (BT), descoberto em 1945 por Goldman e Wul [16, 17]. A razão do titanato de bário ter tanta notoriedade se dá pelo motivo deste sistema ser o esclarecedor da explicação do fenômeno de ferroeletricidade, causada pela assimetria estrutural do sistema cristalino [16]. Em 1950, Slater assumiu que neste sistema existe uma força de longo alcance, devido aos dipolos, que tende a desestabilizar a simetria da estrutura [16]. Portanto, a partir do BaTiO_3 surgiu uma intensa busca para se estudar novos materiais ferroelétricos com o intuito de melhor entender este fenômeno. As principais características deste sistema serão apresentadas na seção 1.2.2.1.

Na atualidade, vários materiais com tais características se destacam. Por exemplo, além das soluções sólidas de BT podem-se encontrar os sistemas ferroelétricos conhecidos como titanato de estrôncio (SrTiO_3 ; ST), titanato de chumbo (PbTiO_3 ; PT), titanato e zirconato de chumbo ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; PZT), entre outros, apresentando estes um grande atrativo para as pesquisas durante os últimos 40 anos [15, 17]. O avanço da ciência dos materiais está intimamente ligado ao entendimento das estruturas cristalinas desses materiais, assim como das simetrias associadas à estrutura de cada sistema [17].

Outra particularidade dos materiais ferroelétricos é a existência de uma anomalia da permissividade dielétrica (ϵ) em torno de uma dada temperatura, conhecida como temperatura de Curie (T_C). Esta anomalia consiste na maximização dos valores da permissividade dielétrica em função da temperatura. Acima da T_C , estes materiais perdem suas propriedades ferroelétricas e o material se encontra na fase paraelétrica (fase não polar). A transição de fases ferroelétrica para a fase paraelétrica obedece a uma expressão conhecida como lei de Curie-Weiss, como expressado pela equação (5):

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (5)$$

O parâmetro C é conhecido como constante de Curie, sendo T_C a temperatura de Curie e comumente conhecida como temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Alguns materiais, no entanto, seguem uma lei mais complexa e possuem características muito peculiares na resposta dielétrica. Diferentemente dos ferroelétricos

“normais”, que obedecem à lei de Curie-Weiss, existem materiais ferroelétricos que se caracterizam por possuírem uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do tipo difusa e/ou com características relaxoras [16]. A distinção entre ambos os tipos de materiais ferroelétricos (normais e relaxores) será descrita com maior detalhe mais adiante. A figura 1.2-1 mostra a representação de algumas transições de fases ferroelétrica-paraelétrica características para alguns sistemas ferroelétricos, tais como o BaTiO₃, KDP e Sal de Rochelle. A anomalia mostrada para a permissividade dielétrica, caracterizada por um máximo em certa temperatura (T_C), revela a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica.

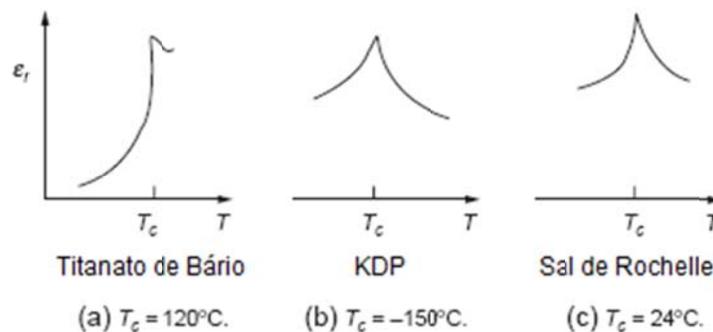


Figura 1.2-1. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura (T) mostrando o comportamento típico dos materiais ferroelétricos para sistemas tais como Titanato de Bário (a), KDP (b) e Sal de Rochelle (c) [18].

Devido à grande variedade de propriedades físicas interessantes, os materiais ferroelétricos podem ser aplicados em diversos tipos de dispositivos. Por exemplo, os altos valores de permissividade dielétrica os colocam como fortes candidatos para a fabricação de capacitores de alta qualidade [19]. A piezoelectricidade intrínseca nestes materiais propicia o desenvolvimento acelerado no campo de detectores de som e transdutores eletromecânicos [15]. Destaca-se também a demanda de computadores com alta capacidade de memória, colocando os ferroelétricos como os materiais favoritos para tais aplicações devido à característica biestável da polarização elétrica, gerando seu uso potencial em memórias binárias [19]. Já as propriedades piroelétricas intrínsecas nestes materiais têm sido aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha [15]. Por outro lado, a produção de materiais ferroelétricos transparentes incrementou as potencialidades do uso destes materiais em dispositivos

óticos de alta transmitância [17]. Com o avanço do “laser”, surgiu também a necessidade de materiais com alta polarizabilidade não linear em altas frequências (faixa de frequências óticas), para a geração do segundo harmônico, sendo os ferroelétricos, fortes candidatos para inúmeras aplicações. Portanto, o interesse da comunidade científica no estudo das propriedades físicas dos materiais ferroelétricos justifica-se pelas amplas possibilidades de aplicações práticas, estando estas diretamente influenciadas pela composição nominal utilizada para cada caso.

1.2.1 Evolução histórica e fundamentos da ferroeletricidade

Antes da descoberta da ferroeletricidade, foi observado o *efeito piezoelétrico* em 1817 pelo mineralogista francês René-Just Haüy. Ele observou a ocorrência natural do fenômeno em cristais de quartzo [16]. Em 1881, os irmãos Jacques e Pierre Curie descobriram que quando uma pressão era aplicada aos cristais de quartzo surgia uma carga elétrica na superfície do cristal, fenômeno conhecido como *efeito piezoelétrico*. Posteriormente, os mesmos irmãos Curie descobriram a propriedade de certos cristais piezoelétricos se polarizarem mediante efeito térmico, denominando este fenômeno como *efeito piroelétrico* [16].

Conforme apontado anteriormente, a descoberta da ferroeletricidade teve início em meados do século XX com o *Sal de Rochelle* (tartarato de sódio e potássio tetrahidratado), preparado por Elie Seignete em La Rochelle, França. Por volta de 1921, Joseph Valasek observou os efeitos anômalos da permissividade dielétrica nestes materiais [15], sendo corretamente interpretadas fazendo uma analogia com o fenômeno que ocorria nos materiais ferromagnéticos [16]. Portanto, o termo ‘*ferroeletricidade*’ surgiu por analogia aos materiais magnéticos, principalmente por terem características fenomenológicas muito semelhantes [15, 16]. Em analogia com os materiais ferromagnéticos, os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea, porém de ordem elétrica, abaixo da temperatura de Curie, além de uma curva característica que exhibe a resposta polarização elétrica em função do campo elétrico externo alternado, conhecida como Ciclo de Histerese Ferroelétrica (curva similar aos materiais ferromagnéticos, porém de ordem elétrica), propriedade fundamental que será explanada mais adiante.

A figura 1.2-2 apresenta outra característica fundamental que apresentam os materiais ferroelétricos, dada pela formação de domínios ferroelétricos, que são os responsáveis pelos fenômenos observados.

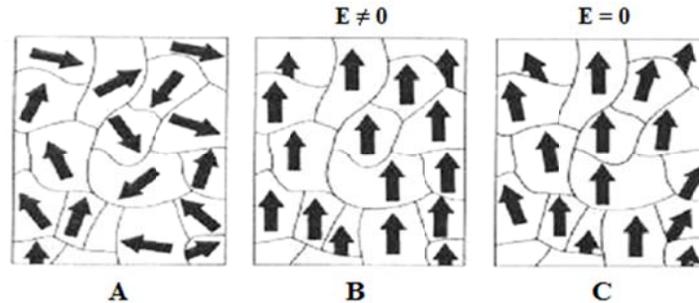


Figura 1.2-2. Representação esquemática dos domínios em um material ferroelétrico: (A) dipolos orientados aleatoriamente para o material virgem, ou seja, sem aplicação do campo elétrico; (B) dipolos orientados sob aplicação de um campo elétrico externo ($E \neq 0$); (C) dipolos orientados após a retirada do campo elétrico externo ($E = 0$).

Na figura 1.2-2 (A) mostra-se um conjunto de dipolos orientados de forma aleatória. Com a aplicação de um campo elétrico externo, esses dipolos podem ser orientados na direção do campo (figura 1.2-2 (B)). Após a retirada do campo elétrico externo, a maioria dos dipolos permanecem orientados na mesma direção, tal como está representado na figura 1.2-2 (C), apresentando o material, portanto, uma polarização macroscópica diferente de zero.

1.2.1.1 Propriedades ferroelétricas

Uma das características mais importantes dos materiais ferroelétricos é o ciclo de histerese, caracterizado pela dependência não linear entre a polarização (P) e o campo elétrico aplicado (E), conforme apresentado na figura 1.2-3. Esta resposta não linear é fortemente dependente das propriedades microestruturais do material [15].

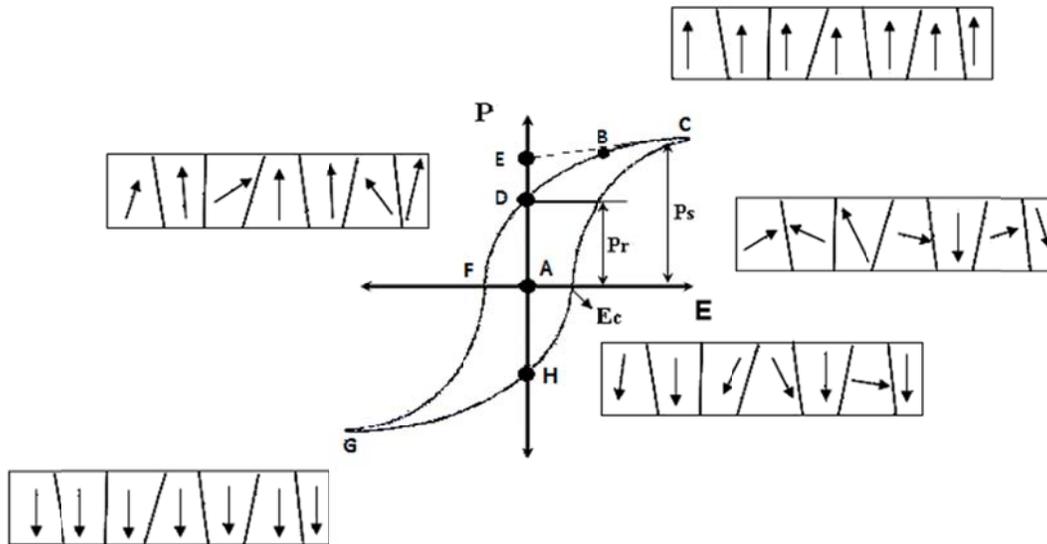


Figura 1.2-3. Ciclo de histerese característico de um material ferroelétrico, mostrando a orientação dos dipolos em função campo elétrico [20]. I- Dipolos orientados aleatoriamente (A), II- Dipolos orientados na direção do campo na saturação (C), III- Dipolos orientados para campo zero (D), IV- Dipolos orientados na direção do campo (negativo) na saturação (G) e V- Dipolos orientados para campo zero (H).

Para um material que possui tais características ferroelétricas, no seu estado virgem (sem aplicação do campo elétrico) ele apresenta os dipolos orientados de forma aleatória, dado pelo ponto (A) da figura 1.2-3. Após aplicar um campo elétrico alternado de baixa intensidade, haverá somente uma relação linear entre polarização e o campo elétrico externo. A energia do campo elétrico não é suficiente para que todos os dipolos intrínsecos do material se orientem em uma dada direção. Deste modo, ao retirar o campo elétrico externo, os dipolos se orientam em sua maioria na configuração inicial. Ao aumentar a intensidade do campo elétrico externo, a energia é suficiente para que os dipolos comecem a se orientar de forma permanente, representado no ponto B. Entretanto, quando o campo elétrico se torna muito intenso, a energia é suficiente para conseguir orientar todos os dipolos (ou a grande maioria) existentes no material (ponto C), chegando ao estado de saturação, em que não é possível atingir estados superiores de polarização. A extrapolação do segmento BC até o eixo da polarização dá a polarização espontânea (P_s) do material, representada pelo ponto (E). Ao diminuir a intensidade do campo elétrico externo até ficar nulo, alguns domínios se reorientam de forma que a energia das tensões mecânicas internas se minimize, configurando o estado

de polarização remanescente (P_r), dado pelo ponto (D). Para atingir um estado de polarização nula, o sentido do campo deve ser invertido até o ponto (F). O campo necessário para anular a polarização é conhecido como campo coercitivo (E_C). Um novo aumento do campo, porém na direção negativa, causará um novo alinhamento dos dipolos na direção contrária ao estado anterior, dado pelo ponto (G). Novamente, o campo é invertido e reduzido a zero para completar o ciclo e o material exibe uma polarização remanescente ($-P_r$), porém invertida com relação a polarização remanescente inicial, agora dado pelo ponto (H). O campo necessário para que a polarização seja nula novamente é chamado de campo coercitivo (E_C), desta forma, fechando o ciclo de histerese [15, 16].

1.2.1.2 Domínios ferroelétricos

Durante a síntese de um material ferroelétrico, após a sinterização, no período transiente de resfriamento, ocorre a formação de regiões em que há orientações preferenciais dos dipolos elétricos. Podem existir regiões em que os dipolos se orientem em direções diferentes. Isto acontece devido à tendência de minimização da energia potencial eletrostática, assim como também a minimização da energia de tensões mecânicas. Estas regiões com orientação uniforme dos dipolos são conhecidas como domínios ferroelétricos [17]. A energia eletrostática do domínio diminui com o aumento do número de domínios formados, devido à diminuição do campo despolarizante (E_d) que tem orientação contrária à polarização espontânea (P_s), como mostrado na figura 1.2-4.

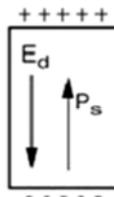


Figura 1.2-4. Representação esquemática de um campo de despolarização (E_d) e da polarização espontânea (P_s) para um material ferroelétrico.

Este processo de formação dos domínios não continua indefinidamente, porque certa quantidade de energia é armazenada nas regiões de interface entre os diferentes domínios [1]. Quando a energia da interface diminui até um determinado valor crítico, em que há uma diminuição do campo despolarizante, a energia potencial se torna mínima e então sob esta condição a configuração do domínio está em equilíbrio [1].

As interfaces entre domínios de direções diferentes são chamadas de paredes de domínios [17]. Existem paredes de domínios separadas por domínios de polarizações opostas, ou seja, orientadas em 180° de uma em relação à outra, dado pelo segmento BB' da figura 1.2-5. Tais domínios são denominados domínios de 180° . Também existem regiões em que as paredes de domínios são separadas por domínios de polarização perpendiculares entre si, formando um ângulo de 90° , representadas pelos segmentos AA' da figura 1.2-5. Estes domínios são denominados domínios de 90° .

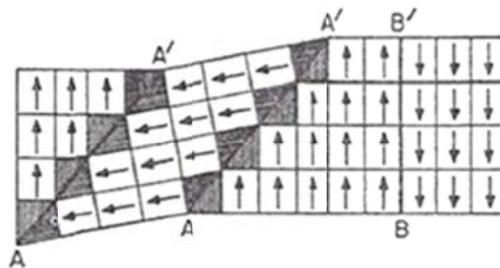


Figura 1.2-5. Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: as regiões demarcadas pelo AA' representam as paredes de domínio de 90° (com polarização espontânea perpendicular entre domínios adjacentes) e a região demarcada pelo segmento BB' representa a paredes de domínio de 180° (com polarização espontânea antiparalela entre domínios adjacentes).

1.2.1.3 Transições de fases

Ferroelétricos normais e relaxores

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados de acordo com o tipo de transição de fase em ferroelétricos normais e relaxores. Ferroelétricos 'normais', tais como o titanato de bário (BaTiO_3) ou titanato de chumbo (PbTiO_3), se caracterizam por apresentarem transição entre as fases paraelétrica e ferroelétrica em temperaturas muito bem definidas [21]. A temperatura na qual se dá essa transição de fases é chamada temperatura de Curie, T_C . Além disso, a mudança com a temperatura da polarização

espontânea do material também é outra característica muito importante desses materiais. Especificamente, com o aumento da temperatura da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em T_C (assumindo seu máximo valor nessa temperatura, $\sim T_m$) com um pico estreito bem definido. Por sua vez, a curva de polarização espontânea em função da temperatura decai até zero nessa mesma temperatura, de forma abrupta ou lentamente para transições de fases de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente [16]. Vale ressaltar que as curvas da parte imaginária da permissividade dielétrica, nas quais estão embutidas as perdas de energia relacionadas com a reorientação da polarização espontânea (e conseqüentemente ao movimento de paredes de domínios), também apresentam uma anomalia em T_C , alcançando seus máximos valores nessa temperatura. É importante salientar que, nos ferroelétricos normais, a temperatura de transição de fases não experimenta variação com a frequência do campo aplicado. Este comportamento pode-se observar explicitamente na figura 1.2-6, com a dependência de permissividade dielétrica com a temperatura para um material ferroelétrico conhecido [22]. Ainda, as curvas de $1/\epsilon'$ vs T seguem um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) para temperaturas superiores à T_m .

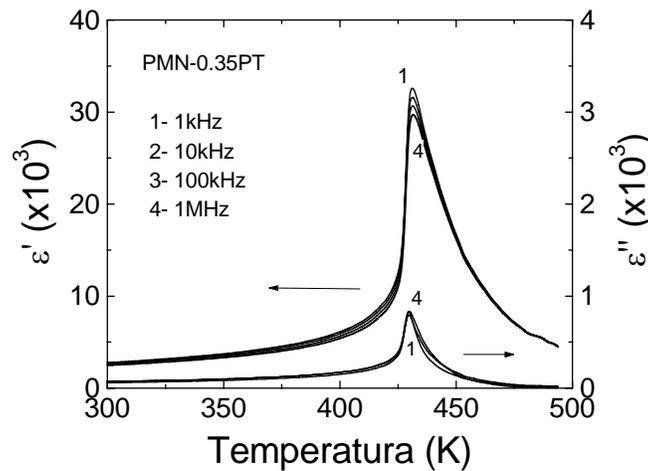


Figura 1.2-6. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o sistema ferroelétrico PMN-PT [22], com características de um ferroelétrico normal.

Por outro lado, ferroelétricos relaxores se caracterizam por apresentarem uma curva de permissividade dielétrica com temperatura mais alargada chamada de transição de fases difusa (TFD). A figura 1.2-7 mostra esta dependência para um material

ferroelétrico com tais características [23], em que se pode definir uma permissividade dielétrica máxima, ϵ'_m , com sua correspondente temperatura de máximo, T_m . Esse tipo de transição estende-se em um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica. Dentro desse intervalo de temperaturas, esses materiais têm suas propriedades físicas intensificadas, o que os torna altamente visados para aplicações tecnológicas [17, 19].

Além disso, dentro da região de TFD, as curvas de permissividade dielétrica (partes real e imaginária) apresentam uma considerável dispersão com a frequência do campo elétrico aplicado. Essa dispersão ocorre de maneira distinta nas curvas de permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''). Este comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência está exemplificado na própria figura 1.2-7.

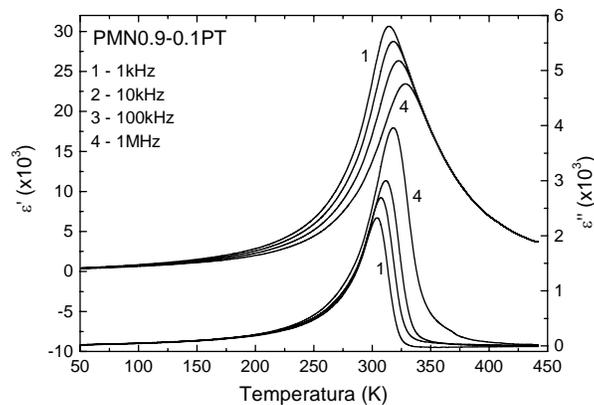


Figura 1.2-7. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da temperatura e da frequência para o sistema ferroelétrico PMN-PT [23], mostrando características relaxoras.

Podemos observar que na parte real da permissividade, a dispersão da permissividade com a frequência acontece desde temperaturas inferiores até temperaturas entorno de T_m , enquanto na parte imaginária, a dispersão é verificada para regiões de temperaturas entorno e acima da temperatura na qual a curva de ϵ'' vs. T apresenta seu máximo valor (T'_m). Ainda com o aumento da frequência, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de ϵ' diminuem enquanto os valores de ϵ'' , T_m e T'_m aumentam. Nos materiais relaxores, um comportamento do tipo Curie-Weiss para

as curvas de $1/\varepsilon'$ vs. T somente é observado para temperaturas muito superiores à T_m . Com o resfriamento, um desvio muito acentuado desse comportamento é usualmente observado, principalmente na medida em que a temperatura se aproxima de T_m . Nesses materiais, o comportamento da polarização com o campo elétrico apresenta características similares aos ferroelétricos normais somente para temperaturas muito inferiores à T_m , ou seja, típicas curvas de histerese ferroelétrica são obtidas nessa região. A identificação da origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas [24, 25], e a causa tem sido relacionada às características estruturais associadas principalmente com flutuações na composição.

Transição de fase displaciva e ordem-desordem

Outra propriedade importante que experimentam os materiais ferroelétricos está relacionada às características displaciva (TFD) e/ou ordem-desordem (OD) da transição de fase, as quais possuem propriedades significativamente diferentes relacionadas com o deslocamento dos íons fora do centro de simetria [26, 27, 28]. Em transições de fase do tipo displaciva, ambas as fases acima e abaixo da temperatura de transição são ordenadas, porém com diferentes simetrias. Poderíamos citar, por exemplo, o sistema $Ba_2KNb_5O_{15}$ e o $BaTiO_3$ com estruturas do tipo tetragonal bronze tungstênio (TTB) e perovskita, respectivamente, em que os cátions Nb^{5+} e Ba^{2+} , na fase paraelétrica, encontram-se situados no centro de simetria do octaedro que formam os íons oxigênio. Já na fase ferroelétrica, o caráter polar está caracterizado por pequenos deslocamentos dos íons fora do centro de simetria do octaedro (figura 1.2-8). No caso de sistemas ferroelétricos com transição de fase do tipo OD, o cristal encontra-se desordenado acima da temperatura de transição e parcialmente ordenado para $T < T_m$, ou seja, para transições de fase tipo OD, os átomos estão fora do centro de simetria (ou posição de equilíbrio) na região paraelétrica, originando assim uma polarização local e, portanto, a existência de algumas regiões polares dentro da fase paraelétrica. Resultados mais recentes de medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura [29] mostram a existência de uma transição do tipo OD em materiais convencionalmente caracterizados por possuir características displacivas na transição de fases, o que sugere, como regra geral, que a transição estrutural não é completamente nem displaciva nem do tipo ordem-desordem, mas sim uma combinação de ambos os tipos na grande

maioria dos compostos ferroelétricos, principalmente devido à desordem composicional.

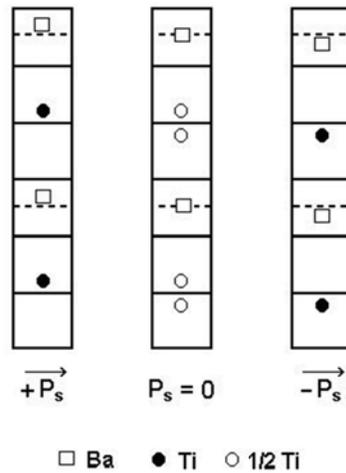


Figura 1.2-8. Disposição dos íons bário e titânio ao longo do eixo polar para as fases ferroelétrica e paraelétrica do BaTiO₃.

Quando se dopa um material ferroelétrico com átomos de diferente natureza (raio atômico, valência etc.), a presença de íons com diferentes características, referente a um sítio cristalográfico determinado, pode induzir pequenas distorções da rede cristalina que são refletidas em algum outro tipo de transição em relação a variáveis, tais como temperatura e composição. Neste sentido, muitos materiais ferroelétricos apresentam transições cristalográficas que estão associadas com o comportamento elástico da rede e, conseqüentemente, apresentam um forte acoplamento entre suas propriedades elétricas e elásticas. Estes materiais são conhecidos tipicamente como cristais ferróicos [30]. Dentre os cristais ferróicos comumente conhecidos, encontramos não só os materiais ferroelétricos, mas também os ferroelásticos, que possuem dois ou mais estados de orientação de domínios, que pode ser mudada sob aplicação de uma tensão mecânica.

1.2.2 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

Os ferroelétricos, que têm sido talvez mais estudados, são aqueles que apresentam estrutura perovskita (tais como o BaTiO₃, PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, PMN, etc.) [17], nome atribuído por analogia à estrutura observada no mineral titanato de cálcio (CaTiO₃). A

estrutura perovskita, representada na figura 1.2-9, possui uma fórmula química geral muito simples, dada na forma ABO_3 , sendo A um metal di- ou trivalente e B outro metal tetra- ou pentavalente. Como podemos observar na figura 1.2-9 (a), os átomos A ocupam os vértices do cubo, enquanto os átomos B estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os átomos do sítio B. Vale ressaltar que os átomos do centro dos octaedros são os que sofrem o deslocamento que dá origem à ferroeletricidade nesses materiais, como ilustrado na figura 1.2-9 (b). A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons A^+ , B^+ e O^{2-} dentro da célula unitária da estrutura perovskita.

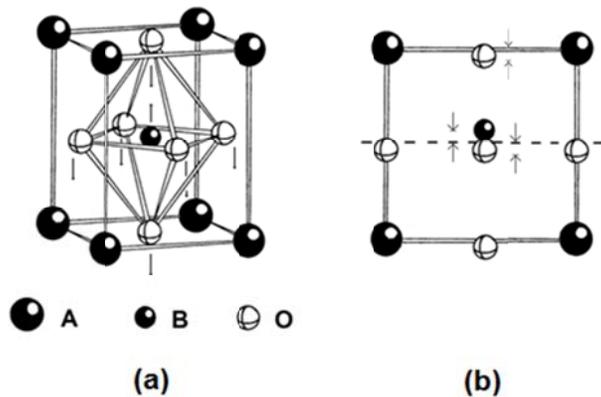


Figura 1.2-9. Estrutura perovskita típica do titanato de bário ($BaTiO_3$) [21]: (a) vista tridimensional e (b) vista bidimensional.

A classe de materiais cerâmicos que possuem estrutura cristalina do tipo perovskita é caracterizada por uma riqueza de fenômenos e propriedades, as quais incluem a ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, eletroestrição, entre outras, manifestando em muitos casos altas permissividades dielétricas e excelentes propriedades óticas [17]. Tais propriedades garantem o uso destes sistemas em uma ampla e variada faixa de dispositivos de consumo para fins comerciais e militares. Na fórmula química da estrutura perovskita (ABO_3), deve-se levar em consideração que os íons A apresentam um raio iônico superior ao raio iônico dos íons localizados no sítio B da estrutura.

No entanto, o raio iônico dos íons localizados nos sítios A e B pode variar de acordo com o elemento correspondente. Devido à variedade de cátions de diferentes raios iônicos que podem ser substituídos dentro da estrutura perovskita foi demonstrado [31] que a estabilidade da estrutura perovskita é determinada por um parâmetro denominado *fator de tolerância* (t), cujo valor varia entre 0.9 e 1.0, e é definido de acordo com a equação (6).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_B)}{(R_B + R_O)} \quad (6)$$

Os parâmetros R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos dos íons localizados no sítio A, no sítio B e do oxigênio (O), respectivamente. Quando $t > 1$, os íons podem se mover dentro do octaedro formando os dipolos elétricos; estruturas desse tipo tendem a ser ferroelétricas (por exemplo, o BaTiO_3 apresenta fator de tolerância $t=1.06$).

1.2.2.1 O sistema BaTiO_3 : características e propriedades

O primeiro sistema ferroelétrico com estrutura perovskita a ter suas propriedades físicas e químicas estudadas foi o BaTiO_3 . Conforme apontado anteriormente, o BT possui estrutura perovskita, representada na figura 1.2-10, em que os íons Ba^{2+} e Ti^{4+} se localizam nos sítios A e B, respectivamente, apresentando simetria tetragonal na fase ferroelétrica correspondente à região de temperaturas de $5^\circ\text{C} \leq T \leq 120^\circ\text{C}$.

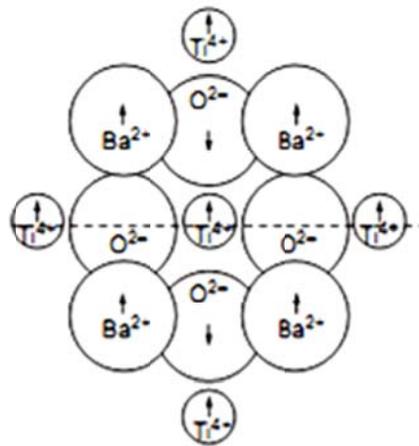


Figura 1.2-10 Deslocamento dos íons na estrutura perovskita do BaTiO_3 , formando o momento de dipolo elétrico.

Esta simetria é representada pela configuração de um cubo alongado (ou deformado) levemente ao longo de uma direção específica, como mostrado anteriormente na figura 1.2-9. O momento de dipolo resulta do deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} de suas posições de equilíbrio. Os íons oxigênicos estão localizados, levemente deslocados abaixo dos centros de cada uma das faces, ao mesmo tempo em que o íon Ti^{4+} encontra-se localizado acima do centro da célula unitária. Assim, um momento de dipolo permanente está associado com cada uma das células unitárias. A polarização espontânea resulta como consequência das interações entre dipolos permanentes adjacentes, os quais estão alinhados todos na mesma direção [1]. No exemplo mostrado na figura 1.2-10, o deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} será o mesmo para todas as células unitárias contidas dentro de um volume determinado. No entanto, quando o material é submetido a altas temperaturas, acima da temperatura de Curie ($\sim 120^\circ C$), a célula unitária torna-se cúbica. O material possui, portanto, uma estrutura perovskita de maior simetria e o comportamento ferroelétrico desaparece.

Influência da temperatura

Tomando como exemplo a estrutura perovskita apresentada na figura 1.2-10 para o caso específico do titanato de bário, observa-se que o volume da célula unitária deve-se à presença do cátion Ba^{2+} (de grande tamanho) no sítio de número de coordenação 12, o que provoca um grande volume do octaedro de oxigênio dentro do qual o íon Ti^{4+} pode-se deslocar do seu centro de simetria. Este efeito origina distorções cristalográficas de modo que o vetor momento de dipolo elétrico da célula unitária é fortemente afetado pela temperatura e, portanto, observa-se uma mudança no sistema cristalino conforme ilustrado na figura 1.2-11:

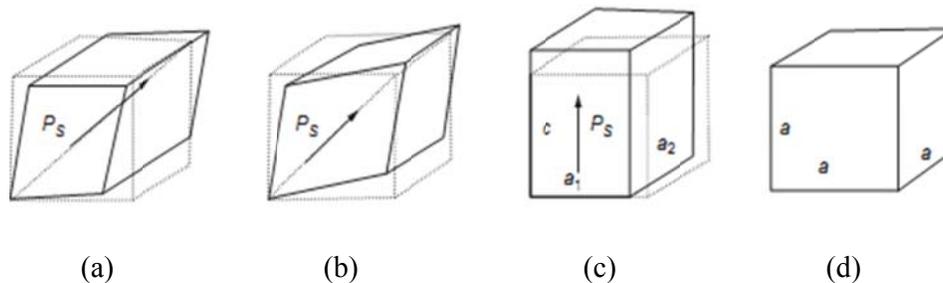
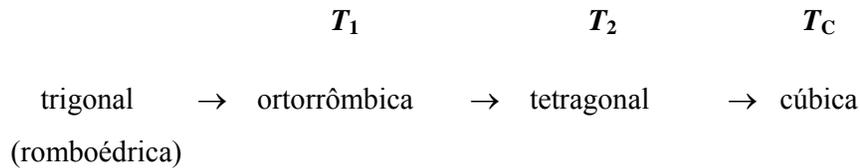


Figura 1.2-11. Distorções da célula unitária da estrutura perovskita em função da temperatura, mostrando as diferentes simetrias estruturais: (a) romboédrica, (b) ortorrômbica, (c) tetragonal e (d) cúbica.

Estas modificações estão relacionadas com grandezas termodinâmicas, tais como energia, entropia e calor específico [1]. De acordo com a figura 1.2-11, existem três modificações pseudocúbicas para a estrutura perovskita básica que estão relacionadas com cada transição característica do titanato de bário, e podem ser representadas de acordo ao seguinte diagrama:



Para temperaturas acima da temperatura de transição de fases (T_C), a estrutura assume uma simetria cúbica e o material se encontra no estado paraelétrico, ou seja, no estado não polarizado e não apresentando, portanto, propriedades ferroelétricas. Para temperaturas entre 120 °C e 5 °C, a estrutura assume simetria tetragonal com eixo polar alinhado na direção [001]. Para temperaturas abaixo de 5 °C, o sistema passa por uma transição de fases cristalográfica possuindo uma estrutura com simetria ortorrômbica de maior estabilidade, formada por um alongamento na diagonal da face frontal com direção do eixo polar na direção [110]. Esta simetria permanece estável para temperaturas entre 5 °C e -90 °C. Abaixo de -90 C, a estrutura passa a ter simetria romboédrica formada pelo alargamento da célula unitária ao longo da diagonal principal com o eixo polar orientado na direção [111].

No diagrama apresentado anteriormente, T_C representa a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, enquanto as outras duas transições de baixas temperaturas (T_1 e T_2) correspondem a transições ferroelétricas-ferroelásticas [32]. Em cada temperatura de transição, o vetor \vec{P}_s muda sua direção de modo que para cada região a direção está caracterizada pelas contribuições [111] para a fase romboédrica (trigonal), [110] para a fase ortorrômbica e [100] para a fase tetragonal. As transições de fases características do titanato de bário podem ser reveladas a partir da curva representada na figura 1.2-12, que mostra a dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura.

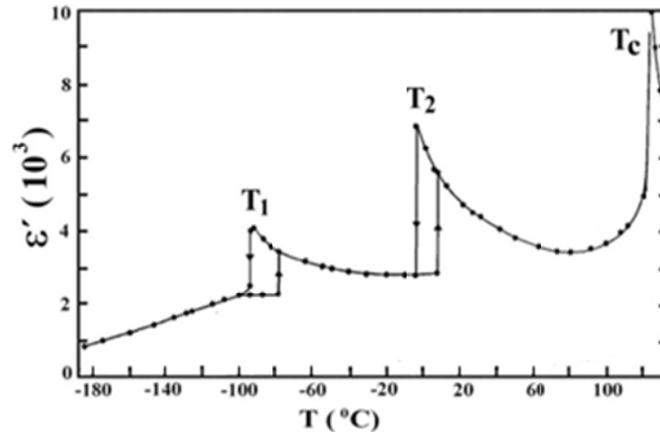


Figura 1.2-12. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema titanato de bário [33], revelando as três transições estruturais presentes em temperaturas características T_1 , T_2 e T_c .

As propriedades dielétricas do sistema BT, assim como a temperatura de transição, tornam-se gradualmente dependente da composição quando usado outro elemento como aditivo. Neste exemplo, a substituição homovalente de Ba^{2+} por Ca^{2+} modifica certamente a T_c [32]. No entanto, as outras temperaturas de transição T_1 e T_2 permanecem invariáveis. Por outro lado, a substituição de Ba^{2+} por Pb^{2+} conduz a uma única transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (tetragonal-cúbica) sem a aparição das transições em T_1 e T_2 [32]. Desta maneira, é importante salientar que a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica é grandemente influenciada pela natureza do íon substitucional, e a mudança nas propriedades está sujeita principalmente a fatores químicos, tais como configuração, tamanho e número de coordenação.

Defeitos químicos

Em sistemas cristalinos iônicos, tais como cerâmicas, o transporte de cargas está associado a defeitos químicos. Dentre eles, as vacâncias têm motivado a atenção de intensos estudos, pois afetam consideravelmente as propriedades físicas do material. Os defeitos químicos de maior interesse no BaTiO_3 são as vacâncias causadas quando o sistema é dopado com elementos de maior valência à do íon Ba^{2+} , como os íons de terras raras conhecidos como lantanídeos, Ln^{3+} . A diferença de cargas gerada pela inclusão desses elementos Ln^{3+} na matriz do BT é compensada pela criação de vacâncias de determinados elementos que são responsáveis por um efeito adicional no material, relacionado à condução [34]. Devido à agitação térmica, os átomos de um

cristal real estão sempre vibrando e quanto maior a energia térmica maior será a chance dos átomos saírem de suas posições de equilíbrio, deixando um espaço vazio em sua posição original. Este efeito recebe o nome de vacância [34]. Ao dopar o sistema, tanto no sítio A quanto no B da estrutura perovskita, por um elemento de maior valência, as vacâncias são criadas para manter a neutralidade da carga. Estes elementos de maior valência, usados como dopantes, são chamados de íons doadores.

O ato de dopagem afeta drasticamente as propriedades do material. Quando o BaTiO_3 é modificado com elementos na forma de óxidos com fórmula química geral Ln_2O_3 . Os defeitos formados na estrutura podem ser vacâncias de bário, de titânio ou de oxigênio [35]. Especificamente no caso dos átomos de oxigênio, as vacâncias estão diretamente relacionadas com o fator temperatura e, conseqüentemente, o mecanismo de condução resultante é termicamente ativado. Além da criação de vacâncias resultante do processo de dopagem, ocorrem outras modificações estruturais (deformação) que estão influenciadas tanto pelo tipo de dopante quanto pela sua quantidade, alterando assim a temperatura de Curie do material e outros parâmetros característicos. Estudos detalhados da estrutura eletrônica do BaTiO_3 são de extrema importância para melhor entender os mecanismos de condução em cerâmicas policristalinas. Conforme citado anteriormente, o BaTiO_3 é um material isolante sendo eletricamente neutro em seu estado puro. O ato de dopagem na estrutura perovskita causará uma mudança nas propriedades eletrônicas, produzindo assim modificações estruturais e a criação de defeitos [36].

1.3 Propriedades semicondutoras em materiais ferroelétricos

Os materiais semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T=0$ K, separadas por uma lacuna de energia da ordem de 1–2 eV [36]. Devido a esta pequena lacuna (conhecida como ‘*gap*’), o número de elétrons na banda de condução é considerável à temperatura ambiente, porém menor que os elétrons livres nos metais (condutores), resultando em uma condutividade intermediária entre os materiais isolantes e os condutores. A diferença principal associada aos semicondutores, isolantes e metais está relacionada às características da banda de valência e banda de condução, bem como aos parâmetros elétricos, tendo

como exemplo a resistividade. As bandas de valência e de condução estão separadas por uma banda proibida (lacuna ou ‘gap’) que representa a diferença de energia entre a banda de valência (U_c) e a banda de condução ($U_g = U_c - U_v$). Uma representação esquemática do diagrama de bandas está apresentada na figura 1.3-1. O parâmetro U_F representa a energia associada ao nível de Fermi, definido como o nível em que não há estados ocupados.

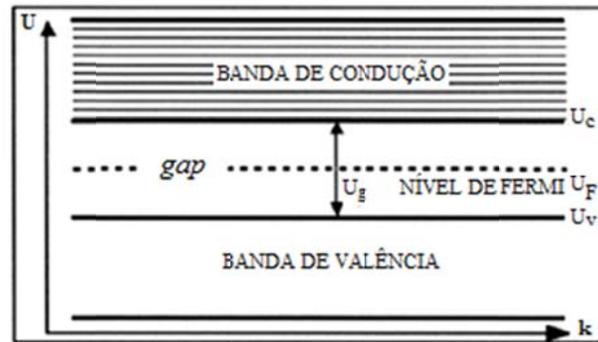


Figura 1.3-1. Representação esquemática do diagrama de bandas para um material semiconductor.

Uma banda completamente cheia não contribui para o fluxo de corrente, pois não existe espaço livre para as partículas se locomoverem. Se banda de condução estiver vazia à temperatura de 0 K, o material semiconductor comporta-se como um material isolante. Porém, para temperaturas próximas à temperatura ambiente, os elétrons da camada de valência possuem energia suficiente para saltar da banda de valência até a banda de condução e se tornarem elétrons livres. A principal diferença entre os metais e os semicondutores é que os metais apresentam portadores de cargas livres, enquanto que nos semicondutores puros, para as cargas se tornarem livres, elas precisam de uma ativação térmica. Deste modo, os semicondutores são fortemente dependentes da temperatura e pode-se concluir que os isolantes, semicondutores e condutores podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica, como mostrado na figura 1.3-2:

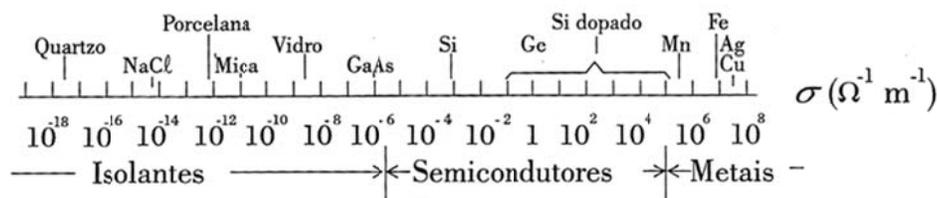
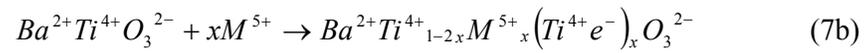
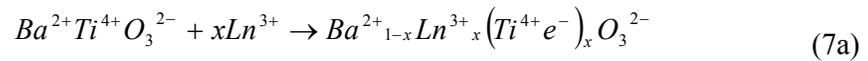


Figura 1.3-2. Faixa de valores da condutividade elétrica para uma variedade de materiais [36, 37].

Como descrito anteriormente, os semicondutores apresentam baixa condutividade elétrica, quando comparados aos condutores, porém o valor da condutividade pode ser aumentada pela presença de impurezas, ou seja, inclusão de átomos diferentes dos que compõem o material. O processo de inclusão de átomos de elementos conhecidos como impureza em um semicondutor é chamado de dopagem [37].

1.3.1 Semicondutividade em materiais a base de BaTiO₃

As propriedades semicondutoras de um material ferroelétrico, especificamente no sistema BaTiO₃, parcialmente dopado com cátions trivalentes, tais como La³⁺, Er³⁺, Gd³⁺, nas posições do Ba²⁺, ou tetra e penta-valentes, tais como o Ta⁴⁺ e Nb⁵⁺, nas posições do Ti⁴⁺, têm sido amplamente reportadas na literatura [38, 39]. Normalmente, o sistema BT puro é considerado um material isolante, com banda proibida de aproximadamente 3 eV, e valor de resistividade da ordem de 10¹⁰ Ω·cm, à temperatura ambiente [40]. No entanto, valores de resistividade entre 10³–10⁵ Ω·cm podem ser obtidos para o mesmo material no estado semicondutor. Observa-se que a substituição parcial de Ba²⁺ ou Ti⁴⁺ por cátions tri- ou penta-valentes (Ln³⁺ ou M⁵⁺, respectivamente), resulta em um excesso de carga positiva. Portanto, para satisfazer a neutralidade da carga elétrica, o íon Ti⁴⁺ deve capturar um elétron (e⁻), dando como resultado, para ambos os casos, uma equação de reação do tipo às mostradas nas equações (7a) e (7b).



As propriedades condutoras podem ser representadas quantitativamente a partir da condutividade elétrica (σ) definida mediante a equação (8), para o caso específico de um material com condução do tipo n .

$$\sigma = e\mu n \quad (8)$$

O parâmetro e representa a carga do elétron, n é a concentração de elétrons livres e μ representa a mobilidade dos elétrons; a maior parte da contribuição vem dos portadores tipo n . Em sistemas óxidos cristalinos, as ligações são formadas pela transferência completa de elétrons dos átomos do metal para átomos não metálicos, tornando-se então cada átomo um íon. Esses íons tornam-se estáveis, o que torna difícil de remover elétrons ou criar buracos (vacâncias), implicando que as bandas de energia sejam mais largas. O BaTiO_3 , por exemplo, que apresenta uma lacuna da ordem de 3 eV, possui uma estrutura eletricamente neutra, em que cada átomo de titânio possui quatro elétrons na camada de valência, cada átomo de bário possui dois elétrons na camada de valência e cada átomo de oxigênio possui dois elétrons na camada de valência, sendo a estrutura (célula unitária) do BT eletricamente neutra. No entanto, as propriedades condutoras do BaTiO_3 podem ser alteradas pela presença de impurezas, ou seja, por inclusão de átomos diferentes, processo este conhecido como dopagem.

Os semicondutores que possuem impurezas são chamados de dopados ou extrínsecos [41] e podem ser classificados em tipo n e tipo p . Basicamente, os semicondutores extrínsecos são aqueles em que alguns dos átomos de base são substituídos por outros designados como impurezas de substituição. Embora para muitos materiais a concentração destes átomos de impurezas é, em geral, extremamente baixa, podendo ser da ordem de 1 para 1 milhão de átomos da base, a sua inclusão na rede cristalina não modifica apreciavelmente a estrutura de bandas do semicondutor, mas pode promover alterações significativas em suas propriedades elétricas. Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados de tipo n (de negativo), enquanto os de maior concentração de buracos são chamados do tipo p (de positivo). A condutividade destes materiais varia pouco ou sutilmente com a temperatura, mas a sua intensidade pode ser controlada pela concentração de impurezas [37, 41].

1.3.2 Efeito PTCR

Além das características semicondutoras encontradas em materiais à base de BaTiO_3 , quando dopado com íons doadores, outra característica interessante apresentada por estes materiais é a anomalia apresentada na dependência da resistividade com a temperatura, denominado efeito PTCR (*Positive Temperature*

Coefficient of Resistivity) [42]. Este efeito consiste em um aumento abrupto da resistividade para temperaturas próximas de T_C . A curva característica de materiais com propriedades PTCR está mostrada na figura 1.3-3.

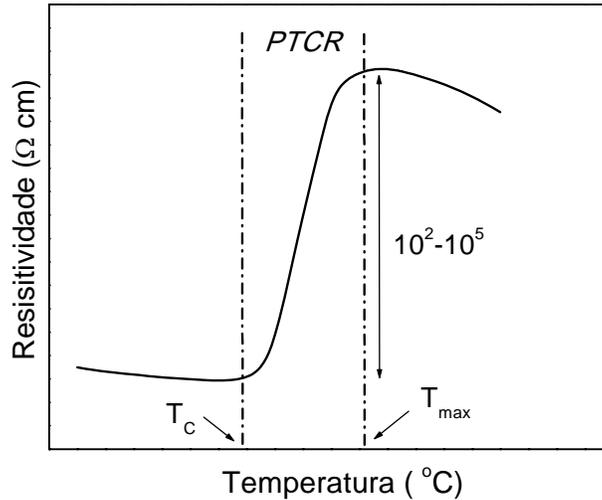


Figura 1.3-3. Dependência da resistividade com temperatura: curva característica do efeito PTCR.

O fato de este comportamento (PTCR) ser observado nos materiais em forma de cerâmicas policristalinas, e não em monocristais, indica claramente a importância dos defeitos nos contornos de grãos na indução deste fenômeno [43]. Embora o efeito PTCR em cerâmicas de titanato de bário tenha sido descoberto há várias décadas, a teoria para sua explicação ainda está em discussão, no intuito de melhor compreender o verdadeiro mecanismo envolvido neste fenômeno. Neste sentido, alguns modelos foram propostos na literatura e aceitos de maneira positiva na comunidade científica. O primeiro modelo descrito para explicar o efeito PTCR foi proposto por Heywang e colaboradores [44]. De acordo com este modelo, o aumento da resistividade é explicado pela formação de duplas barreiras de potenciais em torno dos contornos de grão. Estas barreiras são, segundo este modelo, originadas pela formação de estados aceitadores na superfície dos grãos, dando-lhe caráter de região semicondutora de tipo p . Em outras palavras, uma junção pn é formada nas regiões intergranulares. Em particular, este modelo considera defeitos de vacâncias catiônicas (Ba^{2+} e/ou Ti^{4+}) como responsáveis destes estados aceitadores.

Apesar da concordância entre autores sobre a formação destas barreiras de potencial e a sua associação direta com o efeito PTCR, têm existido algumas divergências sobre a verdadeira causa da formação dos estados aceitadores na superfície dos grãos. Vale ressaltar, por exemplo, o modelo proposto por Jonker [45], em que o autor associa tal efeito à quimiabsorção de oxigênio proveniente da atmosfera durante o processo de síntese do material. Neste processo, os átomos de oxigênio são difundidos nos contornos dos grãos, atraindo elétrons das proximidades dos íons (superficiais) de Ti^{+3} , dando como resultado a criação de uma barreira de potencial nos contornos dos grãos, conforme representado na figura 1.3-4.

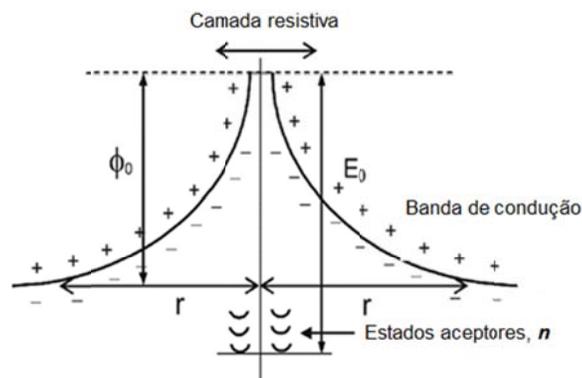


Figura 1.3-4. Representação esquemática da formação da barreira potencial próxima ao contorno do grão [45].

Além disso, o modelo argumenta porque o efeito PTCR ocorre para temperaturas próximas à temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (T_C). Para temperaturas inferiores à T_C , a resistividade é pequena devido ao fato de que a polarização espontânea (arranjo ordenado de domínios ferroelétricos) destrói a barreira de potencial. Na interface entre dois cristais com orientação diferente de polarização, a estrutura do domínio não possui uma orientação preferencial, havendo, portanto, uma componente não contínua da polarização, ou seja, a componente positiva do dipolo cancelará a carga negativa proveniente da dopagem, estabelecendo uma região de baixa resistividade na fase ferroelétrica e um aumento da condutividade.

Descrição matemática do efeito PTCR

As duplas barreiras de potencial se originam da carga negativa adicionada na estrutura. A causa do efeito PTCR está relacionada com o aprisionamento do elétron entre as duplas barreiras de potencial. O efeito PTCR é explicado como tendo suas origens na resistência da região dos contornos dos grãos, que aumenta exponencialmente com a temperatura na região próxima à transição de fases ferroelétrica-paraelétrica [42]. Portanto, o efeito PTCR depende do número de grãos por unidade de volume, ou seja, das características microestruturais do material e da quantidade de íons doadores e aceitadores. A probabilidade dos elétrons superarem a barreira potencial e saltarem de um grão para outro é dada pela dependência da resistência nos contornos dos grãos com a temperatura, de acordo com a equação (9), sendo A' um fator pré-exponencial proporcional a T^2 , k é a constante de Boltzmann e φ é a altura da barreira de potencial (conhecida como energia de ativação).

$$R_{cg} = A' \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (9)$$

Por outro lado, outro fator importante a considerar é que a altura da barreira de potencial é fortemente dependente da concentração de dopantes. A dependência da altura da barreira com a concentração de estados doadores e aceitadores (N_d e N_s , respectivamente) foi demonstrada por Heywang [42] e é representada pela equação (10):

$$\varphi = \frac{eN_s^2}{8\epsilon\epsilon_0N_d} \quad (10)$$

Nesta relação descrita acima, N_d representa a concentração de estados doadores ionizados, ϵ representa a permissividade dielétrica do grão e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Pode-se observar claramente que a energia de ativação é inversamente proporcional à permissividade dielétrica. Sabe-se que, para ferroelétricos convencionais, para temperaturas acima da temperatura de Curie (T_C), a permissividade dielétrica dos grãos diminui, obedecendo a lei de Curie-Weiss, de modo que a altura da barreira deve ter um aumento considerável. Considerando as equações (9) e (10), pode-

se estabelecer uma relação entre a resistência dos contornos dos grãos (R_{cg}) e a concentração de dopantes, tendo como resultado a relação dada pela equação (11):

$$R_{cg} = A' \exp\left(\frac{e^2 N_s^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_d kT}\right) \quad (11)$$

Considerando agora a relação da permissividade com a temperatura dada pela lei de Curie-Weiss, segundo a equação (5) apresentada na seção 1.2, podemos chegar a uma relação geral que descreve o comportamento da resistência do contorno do grão em função da temperatura, levando em conta a concentração de dopantes e a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (T_C), dada ela equação (12):

$$R_{cg} = A' \exp\left[\frac{e^2 N_s^2}{8N_d kT} \left(1 - \frac{T_C}{T}\right)\right] \quad (12)$$

De acordo com essa equação, a resistência (ou resistividade) vai aumentar com a temperatura na fase paraelétrica. A barreira de potencial vai aumentar até que o nível de Fermi do contorno de grão atinge o valor da energia dos estados ocupados (aceitadores), e neste ponto a resistividade atingirá o seu valor máximo. Um aquecimento adicional causará uma redução da carga superficial devido a uma diminuição na densidade de elétrons aprisionados na barreira. Como resultado, a altura da barreira de potencial sofre uma saturação e, a partir desse ponto, a resistividade dos contornos de grãos começa a diminuir, descrevendo assim o comportamento característico de PTCR.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados os reagentes precursores ilustrados na tabela 1.

Tabela 1. Relação de materiais precursores utilizados na preparação das amostras.

Reagentes	Fórmula química	Marca	Pureza
Acetato de Bário	Ba(CH ₃ COO) ₂	Synth	99.0%
Oxido de Samário	Sm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99.9%
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99.5%
Citrato de titânio*	-	-	-
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Synth	99.0%
Ácido Nítrico	HNO ₃	Quimis	65.0%

*O citrato de titânio foi obtido no laboratório pela reação/homogeneização entre o ácido cítrico e iso-propóxido de titânio, seguindo a metodologia de Pechini, com uma proporção de 40/60, não sendo esta solução produzida comercialmente.

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós-cerâmicos tem sido de grande relevância, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós-precursores utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós, seja por métodos físicos ou químicos, utilizando várias rotas para a produção de pós-cerâmicos [46]. Várias técnicas de sínteses são utilizadas para a produção de materiais cerâmicos. O método convencional de preparação de cerâmicas, talvez seja o método mais utilizado na comunidade científica para a síntese de materiais cerâmicos. Este método envolve reações no estado sólido, gerando produtos na forma de pós. Porém, as maiores desvantagens deste método são as altas temperaturas usualmente necessárias para que as reações ocorram no estado sólido [46]. Em reações no estado sólido, os reagentes apresentam baixo coeficiente de difusão levando à formação de fases indesejáveis, obtenção de partículas de tamanho grande e pouca homogeneidade

química, principalmente se são adicionados elementos usados como dopantes [47]. Além disso, a redução do tamanho das partículas por trituração pode introduzir impurezas químicas no produto final [48].

Os métodos químicos, por outro lado, para a síntese de cerâmicas têm despertado grande interesse recentemente, pois têm o potencial de produzir cerâmicas com propriedades desejadas, e com desempenho superior ao obtido pelo método convencional, proporcionando uma maior homogeneidade das reações e obtendo-se materiais com boas propriedades microestruturais, tais como, grãos uniformes e formação de fases puras [49]. Dentre os métodos químicos utilizados para a produção de cerâmicas de alta pureza, destacam-se a Deposição Química de Vapor (CVD), o Processo de Sol-Gel (SG), a Pirólise de Precursores Poliméricos (PPP) [50] e o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) [51]. Devido a essas vantagens, neste trabalho foi usado um método químico para a produção de materiais cerâmicos de interesse. Particularmente, foi utilizado o MPP, comumente conhecido como método de Pechini, proporcionando um processo alternativo e promissor para a obtenção de pós-nanométricos, com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua produção [51]. Neste contexto, amostras cerâmicas ferroelétricas de BaTiO_3 foram obtidas neste trabalho a partir de pós com dimensão de partículas nanométrica, utilizando o método de Pechini.

2.2 Método de Pechini

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini, em 1967 [51]. Em seu projeto original, Pechini mostra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida por meio de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente, a utilização do método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta algumas vantagens, tais como, síntese em temperaturas usualmente mais baixas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós com partículas nanométricas. Porém, pode também apresentar algumas desvantagens, tais como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós-aglomerados. Em muitos

casos, toma-se por base o método original de Pechini e se realizam algumas modificações, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente. Esta rota de obtenção de pós-cerâmicos tem mostrado uma via vantajosa com relação às vias convencionais de síntese que envolve temperaturas muito elevadas [46]. Este método é caracterizado pela obtenção de polímeros por meio da reação entre citratos e alcoóis para obtenção do composto desejado, pois estes proporcionam maior homogeneidade das reações.

A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60 °C a 70 °C. Em seguida, adiciona-se o ácido (cítrico, por exemplo), para que se forme um citrato metálico e o poliálcool (neste caso o etileno-glicol), atentando para as proporções molares corretas (ver figura 2.2-1).

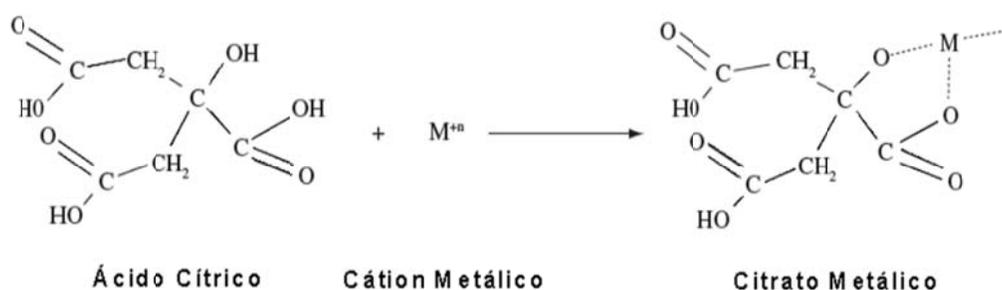


Figura 2.2-1. Reação entre o ácido cítrico e o cátion metálico formando o citrato metálico, de acordo com a metodologia de Pechini [51].

A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85 °C e 110 °C [52]. A solução resultante deve ser seca em uma estufa e submetida a um tratamento térmico para total remoção da água e de materiais orgânicos. Na produção das nanopartículas, a espuma resultante (conhecida como “puff”) deste processo térmico, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂, é moída e calcinada a temperaturas mais elevadas. As amostras resultantes serão posteriormente submetidas às mais diversas análises para confirmação das fases desejadas e das características microestruturais, tais como Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. O método desenvolvido por Pechini é hoje uma das técnicas mais viáveis e bem sucedidas na preparação de materiais em

escala nanométrica. Diferentemente do método convencional de síntese, que usa moinho de bolas para promover mecanicamente a mistura dos óxidos no método de Pechini, a reação entre os reagentes precursores é feita em solução aquosa proporcionando maior poder de reação e aumentando, assim, a eficiência da reação, além de ser uma rota economicamente viável. Neste trabalho foi utilizado citrato de titânio como reagente de partida para a preparação das amostras, por apresentar maior poder de reação, reduzindo, assim, as fases secundárias não desejadas.

2.3 Síntese das amostras de $Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram preparadas amostras cerâmicas de $BaTiO_3$ (BT) puras e modificadas com samário (Sm_2O_3), formando o composto $Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$, para concentrações de $x=0.001, 0.002, 0.003$ e 0.005 . As amostras foram identificadas como BT (para o titanato de bário puro) e BT001, BT002, BT003 e BT005 para o BT modificado com concentração de $0.001, 0.002, 0.003$ e 0.005 , respectivamente, de acordo com a tabela 2. Após a realização dos cálculos estequiométricos para obter as quantidades precisas de cada reagente, foi utilizada uma balança analítica de alta precisão (*Mettler Toledo/AG285*) para fazer a pesagem dos reagentes precursores. Depois de realizada esta etapa, parte-se para obtenção do composto desejado de acordo com a composição utilizada.

Tabela 2. Descrição das amostras obtidas e a nomenclatura utilizada para cada composição, para identificação.

Amostra	Nomenclatura
$BaTiO_3$	BT
$Ba_{0.999}Sm_{0.001}TiO_3$	BT001
$Ba_{0.998}Sm_{0.002}TiO_3$	BT002
$Ba_{0.997}Sm_{0.003}TiO_3$	BT003
$Ba_{0.995}Sm_{0.005}TiO_3$	BT005

As etapas seguidas estão descritas no diagrama representado na figura 2.3-1.

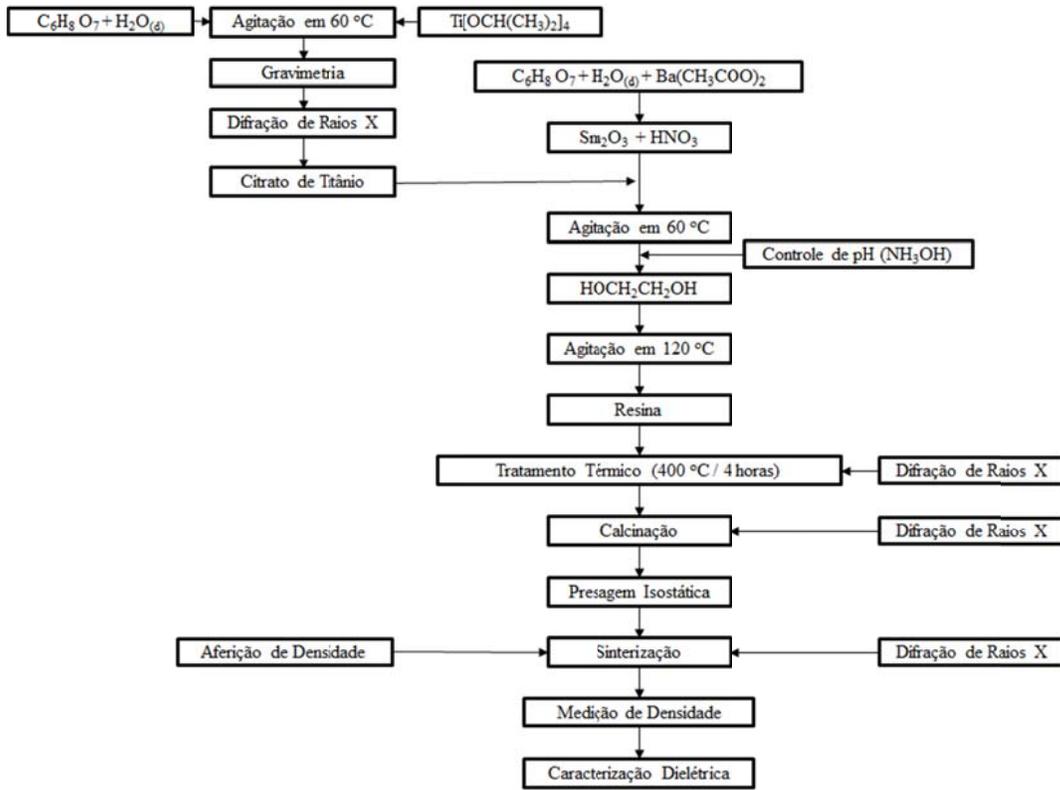


Figura 2.3-1. Etapas seguidas para a obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini.

Na síntese de materiais, utilizando método de Pechini, a primeira etapa é dada pela preparação do citrato de titânio mediante a reação entre ácido cítrico ($C_6H_8O_7 + H_2O_{(d)}$) com o isopropóxido de titânio, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, mantendo sob agitação constante em um agitador magnético em torno de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para formação de uma mistura homogênea. Posteriormente, parte-se para próxima etapa que será a dissolução do óxido de samário (Sm_2O_3) em 20 ml de ácido nítrico utilizando um agitador magnético a temperatura constante de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Separadamente, em outro agitador magnético, foi adicionado o ácido cítrico usando água destilada como solvente ($H_2O_{(d)}$), acrescentando nesta ordem o acetato de bário $[(BaCH_3COO)_2]$, o óxido de samário já dissolvido e o citrato de titânio. Após o processo de homogeneização da solução, foi feito o controle de pH utilizando como controlador de hidróxido de amônia (NH_3OH), mantendo a temperatura

constante de 60°C. Para esta síntese, o pH utilizado foi de 6. É importante salientar que o controle do pH pode variar de acordo com a síntese e com tipo de dopante a ser utilizado. Após o controle de pH, foi adicionado o etilenoglicol (HOCH₂HC₂OH), responsável pela polimerização do composto. Todo este processo foi mantido em um agitador magnético a uma temperatura constante de 120 °C, com o objetivo de promover a homogeneização do composto e eliminar o excesso de água. Em seguida, esta solução foi dividida em duas vasilhas de vidro (travessa) para realizar um tratamento térmico a uma temperatura de 400 °C durante 4 h. Neste processo, é formada a resina polimérica chamada popularmente de “puff”. Depois da formação da resina polimérica, a mesma foi desaglomerada em almofariz de ágata até ficar na forma de pó, para posteriormente ser submetida a outro tratamento térmico conhecido como calcinação.

Calcinação

O processo de calcinação é uma etapa que utiliza energia térmica para eliminar compostos orgânicos indesejados e promover a reação entre os elementos constituintes, formando, assim, a fase ferroelétrica desejada. Após a desaglomeração dos pós em almofariz de ágata, estes foram colocados em uma barquinha de alumina e levados um forno programável *EDG Equipamentos modelo EDG3P-S* para realizar o processo calcinação a 700 °C por duas 2h, seguindo uma rampa de 10 °C/min. Terminado o processo de calcinação, os pós foram novamente moídos em um almofariz de ágata e levados para análise de difração de raios-x para confirmação das fases desejadas.

Prensagem

Depois de terminado o processo de calcinação, foi realizada a prensagem dos pós para garantir uma aglomeração uniforme das partículas mediante a conformação de uma amostra em forma de pastilha cilíndrica, cujas dimensões dependem do molde utilizado. Dois tipos de prensagem foram realizados: uniaxial e isostática. Na pressão uniaxial, os pós são prensados em um molde na forma de cilindro na direção vertical. Para tanto, foi utilizada uma prensa *MacFort/3 Ton* e uma pressão de 2.0 Mpa. Por outro lado, na prensagem isostática, as pastilhas previamente prensadas uniaxialmente são colocadas em um molde flexível de borracha dentro de uma câmara com um fluido hidráulico de

modo que a pressão seja aplicada a todas as faces do material. Com o empacotamento das partículas, estas terão maior ponto de contato e, como consequência, o material necessitará de menor quantidade de energia térmica para atingir alto grau de densificação. Este aquecimento promoverá a aceleração da difusão dos átomos constituintes, favorecendo um acréscimo de densidade na cerâmica formada. A prensagem isostática foi realizada aplicando uma pressão de 200 MPa. No fim desta etapa, temos a formação de um material compacto chamado de “*corpo cerâmico verde*”, a partir da qual será obtida a cerâmica final com o processo de sinterização.

Sinterização

Esta etapa tem como objetivo fundamental promover o processo de difusão atômica eliminando a porosidade da amostra para formar um corpo cerâmico altamente denso [17]. Para a sinterização, as *cerâmicas verdes* foram colocadas sobre uma placa de platina e submetidas a uma temperatura de 1300 °C durante 2h, seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A diferença fundamental entre o processo de sinterização e calcinação é que a sinterização favorece a formação, controle e crescimento de grãos no material, originando os contornos de grãos, fator que está diretamente influenciado pelo tempo da sinterização. Se a reação não foi totalmente atingida durante a calcinação, na sinterização teremos a reação total do composto. Se o crescimento dos grãos ocorre de forma muito rápida, isso pode favorecer a formação de poros na cerâmica. Todas as cerâmicas foram criteriosamente polidas nas duas faces com o intuito de se obter amostras cerâmicas cilíndricas com faces planas e paralelas. Em todas as amostras foram colocados eletrodos de prata a 700 °C para a determinação das propriedades ferroelétricas, dielétricas e elétricas.

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Determinação da densidade aparente

A primeira caracterização realizada nas amostras cerâmicas obtidas é a determinação do valor da densidade aparente, no intuito obter valores próximos do valor teórico ($d_{\text{Teórica}}=6.03 \text{ g/cm}^3$, para o BaTiO_3). Para as medidas de densidade, foi utilizado

o método de Arquimedes com o uso de uma balança analítica *Mettler Toledo/AG285*, com os acessórios necessários para determinar a densidade por empuxo. Por este método, as amostras são mergulhadas em um líquido de densidade conhecida (geralmente água destilada) [53] à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$). A partir da massa da cerâmica imersa no líquido, a densidade final da amostra (d_A) pode ser obtida partir da relação dada pela equação (13), em que $d_{\text{água}}$ é a densidade da água para a temperatura específica e M_s e M_m são a massa da amostra em seco, medida diretamente na balança, e a massa da amostra mergulhada na água:

$$d_A = \frac{M_s}{(M_s - M_m)} d_{\text{água}} \quad (13)$$

Com os valores obtidos de densidade, é possível obter a densidade relativa (ρ_R , expressa em %) para cada composição, segundo a equação (14):

$$d_R = \frac{d_A}{d_{\text{Teórica}}} 100\% \quad (14)$$

2.4.2 Difração de raios-x

A técnica de difração de raios-x é uma ferramenta poderosa que permite estudar as características estruturais dos materiais analisados mediante a identificação das fases ferroelétricas constituintes [54]. Uma breve descrição teórica da técnica pode ser encontrada em trabalhos previamente publicados na literatura [54, 55]. Para tanto, foi utilizado um difratômetro *Rigaku Ultima IV* com radiação $K\alpha\text{Cu}$ e comprimento de onda $\lambda=1.5406\text{ \AA}$. As fases ferroelétricas presentes foram posteriormente identificadas com ajuda do banco de dados disponibilizado no Portal CAPES de Pesquisa.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Mediante o uso da técnica de Microestrutura Eletrônica de Varredura (MEV), é possível investigar as propriedades microestruturais dos materiais estudados, mediante a identificação de poros, presença de fases secundárias e determinação do tamanho médio e morfologia dos grãos [55]. A determinação das características microestruturais foi realizada, utilizando um microscópio *Evo-SL15*, disponibilizado nas instalações do Departamento de Física e Química da UNESP, Campus Ilha solteira.

2.4.4 Histerese ferroelétrica

A determinação das propriedades ferroelétricas foi realizada a partir da obtenção do ciclo de histerese ferroelétrica. Para tanto, é utilizado um circuito Sawyer-Tower modificado, acoplado a um sistema experimental composto por um osciloscópio de quatro canais *Agilent DSOX2004A*, um amplificador *TREK 610E* e um gerador de sinais *Agilent 33220A*. Um aquecedor é acoplado ao sistema para determinar as propriedades ferroelétricas em função da temperatura. Um microcomputador é também acoplado ao sistema experimental para a coleta dos dados. Uma melhor descrição do diagrama experimental utilizado pode ser encontrada na referência [55]. Neste trabalho, as medidas ferroelétricas foram obtidas à temperatura ambiente.

2.4.5 Medidas dielétricas

Geralmente, quando um sistema físico sofre alguma excitação externa que o leva a sair do estado de equilíbrio termodinâmico, o tempo necessário para que ele volte ao equilíbrio em resposta a essa excitação é chamado de tempo de relaxação. Especificamente, se a variável externa for um campo de natureza elétrica, o fenômeno é conhecido como relaxação dielétrica. Ainda, em um dielétrico que sofre relaxação, a permissividade dielétrica complexa é tanto dependente da temperatura quanto da frequência ou da intensidade do campo elétrico de excitação. Se dividirmos a permissividade dielétrica complexa em componentes real e imaginária, a componente

imaginária nos fornece a resposta para a excitação que é dependente do tempo, enquanto que a componente real nos fornece a resposta instantânea.

Um processo de relaxação termicamente ativado que é governado pela expressão de Arrhenius é conhecido como um processo de Debye. Esse processo prevê que a temperatura de máxima absorção dielétrica (ϵ'') decresce linearmente com o decréscimo das décadas de frequência, sendo que a forma das curvas de absorção não deve sofrer mudanças. Para investigar um processo de relaxação tipo Debye, somente é necessário medir a resposta dinâmica em função da temperatura, uma vez que a dependência com a frequência é uma reflexão direta da dependência com a temperatura.

Para estudar os efeitos relacionados a processos de relaxação em materiais ferroelétricos, determinam-se as dependências com a temperatura e frequência das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente). As amostras submetidas à análise dielétrica geralmente são preparadas em forma de discos. Sendo assim, podem ser consideradas como capacitores de placas planas e paralelas. Nesse caso, a capacitância das amostras fica dada pela equação (2) [56], sendo h neste caso a distância entre os eletrodos ou espessura da amostra e A a sua área. Se considerarmos que o dielétrico entre as placas do capacitor é ideal, quando aplicamos uma tensão elétrica senoidal ($V = V_0 e^{-i\omega t}$) nesse capacitor, observamos uma corrente de carga que flui através dele. Nesse caso, a expressão para a corrente elétrica fica dada por:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV \quad (15)$$

No caso do dielétrico ser polar, ou ligeiramente condutor, existe uma corrente em fase com V devido ao deslocamento de cargas. Se as cargas estão livres, a condutância é independente da frequência, sendo dada por:

$$G = \sigma \frac{A}{h} \quad (16),$$

em que σ é a condutividade elétrica do material.

Para o caso de cargas ligadas que possuam sinais opostos, temos a formação de dipolos oscilantes, com a condutância dependente da frequência. A densidade de corrente total em fase é dada então pela relação (17):

$$\vec{J} = (i\omega + \sigma)\vec{E} \quad (17)$$

Introduzindo a permissividade dielétrica complexa na forma $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$, sendo fator de perdas definido como $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, podemos obter ε' e ε'' , se considerarmos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual medimos a admitância complexa, dada por:

$$Y = G + jB \quad (18),$$

sendo G a condutância e B a susceptância. A admitância complexa da amostra é geralmente obtida por um analisador de impedâncias (ou ponte de capacitância LCR) destinado para este fim. Como as dimensões da amostra são conhecidas a partir da admitância complexa do material, equação (18), é possível determinar a permissividade dielétrica real e imaginária do material mediante as relações descritas pelas equações (19) e (20), respectivamente. O parâmetro f representa a frequência de medida, expressa em Hz.

$$\varepsilon' = \frac{Bh}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gh}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (20)$$

Para a determinação das propriedades dielétricas, foi utilizada uma ponte *LCR Hioki 3532-50*, a partir da qual se pode medir a admitância do material para depois determinar os parâmetros dielétricos (componente real e imaginária da permissividade

dielétrica). A amostra é colocada em um forno tubular acoplado a um controlador de temperaturas *Flyever FE50-RP* e à ponte LCR. Novamente, um computador é utilizado para realizar a coleta dos dados. Uma melhor descrição do diagrama experimental utilizado pode ser encontrada na referência [55]. As medidas dielétricas foram obtidas para todos os casos em uma ampla faixa de frequência e temperatura de 100 Hz–1 MHz e 25–300 °C, respectivamente.

2.4.6 Medidas elétricas

Resistividade e condutividade

No intuito de estudar o efeito PTCR nas amostras estudadas, foi obtida a dependência da resistividade em função da temperatura. A resistividade foi calculada a partir das medidas da resistência elétrica do material, obtida a partir da corrente medida na amostra, aplicando uma tensão de AC de 1 V. O sistema experimental utilizado para tal fim consta de eletrômetro *Keithley 6514*, acoplado a uma fonte *Keithley 228A*, responsável pela aplicação e permanência da tensão aplicada, um multímetro *HP3478A*, responsável pela leitura da tensão, e um termômetro *Keithley 740*, responsável pela leitura da temperatura. Um controlador de temperaturas, acoplado a um forno caseiro, é o encarregado de realizar o controle de temperatura durante a faixa analisada. Por outro lado, a condutividade foi obtida a partir do inverso da resistividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Medidas de densidade

Conforme descrito na seção de procedimentos experimentais, a densidade aparente das cerâmicas estudadas foi determinada a partir da equação (13). Os valores obtidos são apresentados na tabela 3. Como pode ser observado, exceto a composição BT003, todas as amostras apresentaram densidades relativas acima de 90%.

Tabela 3. Valores de densidades aparentes (d_A), obtidos pelo método de Arquimedes, e densidades relativas (d_R), para as composições estudadas.

Composição	d_A (g/cm ³)	d_R (%)
BT	5.96	98.8
BT001	5.53	91.6
BT002	5.90	97.9
BT003	5.38	89.1
BT005	5.83	96.6

Considerando o fato de que o método de Pechini favorece a obtenção de amostras a partir de pós-nanométricos, os resultados obtidos mostram que a cinética de formação e crescimento de grãos é fortemente dependente das condições de síntese utilizadas. Deste modo, com a mudança tanto do tempo para a sinterização quanto da taxa de aquecimento poderia se fazer um estudo detalhado da densidade do material em função das condições de síntese, a fim de selecionar as cerâmicas com valores mais elevados de densidade.

3.2 Propriedades estruturais

3.2.1 Cristalização na fase amorfa

Como explicado anteriormente, para a síntese do titanato de bário, foi empregado o método de Pechini que consiste fundamentalmente na obtenção de uma resina polimérica de fase amorfa, a partir da qual se pode obter o pó nanométrico precursor. Os resultados de difração de raios-x obtidos em amostras em forma de pó na fase amorfa estão apresentados na figura 3.2-1. Foram selecionadas, para tanto, três composições (BT001, BT002 e BT003) no intuito de confirmar o início do processo de cristalização. Caso o composto analisado não revele indícios de cristalização, é um forte indicativo de que tratamento térmico realizado nas resinas poliméricas não foi realizado em uma temperatura ideal, para eliminação da solução aquosa, a partir da qual os pós podem ser calcinados para formar as fases desejadas.

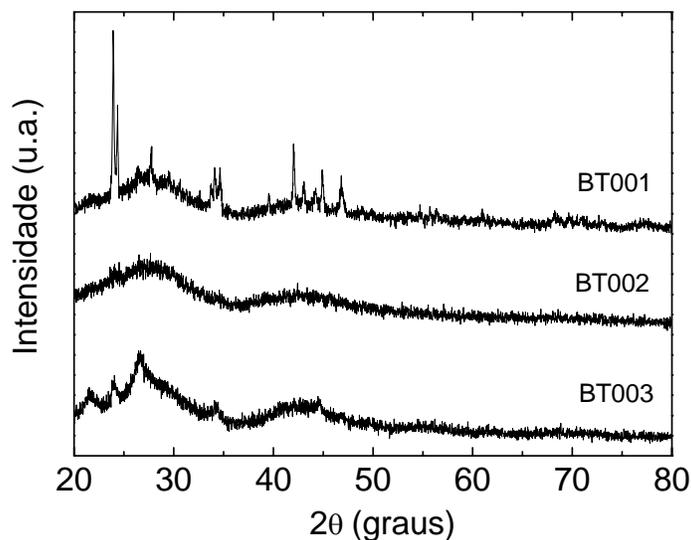


Figura 3.2-1. Padrão de difração de raios-x para as composições BT001, BT002 e BT003 na fase amorfa, obtidos à temperatura ambiente.

Os resultados revelam o surgimento de picos para diferentes reflexões em todos os casos (BT001, BT002 e BT003), o que indica o início da formação da fase BT com a cristalização e, portanto, o tratamento foi realizado em uma temperatura próxima à

temperatura ideal. Salientamos que nesta etapa foram utilizadas somente as composições BT001, BT002 e BT003 apenas para obter uma estimativa em relação à formação do composto polimérico nas condições otimizadas de temperatura (400 °C) e tempo (4 h) utilizados.

3.2.2 Amostras calcinadas

Após o processo de calcinação, foram realizadas medidas de difração de raios-x para verificar se houve a formação do composto na sua forma pura e dopada em diferentes concentrações. De posse dos resultados obtidos, foi possível comparar os resultados do material calcinado com os reportados na literatura, adquirido a partir da base de dados portal CAPES de pesquisa. O padrão de difração de raios-x para o BT puro está representado na figura 3.2-2 (*Ficha Catalográfica No. 01-079-2264*) [57]:

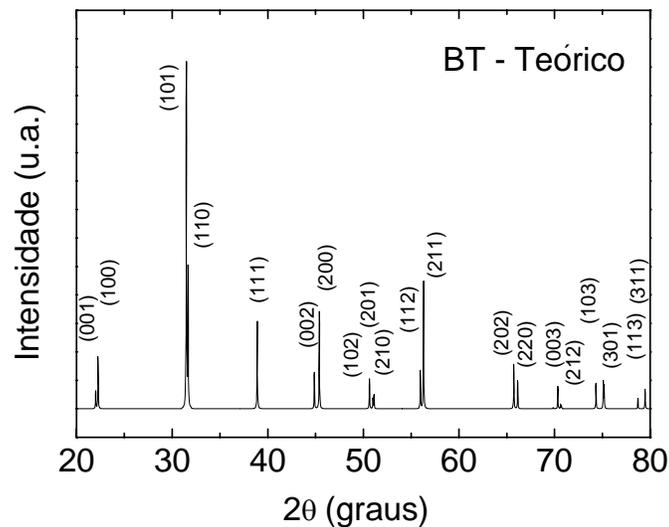


Figura 3.2-2. Padrão de difração de raios-x para a cerâmica BT reportado da literatura [57].

Os padrões de difração de raios-x para as amostras calcinadas estão apresentados na figura 3.2-3. Os resultados revelam claramente a formação das fases ferroelétricas para todas as composições analisadas com a presença de todos os picos principais, em

correspondência com os resultados reportados na literatura. Pode também ser observada a presença de picos adicionais para reflexões entorno de 25° – 30° e 34° , identificados como sendo uma pequena quantidade de carbonato de bário (BaCO_3) criado durante o processo de homogeneização com o ácido cítrico para formar o composto final, mostrando que, embora a fase ferroelétrica tenha-se formado, a reação não foi completada durante o processo de calcinação.

Por outro lado, os resultados revelam picos de difração mais alargados, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas dos pós-calcinados [58]. Podemos, portanto, concluir que o método de Pechini foi eficiente para obtenção de nano-pós de BaTiO_3 .

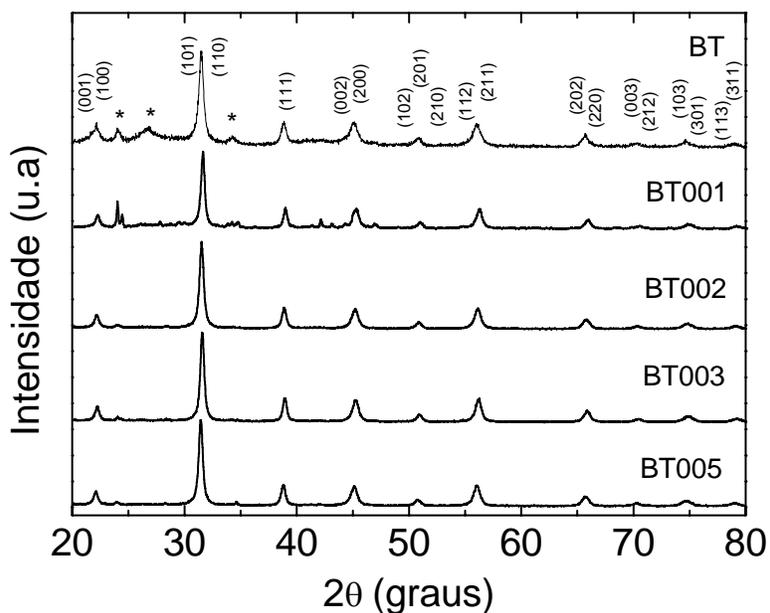


Figura 3.2-3. Padrões de difração de raios-x para a amostra pura (BT) e as composições BT001, BT002, BT003 e BT005 calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (*) foram identificados como fases de BaCO_3 .

De acordo com os resultados obtidos para as amostras calcinadas, pode-se concluir que a quantidade de dopante adicionada não foi suficiente para alterar a estrutura ferroelétrica formada (perovskita) da amostra de BT, dado que não houve variação dos picos para as composições BT001 à BT005 em relação à amostra pura.

3.2.3 Amostras sinterizadas

Os resultados de difração de raios-x para as amostras sinterizadas estão mostrados na figura 3.2-4. Como pode ser observado em todos os casos, houve a formação completa da fase ferroelétrica tetragonal, eliminando as fases secundárias previamente observadas nas amostras em forma de pós-calcinados. Todas as composições apresentaram difratogramas com um pequeno ruído devido ao fato que as amostras foram sinterizadas a partir de cilindros conformados com diâmetros entorno de 6 mm, dimensão esta um pouco pequena para se obter um padrão de raios-x de alta qualidade, pois tamanhos bem reduzidos dificultaram o alinhamento do feixe no porta-amostras. Outro fator importante para se levar em consideração é a velocidade de varredura que, neste caso, foi de 4°/min., obtendo-se picos de reflexões com pouca resolução.

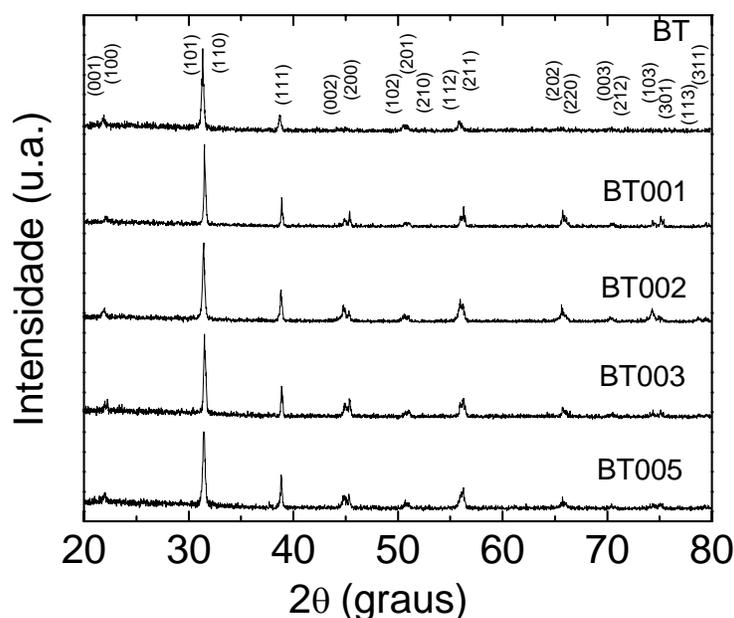
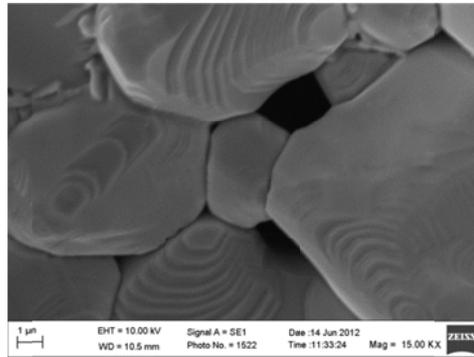


Figura 3.2-4. Padrões de difração de raios-x para a amostra pura (BT) e as composições BT001, BT002, BT003 e BT005 sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.

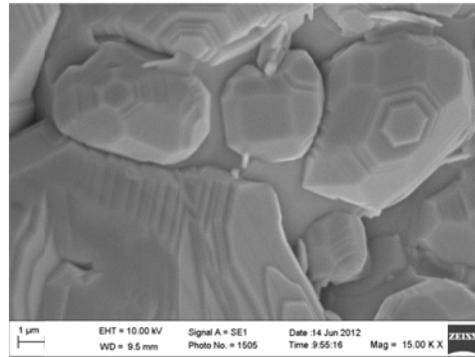
De posse dos resultados observados na figura 3.2-4, pode-se afirmar que a inclusão do samário na estrutura perovskita do BT não provocou mudanças estruturais significativas, confirmando, assim, a solubilidade do Sm_2O_3 na estrutura do BT para pequenas quantidades do dopante e corroborando os resultados previamente reportados na literatura para o BT modificado com outras terras raras [59].

3.3 Propriedades microestruturais

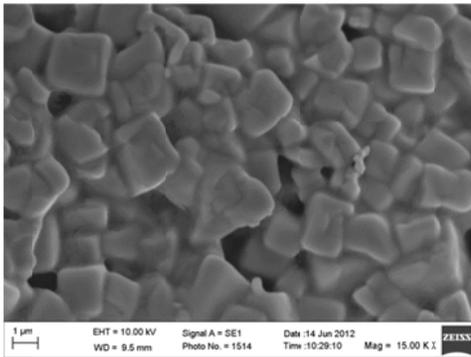
Com o objetivo de determinar as propriedades microestruturais, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados das imagens obtidas são mostrados na figura 3.3-1.



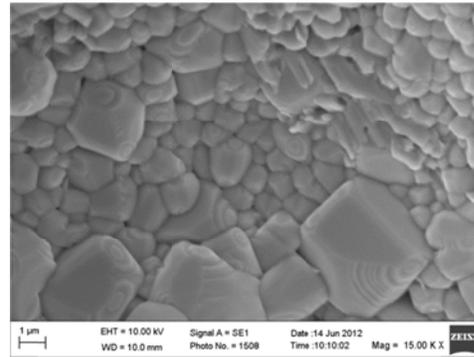
BT001



BT002



BT003



BT005

Figura 3.3-1. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

Os resultados revelam uma tendência de diminuição do tamanho médio do grão com o aumento da concentração de samário. Os valores obtidos do tamanho médio do grão (ϕ) estão representados na tabela 4.

Tabela 4. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as composições estudadas.

Composição	ϕ (μm)
BT001	5.1
BT002	4.5
BT003	2.2
BT005	2.6

Uma característica importante a destacar a partir das micrografias mostradas na figura 3.3-1 é a presença de poros para as composições BT001 e BT003 em correspondência com os valores de densidade obtidos para as mesmas composições, estando em ambos os casos próximas de 90 %, com valores bem inferiores aos obtidos para as composições BT002 e BT005 (98 % e 97 %, respectivamente).

Como pode ser observado na figura 3.3-1, existe uma tendência de diminuição do tamanho do grão conforme aumenta o conteúdo de samário, exibindo valores entre 2.2 μm e 5.1 μm , conforme mostrado na tabela 4. Para uma melhor visualização da tendência de variação do tamanho médio de grão para cada composição, os valores de ϕ foram plotados em função da concentração de samário conforme mostrado na figura 3.3-2.

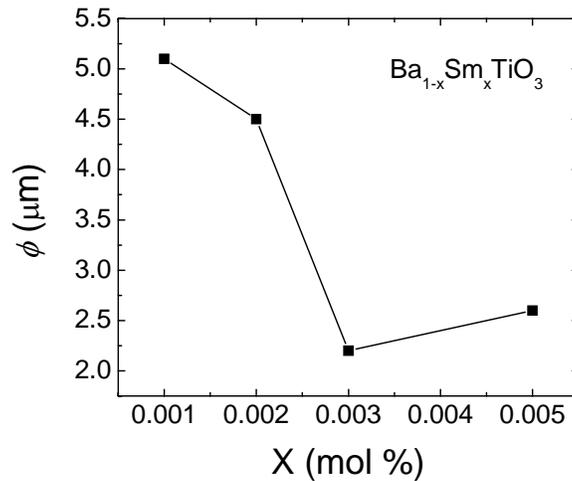


Figura 3.3-2. Dependência do tamanho de grão médio (ϕ) com a concentração de samário (x) para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

Alguns autores têm reportado que o tamanho de grão médio depende fortemente da incorporação do íon usado como dopante no sítio A ou B da estrutura perovskita [60], bem como à formação de defeitos de vacâncias [61]. Neste sentido, analisando os resultados obtidos para os valores do tamanho dos grãos, a tendência de diminuição de ϕ com o aumento da concentração de samário até a composição BT003 poderia ser um comportamento promovido por um efeito de ancoramento (*pinning*) produzido pelo íon samário no contorno do grão, limitando o efeito de crescimento do tamanho de grão.

Por outro lado, um ligeiro aumento do tamanho médio do grão para a composição BT005 em relação à composição BT003, conforme mostrado na figura 3.3-2, pode ser observado, evidenciando uma quebra da tendência de diminuição do tamanho do grão com o aumento do conteúdo de dopante para altas concentrações. Este resultado pode ser um indicativo da formação de fase líquida que se produz a partir de uma determinada concentração de dopante e promove o crescimento do tamanho de grão.

O processo de formação de fase líquida tem sido muito estudado, principalmente para compostos que são obtidos pelo método convencional de sinterização. Nestes casos, é importante, em muitos casos, o uso de pequenas quantidades de agentes formadores de fase líquida na preparação de corpos cerâmicos, ou seja, como observado em uma imensa variedade de materiais, independentemente da sua natureza físico-química, a presença de um líquido (formado durante o tratamento térmico), em que os íons da matriz a ser sintetizada são solúveis, promove processos de dissolução dos íons da matriz para o líquido seguido de transporte de massa desde uns grãos até outros e, finalmente, re-precipitação. Esta difusão por meio da fase líquida propicia, na média, um crescimento acentuado dos grãos, acompanhado de expulsão de porosidade e altas densidades da matriz em temperaturas relativamente baixas [62].

No caso do BaTiO_3 , o desenvolvimento destes processos é observado quando o material é preparado com uma razão $\text{Ba/Ti} < 1$ (ou seja, considerando pequenos excessos de TiO_2 na formulação inicial), conforme mostrado na figura 3.3-3, com a presença de um ponto eutético ao redor de 1320°C [63].

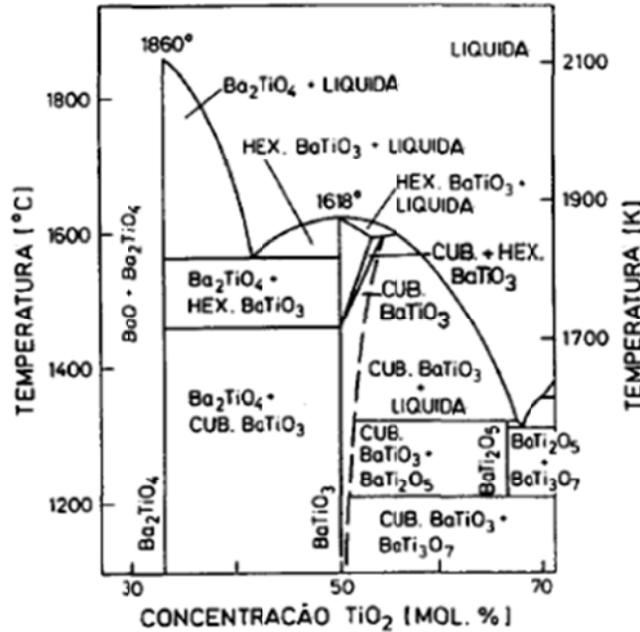


Figura 3.3-3. Diagrama de fase do BaTiO₃ a partir da reação BaO + TiO₂ [63].

Dentro do contexto das composições estudadas neste trabalho, ao aumentarmos o conteúdo do samário, que substitui o íon Ba²⁺ na estrutura perovskita, a razão Ba/Ti diminui de 0.999 (para $x=0,001$) para 0.995 (para $x=0.005$), sendo em todos os casos a relação $Ba/Ti < 1$; conforme essa razão diminui, a formação da fase líquida torna-se mais favorável para uma determinada temperatura de sinterização. A aparição da fase líquida conduz ao crescimento anômalo do tamanho médio do grão, formando regiões com tamanhos de grãos não homogêneos, conforme confirmado na figura 3.3-1 para a composição BT005. Este comportamento é uma tendência clássica para dopagens com íons terras raras e está fortemente ligado à formação de fase líquida na microestrutura e está acompanhado de um aumento súbito da densidade do material. Note-se que justamente para a composição BT005 o tamanho de grão aumenta e a densidade também aumenta com uma grande variação de 89.4% (composição BT003), para 97.0% (composição BT005). Este aumento de densidade acontece com o aparecimento (ou intercalação) de grãos de menor tamanho entre os grãos de tamanho maior, reduzindo, assim, a porosidade do material e dando uma aparente formação de grãos com tamanhos não homogêneos. A literatura científica reporta que outros autores têm associado o efeito observado no tamanho médio de grão ao caráter anfotérico de determinados

elementos terras raras, tais como o Er^{3+} e Ho^{3+} [64]. No entanto, nada tem sido reportado até a atualidade com relação às características anfotéricas do íon Sm^{3+} , de modo que uma análise detalhada para determinar o caráter anfotérico (ou não) do íon Sm^{3+} pode ser realizada nas propriedades elétricas, a qual será apresentada mais adiante. Para todos os casos, pode ser observada uma morfologia bem homogênea dos grãos.

3.4 Propriedades ferroelétricas

No intuito de investigar as propriedades ferroelétricas, iniciamos o estudo com o sistema titanato de bário puro, conhecido na literatura por possuir excelentes características ferroelétricas. A figura 3.4-1 (A) mostra o ciclo de histerese obtido para o sistema BT puro para uma frequência de 10 Hz.

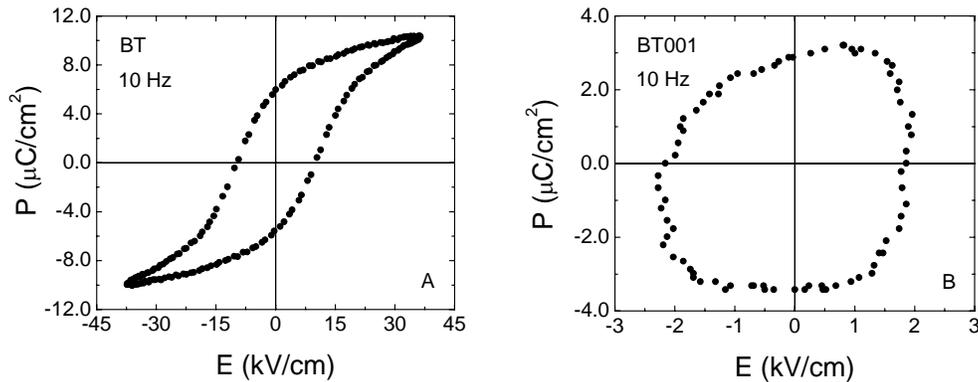


Figura 3.4-1. Curvas P vs. E obtidas para o BT puro (A) e modificado para a composição BT001 (B), para uma frequência de 10 Hz.

Como pode ser observado, a característica típica de um material ferroelétrico foi obtida para todas as frequências analisadas, obtendo-se valores de 6.18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 9.66 kV/cm para a polarização remanescente (P_R) e campo coercitivo (E_C), respectivamente, para 10 Hz. Os valores obtidos dos parâmetros característicos (P_R e E_C) estão um pouco diferentes com os valores previamente reportados na literatura para o sistema BT puro [21], fato que revela a forte influência do método de preparação usado na síntese de

materiais cerâmicos nas propriedades ferroelétricas dos materiais ferroelétricos. Os valores reportados na literatura [21] correspondem às cerâmicas de BT obtidas por métodos cerâmicos convencionais, enquanto os materiais estudados no presente trabalho foram sintetizados pelo método de Pechini.

Por outro lado, foram estudadas as características ferroelétricas do sistema BT modificado com Sm^{3+} . Os resultados obtidos para a composição BT001, conforme apresentado na figura 3.4-1 (B), mostram claramente um comportamento atípico, diferente do ciclo de histerese característico para o sistema BT puro, obtido na mesma frequência de medida. Este comportamento observado é típico de um material com propriedades condutoras e, portanto, revela a presença de um mecanismo de condução dado pela inclusão de impurezas quando modificado o sistema BT puro com pequenas quantidades de samário, mesmo para 0.001 mol %. Esta quantidade de dopante, embora pareça pequena, não modifica as propriedades estruturais do sistema puro, porém altera consideravelmente as propriedades elétricas do material. Este fato pode ser mais uma evidência da presença de defeitos de vacâncias que podem estar influenciando para a condução, confirmando a discussão previamente realizada nos resultados das propriedades microestruturais. É importante salientar que não foi possível obter curvas de histerese para composições com concentrações superiores de samário, pois todas mostraram um caráter condutor aparente à temperatura ambiente, tornando inviável a realização da caracterização ferroelétrica.

3.5 Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas foram investigadas a partir da dependência da permissividade dielétrica com a temperatura, com o intuito de analisar as características da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. As medidas foram obtidas em uma ampla faixa de frequências e temperaturas, aplicando um campo elétrico de prova de 300 mV. A figura 3.5-1 mostra a dependência da permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura, para diferentes frequências de campo elétrico aplicado, para todas as composições estudadas.

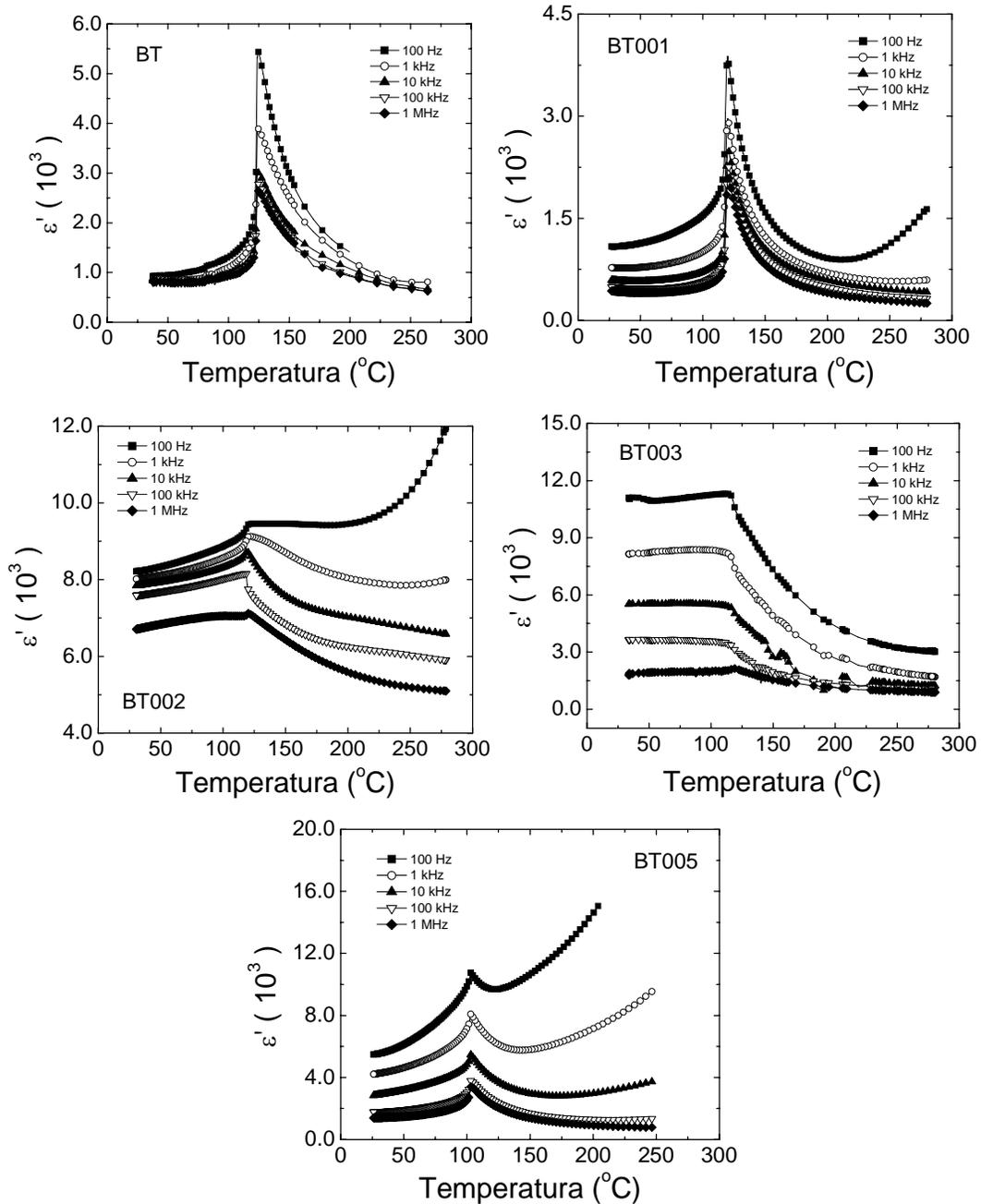


Figura 3.5-1. Medidas de permissividade dielétrica real (ϵ') em função da temperatura e diferentes frequências, para as composições BT, BT001, BT002, BT003 e BT005.

Como pode ser observado, uma transição ferroelétrica com caráter normal foi obtida para o sistema BT puro dado por um pico bem definido em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica (124°C), confirmando, assim, um resultado já esperado para o sistema BT de acordo com trabalhos reportados na literatura. Um

resultado similar foi obtido para a composição BT001. Pode-se observar, no entanto, que um alargamento da curva ocorre na medida em que aumenta a concentração de samário até para concentrações a partir de 0.003 mol %. Este resultado é similar ao comportamento característico de transições de fases com caráter difuso (TFD) que normalmente está associado a não homogeneidade composicional, dada pela concorrência de átomos de diferentes naturezas que tendem a ocupar o mesmo sítio cristalográfico na estrutura perovskita. Já a composição BT005 mostra uma tendência de um pico de permissividade menos alargado.

Por outro lado, pode ser observado que, com o incremento do conteúdo de samário, a temperatura de transição de fases diminui continuamente até aproximadamente de 103°C para a composição BT005, mostrando uma dependência linear de T_C com a concentração de samário. Este resultado, mostrado na figura 3.5-2, revela claras evidências da alta solubilidade do íon samário na estrutura perovskita e confirma os resultados previamente discutidos das características estruturais (figura 3.2-4), sem a formação de fases secundárias na estrutura perovskita com a inclusão do samário devido a sua alta solubilidade na estrutura [16].

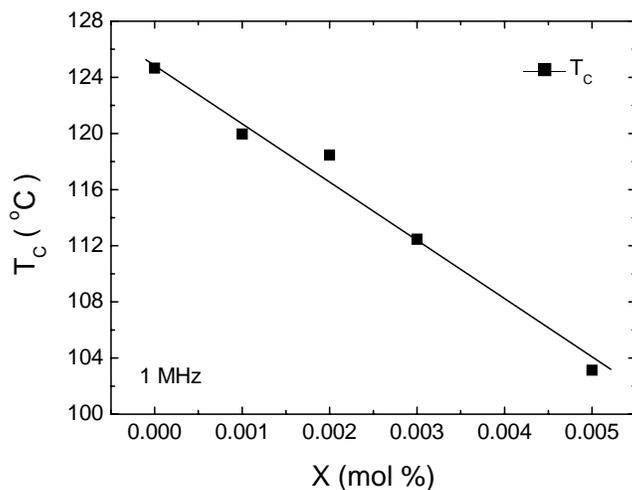


Figura 3.5-2. Dependência da temperatura de Curie (T_C) e permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) com a concentração de Sm^{3+} , para 100 Hz. A linha sólida é uma simples representação para melhor visualização da dependência linear.

A tabela 5 mostra os valores obtidos das temperaturas de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica para as composições estudadas.

Tabela 5. Valores da temperatura de Curie (T_C) obtidos a partir das curvas de permissividade dielétrica (figura 3.5-1), para as composições estudadas.

Composição	T_C (°C)
BT	124.6
BT001	120.0
BT002	118.5
BT003	112.5
BT005	103.1

Outro resultado interessante que pode ser notado na figura 3.5-1 é a presença de uma forte dispersão da permissividade dielétrica com a frequência, tanto para temperaturas inferiores à T_C , quanto para temperaturas acima de T_C para todas as amostras de BT dopadas com samário. A aparição desta forte dispersão, que de fato se incrementa com o aumento do conteúdo de samário, revela claras evidências da presença de mecanismos de condução termicamente ativados. Por tanto, os resultados obtidos das propriedades dielétricas confirmam o comportamento condutivo observado na caracterização ferroelétrica para a amostra com composição BT001 e se incrementa com o aumento do conteúdo de samário revelando, assim, o porquê da impossibilidade de se obter a resposta do ciclo de histerese para as composições BT002, BT003 e BT005. De fato, o alargamento previamente observado nas curvas de permissividade dielétrica, mostradas na figura 3.5-1, pode estar associado à presença de mecanismos de condução cuja influência se incrementam com o aumento do conteúdo de samário. O comportamento observado mostra claras evidências de um ou mais mecanismos de condução em toda a faixa de temperatura analisada e está associado à criação de defeitos que serão analisados na próxima seção.

3.6 Propriedades elétricas

3.6.1 Medidas de resistividade: Efeito PTCR

As propriedades elétricas das cerâmicas analisadas foram investigadas a partir da resistividade e condutividade do material, em resposta às variações térmicas. A resistividade foi determinada a partir da resistência considerando a equação (21), sendo R a resistência e A e h a área das faces das amostras e espessura, respectivamente:

$$\rho = \frac{RA}{h} \quad (21)$$

Medidas de resistividade realizadas no BT puro revelaram valores da ordem de $\sim 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$, indicando características de um material isolante conforme esperado, de acordo com resultados reportados na literatura [43]. A figura 3.6-1 mostra a dependência da resistividade com a temperatura para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005. Pode ser notado que na temperatura ambiente os valores obtidos para a resistividade em todas as composições dopadas oscilam entre $10^7\text{--}10^3 \Omega\cdot\text{cm}$, revelando um aumento da condutividade em relação ao sistema BT puro e indicando um comportamento semicondutor para as composições de BT dopadas com Sm^{3+} . Este efeito pode ser explicado pelo fato que quando dopamos o BaTiO_3 com íons doadores, tais como Sm^{+3} , esses íons trivalentes substituem o íon Ba^{+2} , e o excesso de carga positiva no material é compensada pela redução dos íons de titânio de Ti^{+4} para Ti^{+3} , representado pela configuração $[\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}]$. Este efeito acontece porque o íon titânio é um elemento de transição, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, considerando a massa atômica de $Z=22$. Pode-se observar que o elemento titânio apresenta um orbital $3d^2$ com maior densidade eletrônica. Com isso, o elétron em excesso na estrutura é atraído pelos íons de titânio. Os valores obtidos para a resistividade das amostras estudadas à temperatura ambiente estão em correspondência com valores obtidos para cerâmicas de BT modificadas com La^{3+} e Sm^{3+} reportadas na literatura [63, 65].

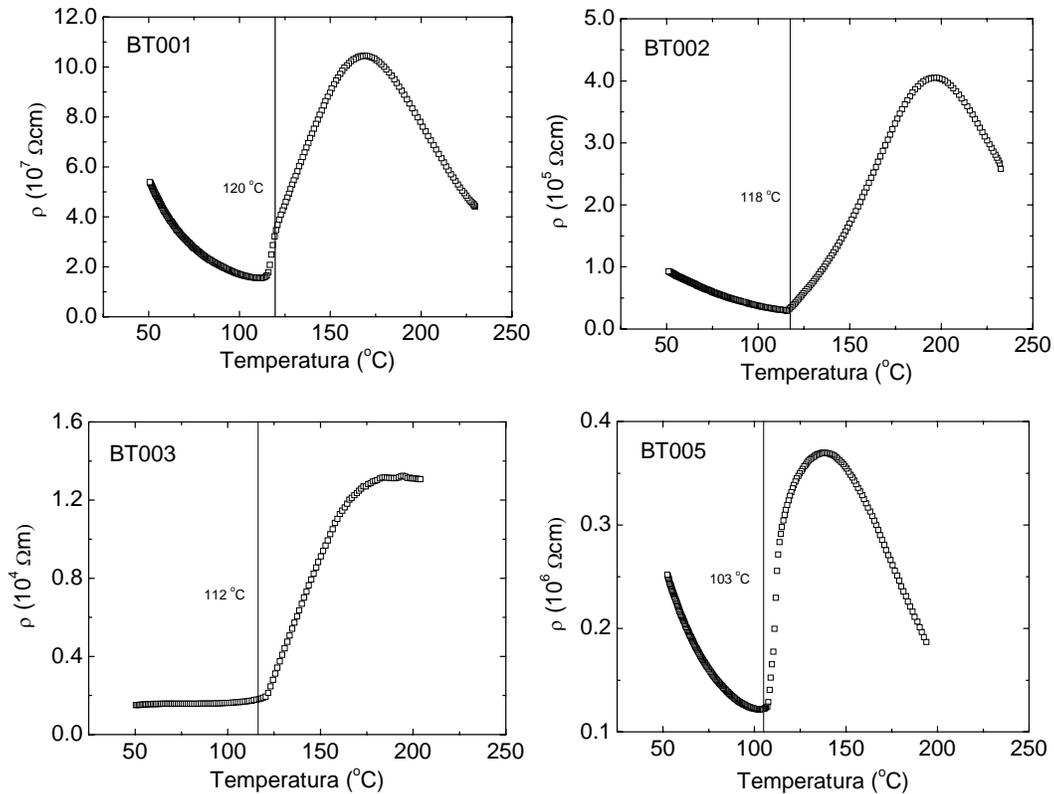


Figura 3.6-1. Dependência da resistividade com as temperaturas para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

Para todas as composições analisadas, foi possível observar um aumento abrupto da resistividade em uma temperatura característica, revelando o comportamento PTCR para o sistema BT modificado com pequenas quantidades de samário. A explicação para este efeito está associada à formação de estados aceitadores (tipo p) nos contornos dos grãos que, junto ao caráter semiconductor do tipo n para os grãos, origina barreiras de potencial (junção pn) próximo à região dos contornos de grãos. Estas barreiras são as responsáveis pelo efeito PTCR observado nestes materiais. De acordo à literatura, a formação dos estados aceitadores pode ser associada à influência da alta pressão de oxigênio proveniente da atmosfera durante o processo de síntese do material (resfriamento após o tratamento térmico final), difundindo-se no material ao longo dos contornos de grãos [45] e/ou pela presença de vacâncias catiônicas (de bário e/ou titânio) que podem ser encontradas como defeitos nos contornos de grãos [66]. No caso da quimiabsorção de oxigênio da atmosfera, o processo de inclusão do oxigênio resulta

da atração dos elétrons das proximidades do Ti^{3+} na região próxima aos contornos de grãos. Qualquer que seja o caso, o efeito PTCR está relacionado, portanto, com estados doadores e aceitadores, formando uma junção pn . Por outro lado, pode-se observar, na mesma figura 3.6-1 que as anomalias observadas na dependência da resistividade com temperatura ocorreram para todos os casos em temperaturas próximas à temperatura de transição de fases correspondente com cada composição, fato que era de se esperar, pois abaixo da T_C , o material dopado se encontra na região de alta condutividade.

É importante salientar que os valores de resistividade na temperatura ambiente obtidos para as composições estudadas revelam uma diminuição com o aumento da concentração de samário, passando por um mínimo na composição BT003 e logo aumenta para a composição BT005. Este resultado mostrado na figura 3.6-2 e detalhado na figura inserida, revela que o efeito de condução aumenta com o aumento de concentração de samário, porém, para a composição BT005, o sistema torna-se novamente menos semicondutor.

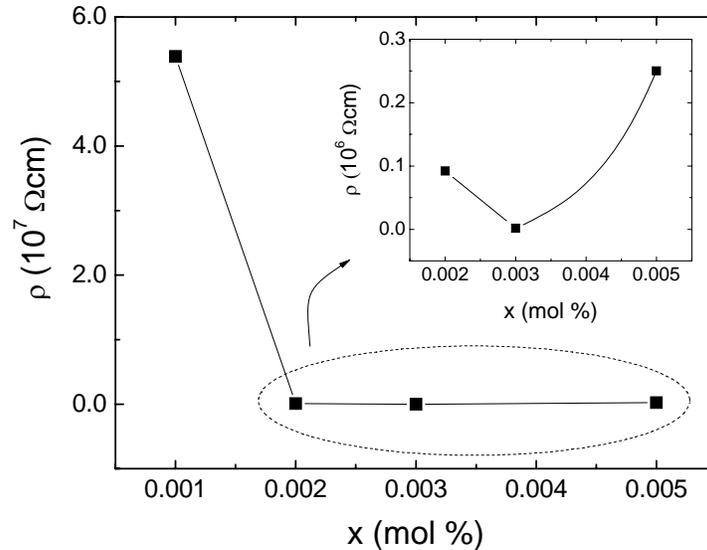


Figura 3.6-2. Dependência da resistividade obtida à temperatura ambiente com a concentração de samário para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005. A figura inserida é uma representação ampliada da região de composição de 0.002 a 0.005, para melhor visualização.

Este comportamento tem sido explicado considerando mecanismos de compensação catiônico (ao invés do mecanismo eletrônico associado à mudança de valência do íon titânio) que estão relacionados à criação de vacâncias de bário e/ou titânio. Neste momento, é bom assinalar outro mecanismo de substituição possível neste tipo de materiais. Estudos reportados [64] mostram que íons com raio atômico superior a 0.94 Å tendem a substituir os átomos de bário localizado no sítio A da estrutura perovskita, independentemente da proporção Ba/Ti. Para íons terras raras com raios iônicos inferiores a 0.87 Å, a substituição se dá no sítio B da estrutura perovskita, no lugar do titânio. Os íons que possuem raios atômicos intermediários entre 0.87 Å e 0.94 Å apresentam um caráter anfotérico, ou seja, dependendo da concentração (quantidade de dopagem) acima de certo valor crítico, estes podem substituir tanto os átomos localizados no sítio A (Ba^{2+}) quanto os átomos localizados no sítio B (Ti^{4+}) da estrutura perovskita, mesmo que formulado para ocupar a posição do Ba^{2+} . Como resultado, observa-se normalmente uma tendência do material ser novamente isolante [64]. Portanto, apesar do raio iônico do Sm^{3+} ser da ordem de ~ 0.95 Å [64, 67], os resultados obtidos neste trabalho, que incluem o aumento da resistividade para BT005 (figura 3.6-2), sugerem a possibilidade do íon samário ter características também anfotéricas, fato que se justificaria pela proximidade do valor do raio iônico deste íon da faixa dos valores acima mencionados.

No intuito de melhor justificar este argumento, foram analisados os resultados obtidos da difração de raios-x para as amostras sinterizadas. Neste sentido, de acordo com a análise realizada anteriormente, se o íon samário apresenta características anfotéricas a partir de alguma concentração crítica, deveria existir um comportamento anômalo na variação do volume da célula unitária, uma vez que o elemento anfotérico tende a ocupar ambos os sítios cristalográficos (A e B) da estrutura perovskita. A figura 3.6-3 mostra a dependência do ângulo de reflexão com a concentração de samário, obtido a partir do padrão de difração de raios-x da figura 3.2-4, para as composições BT pura, BT001, BT002, BT003 e BT005.

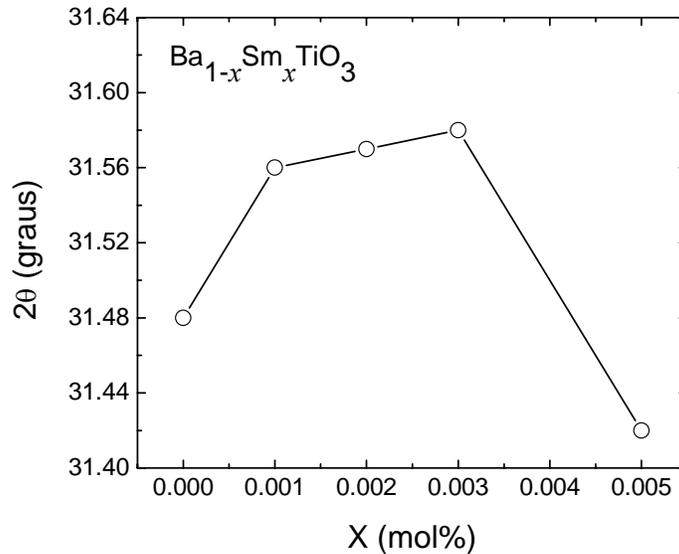


Figura 3.6-3. Dependência do ângulo de reflexão com a concentração de samário, obtido a partir do padrão de difração de raios-x da Figura 3.2-4, para as composições BT pura, BT001, Bt002, BT003 e BT005.

Dado que o íon samário possui um raio iônico de $\sim 0.95 \text{ \AA}$ [64], naturalmente ele tem a tendência de ocupar o sítio A da estrutura perovskita por afinidade química. Considerando que o raio iônico do íon Sm^{3+} é inferior ao raio iônico do íon Ba^{2+} [67], a inclusão do samário no sítio A da estrutura perovskita favorece a uma diminuição do volume da célula unitária. Este comportamento é revelado na figura 3.6-3 que mostra um aumento do ângulo de reflexão do pico principal com o aumento da concentração de samário, o que demonstra que, de acordo com a lei de Bragg, a distância interplanar diminui e, conseqüentemente, o volume da célula unitária também diminui, favorecendo, assim, a formação de uma estrutura de maior simetria. No entanto, para concentrações de samário acima de 0.005 mol%, a mesma figura 3.6-3 revela uma diminuição do ângulo de reflexão denotando um aumento do volume da célula unitária. Este comportamento sugere que a partir desta concentração, o íon samário poderia estar entrando no sítio B da estrutura perovskita e mostrando, portanto, o caráter anfotérico. Este resultado confirma os indícios de anfoterismo do íon samário sugerido anteriormente a partir do aumento da resistividade mostrado e discutido na figura 3.6-2. A intensidade do efeito PTCR pode ser medida pelo incremento da resistividade na região de interesse prático ($\Delta\rho/\rho_0$), em que ρ_0 representa o valor da resistividade na

temperatura crítica (T_C). Os resultados correspondentes à variação deste parâmetro em função da concentração do samário são mostrados na figura 3.6-4.

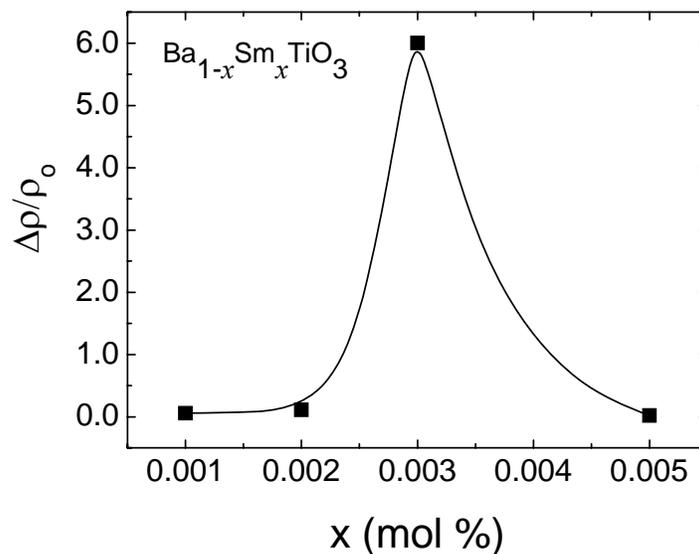


Figura 3.6-4. Variação da resistividade ($\Delta\rho/\rho_0$) entorno da temperatura de transição com a concentração de samário para as cerâmicas de BT modificadas com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

Neste sentido, pode ser notado que com o aumento da concentração de samário se altera a intensidade do efeito PTCR do material, mostrando um aumento até a composição BT003, seguido de uma diminuição para a composição BT005. Esta diminuição se justifica considerando que o material tende a perder as suas propriedades semicondutoras (vide figura 3.6-2), condição necessária para o desenvolvimento das barreiras de potencial. Um comportamento similar tem sido observado quando o BaTiO_3 é dopado com outros elementos terras raras, tais como o La^{3+} (BLT) e o Er^{3+} (BET), conhecidos como materiais com boas características PTCR [59]. Em termos de aplicação, a otimização do parâmetro $\Delta\rho/\rho_0$ é um passo de fundamental importância, pois está associado com a sensibilidade de dispositivos comerciais projetados para fins práticos como, por exemplo, em termistores [4]. Vale frisar que, apesar dos materiais cerâmicos a base de BaTiO_3 serem bem conhecidos por seu comportamento semicondutor, conhecer e/ou modificar a natureza físico-química dos defeitos associados às barreiras de potencial, e, portanto, a magnitude do efeito PTCR, ainda

suscita intensas discussões na comunidade científica. No intuito de melhor compreender este mecanismo de vacâncias, se faz necessário realizar um estudo detalhado das propriedades elétricas a partir da análise por Espectroscopia de Impedância (EI), que permite determinar as fontes relacionadas com cada mecanismo de condução mediante a determinação da energia de ativação associada a cada mecanismo, confirmando, assim, o caráter anfotérico do elemento samário quando usado como impureza doadora no sistema BT. Esta investigação está sendo realizada no momento e será apresentada em trabalhos futuros.

3.6.2 Medidas de condutividade

A partir dos resultados obtidos das curvas de resistividade e permissividade dielétrica em função da temperatura, pode-se afirmar que o sistema BT modificado com samário apresenta propriedades semicondutoras para temperaturas abaixo da temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, fenômeno este já discutido anteriormente pela influência da dopagem com um íon doador no BaTiO_3 , cujo efeito é compensado pela carga superficial da polarização [45], em que o raio iônico e valência da impureza doadora tem um papel fundamental [68]. A condutividade, portanto, possui um papel importante no intuito de tentar acrescentar novos argumentos para os comportamentos observados [34]. Como mencionado na seção 2.4.6, a condutividade (σ) foi determinada a partir da resistividade usando a relação ($\sigma=1/\rho$). A figura 3.6-5 mostra a dependência da condutividade com a temperatura para as composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

Os resultados revelaram para todos os casos que o valor, a partir do qual a condutividade cai subitamente, corresponde com a temperatura de transição de fases para cada composição, sendo estes valores similares aos obtidos a partir das curvas das medidas dielétricas da figura 3.5-1.

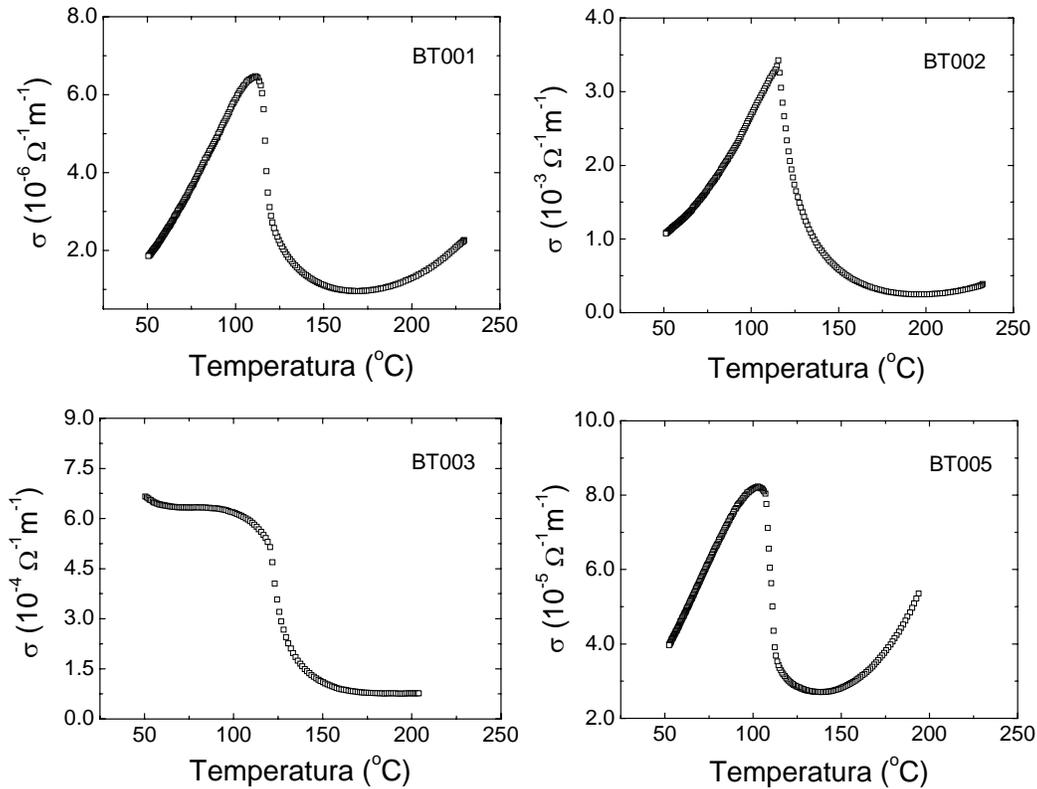


Figura 3.6-5. Dependência da condutividade (σ), obtida a partir das curvas de resistividade, com a temperatura para as amostras de BT modificado com composições BT001, BT002, BT003 e BT005.

A tabela 6 mostra os valores obtidos para a T_C , encontrados a partir da curva de condutividade, com nomenclatura de T'_C . Os resultados mostram uma clara correspondência dos valores de T'_C com os valores obtidos da temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, obtidos a partir das medidas dielétrica.

Tabela 6. Valores da temperatura de Curie (T'_C), obtida a partir das curvas de condutividade.

Composição	T'_C (°C)
BT001	118
BT002	115
BT003	111
BT005	103

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, amostras de titanato de bário modificadas com samário foram obtidas pelo método de Pechini no intuito de investigar as propriedades físicas em função da concentração do dopante. Técnicas de caracterização complementares, tais como difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para a avaliação das características estruturais e microestruturais das amostras obtidas.

Os resultados oriundos da técnica de DRX confirmaram as fases desejadas nas composições estudadas sem a presença de fases secundárias indesejadas. Amostras com densidades relativas moderadamente altas foram sinterizadas, mostrando a eficiência da rota de preparação seguida, quando comparado com métodos de sínteses convencionais.

As características microestruturais, obtidas por MEV, revelaram uma diminuição do tamanho médio de grão com o aumento do conteúdo de samário, sendo este efeito associado ao efeito de “*pinning*” que o íon usado como dopante causa nos contornos de grãos, reduzindo, assim, o crescimento dos mesmos. No entanto, uma anomalia foi observada para a composição BT005 dada pelo aumento do tamanho de grão médio, quebrando, assim, a tendência de diminuição anteriormente observada. Esta anomalia pode ser associada à formação de fase líquida no sistema durante a sinterização, promovida pela diminuição da razão Ba/Ti, com o aumento do conteúdo de samário.

Os resultados obtidos das propriedades ferroelétricas revelaram indícios de mecanismos de condução com o incremento do conteúdo de samário, fato que pode estar associado aos efeitos condutivos promovidos pelos íons doadores, criando defeitos e impurezas responsáveis por tais efeitos. A impossibilidade de se obter o ciclo de histerese para composições acima de BT003 mostra as características altamente condutivas desse sistema investigado.

Por outro lado, as medidas dielétricas revelaram uma diminuição linear da temperatura de Curie do material com o aumento do conteúdo do dopante, mostrando a alta solubilidade do íon samário na estrutura perovskita. Com o aumento do conteúdo de samário, a transição de fases tornou-se mais alargada ao tempo que houve um incremento da dispersão dielétrica com frequência, para composições até a BT003. Este

comportamento pode revelar indícios da presença de um mecanismo de condução que altera a resposta dielétrica dipolar intrínseca do material ferroelétrico e confirma o efeito condutivo observado anteriormente no estudo das propriedades ferroelétricas.

Os resultados da investigação das propriedades elétricas revelaram um comportamento típico de PTCR para todas as composições dopadas, mostrando uma forte variação da intensidade desse efeito com o conteúdo de samário. Um comportamento atípico nos valores da resistividade mostrou uma diminuição com o aumento da concentração de Sm^{3+} , passando por um mínimo, e logo aumentando para a composição BT005, revelando indícios do caráter anfotérico para o elemento samário, não tendo sido reportado anteriormente na literatura. Resultados similares foram obtidos anteriormente para o sistema titanato de bário quando dopado com outros elementos terras raras, tais como Er^{3+} e La^{3+} , e abrem a possibilidade da existência de um limite de solubilidade do íon samário no sítio A da estrutura perovskita, viabilizando, assim, seu potencial para futuras aplicações práticas em dispositivos eletroeletrônicos.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade do trabalho desenvolvido, podem-se citar algumas caracterizações futuras que podem oferecer novas informações para uma melhor interpretação de alguns dos comportamentos obtidos. Para tanto, propõe-se investigar as propriedades elétricas pela técnica de Espectroscopia de Impedância (EI), que permitirá determinar com exatidão a energia de ativação associada com o mecanismo de condução envolvido em cada processo, permitindo assim obter uma informação mais detalhada acerca da natureza do processo de condução presente nos materiais estudados.

Por outro lado, um estudo que se tornou prioritário é investigar o efeito PTCR com outros elementos de terras raras no intuito de analisar a influência do raio iônico dos elementos nas características semicondutoras do sistema estudado. Outro fator importante seria considerar o efeito PTCR proveniente da dopagem com elementos de maior valência e que possam ser incluídos como dopantes no sítio B da estrutura perovskita.

6. REFERÊNCIAS

- [1] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications, Inc., New York (1993).
- [2] M. Sayer and K. Sreenivas. *Science* 247, 1065 (1990).
- [3] R. E. Cohen. *Nature* 358, 136 (1992).
- [4] S. R. Syrtsov, V. N. Shut, I. F. Kashevich, A. S. Sedlovsky, B. E. Watts. *Mater. Sci. Semicond.* 5, 223 (2002).
- [5] H. -L. Wang, *Structure and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate (BaTiO₃)*, Mat. E 115, Fall 2002,
- [6] N. -H. Chan and D. M. Smyth. *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 285 (1984).
- [7] F. D. Morrison, A. M. Coats, D. C. Sinclair and A. R. West. *J. Electroceram.* 6, 219 (2001).
- [8] S. Frish and A. Timoreva, *Curso de Física Geral*, Tomo II. MIR, Moscú, (1968).
- [9] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York (1952).
- [10] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1962).
- [11] F. F. Y. Wang, *Introduction to Solid State Electronics*, North-Holland, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1989).
- [12] J. F. Nye, *Physical properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [13] B. Tareev, *Physics of Dielectric Materials*, Mir Publishers, Moscow (1979).
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics (Fourth Edition)*, John Wiley and Sons, New York-London (1971).
- [15] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London-New York (1971).
- [16] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [17] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publisher, Netherlands (1991).
- [18] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press, New York (2004).
- [19] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcell Dekker Inc., New York (2000).
- [20] M. M. Vijatović, J. D. Bobić and B. D. Stojanović. *Sci. Sinter.* 40, 155 (2008).

-
- [21] A. Devonshire. *Phil. Mag.* 40, 1040 (1949).
- [22] M. H. Lente, A. Zanin, E. R. M. Andreetta, I. A. Santos, D. Garcia and J. A. Eiras. *Appl. Phys. Lett.* 85, 982 (2004).
- [23] I. A. Santos and J. A. Eiras. *J. Phys. Cond. Matter.* 13, 11733 (2001).
- [24] G. A. Smolenski. *J. Phys. Soc. Jpn.* 28, 26 (1970).
- [25] L. E. Cross. *Ferroelectrics* 1, 1 (1987).
- [26] W. Zhong, D. Vanderbilt and K. M. Rabe. *Phys. Rev. Lett.* 73, 1861 (1994).
- [27] W. Zhong, D. Vanderbilt and K. M. Rabe. *Phys. Rev. B.* 52, 6301 (1995).
- [28] A. Bussmann-Holder. *J. Phys. Chem. Sol.* 57, 1445 (1996).
- [29] N. Baskaran, A. Hule, C. Bhongale and R. Murugan. *J. Appl. Phys.* 91, 10038 (2002).
- [30] R. Jiménez, A. Castro and B. Jiménez. *Appl. Phys. Lett.* 83, 3350 (2003).
- [31] V. M. Goldschmidt. *Shifter Norske Videnskaps-Acad.* Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl, p. 8 (1926).
- [32] J. Ravez. *Chemistry* 3, 267 (2000).
- [33] W. J. Merz, *Phys. Rev.* 76, 1221 (1949).
- [34] H. Ihrig and D. Hennings. *Phys. Rev. B* 17, 4593 (1978)
- [35] O. Saburi. *Semiconducting Barium Titanate*, V.1, Gakunan Publishing, Tokyo (1977)
- [36] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, Berkeley (2005).
- [37] S. M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2 Ed. Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [38] T. Miki, A. Fujimoto and S. Jida. *J. Appl. Phys.* 80 1592, (1998)
- [39] S. Urek and M. Drogenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 913 (1999)
- [40] G.V. Lewis and C. R. A. Catlow. *J. Phys. Chem Sol.* 47, 89 (1986).
- [41] L. I. Berger. *Semiconductor Materials*, 1st ed, CRC Press, New York (1996).
- [42] W. Heywang. *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 484 (1964).
- [43] J. Nowotny and M. Rekas. *Ceram. Internat.* 17, 227 (1991).
- [44] W. Heywang. *Sol. State Electron.* 3, 51 (1961).
- [45] G. H. Jonker. *Sol. State Electron.* 7, 895 (1964).
- [46] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, Inc., New York (1996).
- [47] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder and R. J. Brook. *Nature* 355, 714 (1992).

-
- [48] D. Segal. *J. Mater. Chem.* 7, 1297 (1997).
- [49] P. C. Ribeiro, A. C. F. M. da Cost, R. H. G. A. Kiminami, J. M. Sasaki and H. L. Lira. *Rev. Eletrôn. Mat. Proc.*, 5-3, 58 (2010).
- [50] R. Riedel and W. Dressler. *Ceram. Int.* 22, 233 (1996).
- [51] M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. U.S. Patent 3.330.697 (1967).
- [52] S. B. Galvão. *Obtenção de nanoparticulas de Herraftita de Bário pelo Método Pechini*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Dissertação de Mestrado (2010).
- [53] R. M. German,. *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, New York (1996).
- [54] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London (1967).
- [55] R. J. Portugal. *Síntese e caracterização do sistema multiferróico PZT-BaM*. Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Dissertação de Mestrado (2011).
- [56] A. R. Von Hippel, *Dielectric and Waves*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts. USA (1954).
- [57] R. H. Buttner and E. N. Maslen. *Acta Cryst. B* 48, 764 (1992).
- [58] A. C. F. M. Costa, M. A. Vilar, H. L. Lira, R. H. G.A. Kiminami and L. Gama. *Cerâmica* 52, 255 (2006).
- [59] O. Saburi and K. Wakino. *IEEE Transac. Component Parts* 10, 5 (1963).
- [60] T. Yamamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Materia* 38, 126 (1999).
- [61] J. Daniels and K.H. Hardtl. *Philips Res. Repts.* 31, 489 (1976).
- [62] J. Nowotny and M. Rekas. *Sol. State Ionics* 49, 135 (1991).
- [63] J. Nowotny and M. Rekas. *Ceram. Int.* 17, 227 (1991).
- [64] Y. Tsur, T. D. Dunbar and C. A. Randall. *J. Eletroceram.* 7, 25 (2001).
- [65] T. F. Lin, C. T. Hu and I. N. Lin. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 531 (1990).
- [66] J. Daniels and R.Wernicke. *Philips Res. Repts.* 31, 544 (1976).
- [67] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976).
- [68] Y. -M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1997).