



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

MARCO AURÉLIO DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado

Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr. José de los Santos Guerra.

Ilha Solteira - SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Oliveira, Marco Aurélio.
O482i Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário
modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B / Marco Aurélio Oliveira.
-- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
174 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia.
Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: José De Los Santos Guerra

Co-orientador: Jean-Claude M'Peko

Inclui bibliografia

1. Materiais ferroelétricos. 2. Titanato de bário. 3. Terras-raras.
4. Propriedades dielétricas. 5. Condução.

CRB8 4740

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Investigação das propriedades físicas do sistema titanado de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B

AUTOR: MARCO AURÉLIO DE OLIVEIRA

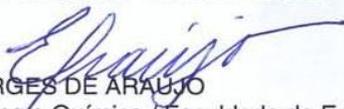
ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA

COORIENTADOR: JEAN-CLAUDE M'PEKO

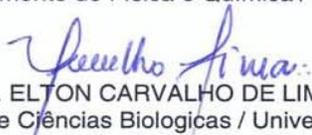
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



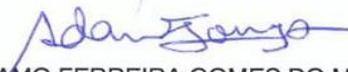
Prof. Dr. JOSE DE LOS SANTOS GUERRA
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ELTON CARVALHO DE LIMA
Curso de Ciências Biológicas / Universidade Federal do Tocantins



Prof. Dr. ADAMO FERREIRA GOMES DO MONTE
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. GUILHERME AZEVEDO ALVES
Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas - ICTE / Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Ilha Solteira, 18 de agosto de 2017

À minha família...

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.

Ao instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de parceria que foram de extrema importância para realização e conclusão deste trabalho.

A todos os secretários da seção de Pós-Graduação em especial a Márcia Regina, Graciele pela gentileza e carinho com que sempre fui tratado.

Aos colegas do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFEMM) por todo o companheirismo e discussões que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – (PPGCM) pelo apoio e oportunidade de realizar o Doutorado 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 que foram essenciais para meu crescimento enquanto aluno, Ao MSc Eng. Elétrico Luís Carlos Caraschi pela sua ajuda e experiência nas caracterizações elétricas.

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 e minha irmã Anna Paula Lira de Oliveira.

Aos meus grandes amigos que sempre me ajudaram nas horas mais difíceis, entre eles Roney Portugal, Renato Martins da Costa, Otavio Vala, Matheus Henrique obrigado a todos pelo seu companheirismo e apoio durante a conclusão deste doutorado.

Ao MEMDRL, da Universidade do Texas em San Antonio (UTSA) e seus professores Ruyan Guo e Amar Bhalla, pela disponibilidade laboratorial e realização de algumas medidas complementares.

As agências de fomento à pesquisa Brasileiras CNPq, CAPES, FAPEMIG e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Gostaria, por fim, agradecer ao Profs. Dr. João Manuel Marques Cordeiro João e Carlos Silos Moraes coordenadores do Programa de Pós-Graduação, pela sua dedicação e empenho durante todo este período, sempre estando à disposição para qualquer duvidas.

RESUMO

O titanato de bário (BaTiO_3 , BT) é um material ferroelétrico com diversas aplicações, dentro do mercado de componentes eletrônicos, devido às excelentes propriedades físicas que manifesta, em relação a outros sistemas ferroelétricos, continuando a atrair durante várias décadas o interesse científico e comercial. Dentre o grande número de trabalhos sobre o sistema BT reportados na literatura muitos são associados à vasta gama de aplicações para a indústria eletro-eletrônica, dentre as quais se destacam o uso em dispositivos para capacitores, termistores, entre outros. A dopagem do BaTiO_3 com íons doadores implica na mudança de algumas propriedades físicas, que conduzem a comportamentos anômalos em determinados parâmetros físicos, cuja natureza ainda não tem sido muito esclarecida, embora muitos trabalhos tenham se empenhado para tentar justificar tais efeitos. Neste contexto, neste trabalho, as propriedades físicas do sistema BaTiO_3 serão investigadas considerando a adição de elementos doadores, nos sítios A e B da estrutura. Em particular, os íons de gadolínio (Gd^{3+}) e nióbio (Nb^{5+}) serão usados como modificadores da estrutura perovskita em substituição dos íons de bário (Ba^{2+}) e titânio (Ti^{4+}) nos sítios A e B, respectivamente, considerando as fórmulas químicas $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ e $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (sendo $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$ e 0.005). As propriedades estruturais e microestruturais foram investigadas à temperatura ambiente, enquanto as propriedades dielétricas e elétricas foram analisadas em uma ampla faixa de temperatura e frequência. Em particular, os efeitos condutivos proporcionados pela dopagem dos íons doadores em diferentes sítios cristalográficos, cujo estudo ainda não foi reportado na literatura, foram cuidadosamente investigados para melhor compreender os fatores que influenciam e determinam as propriedades semicondutoras de tais materiais, visando aprimorar no entendimento a nível microscópico e macroscópico dos fatores que influenciam e originam os mecanismos condutivos nestes materiais, fatores determinantes para uma posterior aplicação na indústria eletroeletrônica. 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 em baixas temperaturas, baixa contaminação, maior controle estequiométrico, alta homogeneização e possibilidade de obtenção de pós em escala nanométrica.

Palavras Chave: Materiais ferroelétricos, Titanato de bário, Terras-raras, Propriedades dielétricas, Condução

ABSTRACT

Barium titanate (BaTiO_3 , BT) is a ferroelectric material with several applications for the electronic components market, due to its excellent physical properties when compared to other ferroelectric systems. So that, BT continues up today attracting the scientific and commercial interest for several decades. Among the large number of papers on the BT system reported in the literature, many are associated with the wide range of applications in the electric and electronic industry, where the use in capacitors, thermistors and other devices stands out. By doping BaTiO_3 with donor ions implies in the change of some physical properties leading to abnormal behaviors in certain physical parameters. The nature of these changes is not yet very clear, although many papers have been reported trying to justify such effects. In this context, this work aims the investigation of the physical properties of the BaTiO_3 system, considering the addition of donor elements in the A- and B-sites of the structure. In particular, the gadolinium (Gd^{3+}) and niobium (Nb^{5+}) ions will be used as modifiers on the perovskite structure by substitution of barium (Ba^{+2}) and titanium (Ti^{+4}) ions in the A- and B-site, respectively, considering the $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ and $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (where $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$ and 0.005). The structural and microstructural properties were investigated at room temperature, while the electrical and dielectric properties were analyzed in a wide range of temperature and frequency. Particularly, the conductive effects provided by the doping with donor ions in different crystallographic sites, whose study has not yet been reported in the literature, were carefully investigated to better understand the factors that influence and determine the semiconductor properties of such materials. The objective is to enhance the understanding of the factors that influence and originate the conductive mechanisms in these materials at the microscopic and macroscopic level, therefore determining factors for a subsequent application in the electronics industry. The materials were obtained from the Pechini method (known as the Polymeric Precursors Method). This method is

well known in the literature because it is a very efficient method, when compared with conventional methods for synthesis of polycrystalline materials, because of the numerous advantages it presents, such as the synthesis at low temperatures, low contamination, greater stoichiometric control, high homogenization and possibility of obtaining nanoscale powders.

Keywords: Ferroelectric materials, Barium titanate, Rare-earths, Dielectric properties, Conduction

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação dos materiais ferroelétricos como subconjunto dos materiais dielétricos.....23
- Figura 2. Representação esquemática dos domínios para um material ferroelétrico: (a) dipolos orientados aleatoriamente (material virgem), sem aplicação do campo elétrico ($E=0$); (b) dipolos orientados sob aplicação de um campo elétrico externo ($E\neq 0$); (c) dipolos orientados após a retirada do campo elétrico externo ($E=0$).....24
- Figura 3. Representação esquemática de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde P representa a polarização ferroelétrica e E representa o campo elétrico aplicado.....25
- Figura 4. Parâmetros físicos para transição fases de segunda ordem em sistemas ferroelétricos: a) comportamento da energia livre com a polarização para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea com a temperatura; c) Comportamento da permissividade e do seu inverso com a temperatura.....34
- Figura 5. Parâmetros físicos para transição fases de primeira ordem em sistemas ferroelétricos: a) comportamento da energia livre com a polarização para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea com a temperatura; c) Comportamento da permissividade e do seu inverso com a temperatura38
- Figura 6. Comportamento da permissividade e da polarização em função da temperatura para as transições de fases de primeira ordem, segunda ordem e difusa40
- Figura 7. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da temperatura e da frequência para um sistema ferroelétrico 'normal' (a) e um ferroelétrico 'relaxor' (b)41

Figura 2. Representação de uma estrutura para BaTiO ₃ (a) centrossimétrica, no estado paraelétrico T > T _C e (b) não centrossimétrica, no estado ferroelétrico (T < T _C)	44
Figura 9. Padrão de difração de raios-x para a cerâmica de BaTiO ₃ reportada da literatura	47
Figura 10. Distorções da célula unitária da estrutura perovskita do BaTiO ₃ , em função da temperatura, mostrando as diferentes simetrias estruturais: cubica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica.....	48
Figura 11. Visão esquemática da estrutura BaTiO ₃ dopado com lantânio, para uma região próxima ao contorno de grão	51
Figura 3. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência do campo aplicado, representando as diferentes contribuições da polarização.....	54
Figura 13. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Debye.....	58
Figura 14. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Cole-Cole.....	62
Figura 15. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Cole-Davidson.....	64
Figura 16. Ilustração do processo de moagem manual em um almofariz de ágata.....	67
Figura 17. Representação de um moinho mecânico planetário para moagens em altas energias.....	68
Figura 18. Reação entre o ácido cítrico e o cátion metálico formando o citrato metálico, de acordo com a metodologia de Pechini.....	70

Figura 19. Reação entre o álcool polidróxi: etilenoglicol com o citrato metálico, formando o poliéster.....	71
Figura 20. Imagem ilustrando a solução formada durante a reação entre os reagentes precursores em solução aquosa.....	72
Figura 21. Etapas dos processos de síntese de materiais ferroelétricos: RES (mistura de óxidos) e MPP (mistura de acetatos).....	72
Figura 22. Etapas seguidas para a obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini...75	
Figura 23. Reagentes em solução aquosa após homogeneização do composto.....	76
Figura 24. Imagens da a resina polimérica ‘ <i>puff</i> ’ formada.....	77
Figura 25. Esquema de difração de raios-x em um plano Cristalino	83
Figura 26. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um Microscópio eletrônico de Varredura.....	89
Figura 27. Esquema experimental para realização das medidas dielétricas	93
Figura 28. Padrão de difração de raios-x para as resinas precursoras das amostras de BGT00x.....	96
Figura 29. Padrão de difração de raios-x para as amostras de BGT00x calcinadas.....	97
Figura 30. Padrões de difração de raios-x para as composições de BGT00x sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.....	98
Figura 31. Refinamento de estrutural pelo método de Reitveld para as composições de BGT00x estudadas.....	100

Figura 32. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições de BGT00x estudadas.....	102
Figura 33. Comportamento da densidade relativa (d_R) e do tamanho do grão médio (ϕ) em função da concentração de dopante para as amostras de BGT00x.....	104
Figura 34. Padrão de difração de raios-x da composição BGT005 (linha sólida vermelha) e da fase de pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ (linha sólida preta), extraída da ficha cristalográfica ICSD 24207	105
Figura 35. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para cinco frequências selecionadas, das amostras de BGT00x.....	109
Figura 36. Dependência da temperatura de Curie (T_C) em função concentração de Gd^{3+}	110
Figura 37. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT001.....	113
Figura 38. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT002.....	114
Figura 39. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT003.....	115
Figura 40. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT004.....	115
Figura 41. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT005.....	116

Figura 42. Dependência do tempo de relaxação ($\ln\tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 37 a 41, para as composições de BGT001 a BGT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41).....	118
Figura 43. Representação esquemática de um <i>polaron</i>	119
Figura 44. Dependência da energia de ativação (E_a) com a composição para as amostras de BGT00x.....	122
Figura 45. Dependência da resistividade com as temperaturas para as cerâmicas de BT modificadas com composições BGT001, BGT002, BGT003 BGT004 e BGT005.....	124
Figura 46. Variação da intensidade PTCR ($\Delta\rho/\rho_0$) com a concentração de gadolínio para as cerâmicas de BGT00x.....	126
Figura 47. Dependência da resistividade (ρ) obtida à temperatura ambiente com a concentração de gadolínio, para as amostras de BGT00x.....	127
Figura 48. Padrão de difração de raios-x para as composições de BNT00x em suas fases amorfas, obtidos à temperatura ambiente.....	129
Figura 49. Padrões de difração de raios-x para as composições de BNT00x calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (*) foram identificados como fases de BaCO ₃	131
Figura 50. Padrões de difração de raios-x para as composições de BNT00x sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.....	132
Figura 51. Refinamento de estrutural pelo método de Reitveld para as composições de BNT00x estudadas.....	134

Figura 52. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições de BNT00x estudadas.....	137
Figura 53. Comportamento da densidade relativa (d_R) e do tamanho do grão médio (ϕ) em função da concentração de dopante para as amostras de BNT00x.....	139
Figura 54. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para cinco frequências selecionadas, das amostras de BNT00x.....	141
Figura 55. Dependência da temperatura de Curie (T_C) em função concentração de Nb ⁵⁺	142
Figura 56. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT001.....	143
Figura 57. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT002.....	144
Figura 58. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT003.....	144
Figura 59. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT004.....	145
Figura 60. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT005.....	145
Figura 61. Dependência do tempo de relaxação ($\ln\tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 56 a 60, para as composições de BNT001 a BNT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41).....	147

Figura 62. Dependência da energia de ativação (E_a) com a composição para as amostras de BNT00x.....	150
Figura 63. Dependência da resistividade com a temperatura para as cerâmicas de BNT00x estudadas.....	152
Figura 64. Variação da intensidade PTCR ($\Delta\rho/\rho_0$) com a concentração de gadolínio para as cerâmicas de BNT00x.....	151
Figura 65. Dependência da resistividade (ρ) obtida à temperatura ambiente com a concentração de gadolínio, para as amostras de BNT00x.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos materiais precursores utilizados na preparação das amostras.....	73
Tabela 1. Descrição das amostras obtidas e a nomenclatura utilizada para cada composição.....	74
Tabela 3. Valores de densidades teóricas ($d_{\text{Teórica}}$), aparentes (d_A) e relativas (d_R), para os sistemas BGT00x e BNT00x.....	82
Tabela 4. Parâmetros obtidos do refinamento estrutural a partir das medidas de DRX para as amostras de BGT00x.....	101
Tabela 5. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as amostras de BGT00x estudadas.....	103
Tabela 6. Resumo de diferentes mecanismos de condução e seus valores de energia de ativação reportados na literatura.....	121
Tabela 7. Parâmetros obtidos do refinamento estrutural a partir das medidas de DRX para as amostras de BNT00x.....	135
Tabela 8. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as amostras de BNT00x estudadas.....	136

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	19
1. MATERIAIS FERROELÉTRICOS	22
1.1 Fundamentação e propriedades físicas	22
1.2 Transição de fases em materiais ferroelétricos	29
1.3 Estrutura perovskita	42
1.4 O sistema titanato de bário	46
1.5 Propriedades condutoras em sistemas ferroelétricos	49
2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS	52
2.1 Introdução	52
2.2 Dispersão dielétrica com frequência	53
2.3 Espectroscopia dielétrica	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 Métodos de obtenção	66
3.2 Síntese das amostras	73
3.3 Técnicas experimentais	79
3.3.1 Difração de raios-x (DRX)	82
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	88
3.3.3 Caracterização dielétrica	90
3.3.4 Caracterização elétrica	94
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1 Substituição do sítio A – Sistema $Ba_{1-x}Gd_xTiO_3$	95
4.1.1 Propriedades estruturais	95
4.1.2 Propriedades microestruturais	102

4.1.3	Propriedades dielétricas	108
4.1.4	Propriedades elétricas e de condução	123
4.2	Substituição do sítio B – Sistema $BaTi_{1-x}Nb_xO_3$	128
4.2.1	Propriedades estruturais	129
4.2.2	Propriedades microestruturais	136
4.2.3	Propriedades dielétricas	140
2.1.1	Propriedades elétricas e de condução	150
5.	CONCLUSÕES	155
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	158
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

INTRODUÇÃO

Ao longo do estudo desenvolvido neste trabalho, muitos conceitos básicos foram necessários para a compreensão das propriedades físicas investigadas. Nesse sentido, será feita uma apresentação sobre os materiais ferroelétricos destacando a sua fundamentação e abordando suas principais propriedades. Nas últimas décadas os materiais ferroelétricos têm tido um grande destaque no interesse da comunidade científica, devido à diversidade de aplicações tecnológicas nas quais eles podem ser utilizados (JAFFE, 1971). Entre os materiais com propriedades ferroelétricas destacam-se sistemas com estruturas perovskita tais como o zirconato-titanato de chumbo (PZT), titanato de bário (BT), titanato de chumbo, entre outros. Dentre eles, diferentemente do PZT e o PT o BT têm tido um grande destaque porque, além das excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas que manifesta, também podem apresentar características de materiais semicondutores quando sua estrutura cristalina é modificada com alguns elementos químicos adicionais (UCHINO, 2000). O titanato de bário representa, portanto, um dos materiais eletro-cerâmico que ainda é fortemente investigado pela comunidade científica e fabricado em grandes escalas para diversas aplicações dentro do mercado de componentes eletrônicos (JONA-SHIRANE, 1993). Suas excelentes propriedades físicas e, em particular, as propriedades dielétricas (com elevados valores de permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas) o convertem em um material básico na fabricação de capacitores cerâmicos multicamadas (COHEN, 1992). Quando adicionadas impurezas na estrutura cristalina, a faixa de aplicabilidade torna-se ainda mais ampla, promovendo o desenvolvimento de uma outra linha de dispositivos eletrônicos baseados em componentes semicondutores (PETROVIĆ, 2008). No entanto, percebe-se que há uma deficiência na literatura quanto à investigação das propriedades físicas do BT modificado com íons doadores que

ressaltem a influência do sítio hospedeiro nestas propriedades, tanto do ponto de vista fundamental, quanto de aplicação prática.

O presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar e investigar as propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com os íons doadores, considerando a substituição nos sítios A, com gadolínio, e sítio B com o íon nióbio. Em particular, serão analisadas as propriedades estruturais, microestruturas, dielétricas e elétricas, considerando a influência tanto da concentração do dopante, quanto do sítio hospedeiro (A ou B). A principal motivação para a escolha desse material deve-se aos efeitos anômalos observados neste sistema (BT) em decorrência da dopagem com elementos doadores, promovendo características muito peculiares em suas propriedades elétricas e dielétricas e microestruturais que ainda não estão totalmente esclarecidas. Embora existam inúmeros trabalhos sobre o BaTiO₃ reportados na literatura, estudando suas propriedades, quando modificado com íons de terras-raras, quase em sua totalidade a maior parte dos trabalhos reportados se concentra na modificação do BT com lantânio (La³⁺) e érbio (Er³⁺), cujo efeito na estrutura cristalina do sistema de partida (BT) induz propriedades semicondutoras. Em particular, pouco se tem encontrado na literatura quanto a resultados que explorem as propriedades semicondutoras levando em consideração a dopagem no sítio B. Diante os argumentos apresentados, propõe-se o estudo do BaTiO₃ modificado com íons de gadolínio (Gd³⁺) e Nióbio (Nb⁵⁺). Para melhor orientar ao leitor, esta tese foi organizada da seguinte forma:

Capítulo 1: Aborda de forma resumida a origem e a importância dos materiais ferroelétricos, discutindo suas principais propriedades, características e fenomenologia, focando nos sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita, e particularizando no sistema BaTiO₃.

Capítulo 2: Os principais mecanismos de polarização elétrica em materiais, bem como os principais modelos para o estudo da dispersão dielétrica são apresentados neste capítulo.

Capítulo 3: Neste capítulo, materiais e métodos, serão apresentados os métodos utilizados para a obtenção de materiais ferroelétricos cerâmicos, abordando o método de reação do estado sólido (RES) e o método dos precursores poliméricos (MPP). Em particular, maiores detalhes serão apresentados no MPP, por ser o método de síntese das amostras objeto de estudo. Uma breve abordagem das técnicas experimentais utilizadas também é apresentada neste capítulo.

Capítulo 4: Neste capítulo serão apresentados os resultados decorrente do estudo das propriedades físicas nos sistemas analisados. No intuito de melhor organizar o texto, serão apresentados inicialmente os resultados obtidos para o sistema BGT00x (substituição no sítio A) e posteriormente serão apresentados os resultados obtidos para o sistema BNT00x (substituição no sítio B). Em todos os casos, os resultados serão discutidos baseados na descrição das teorias correntes previamente reportadas na literatura.

Capítulo 5: Neste capítulo apresentam-se as conclusões do trabalho, resumindo os resultados mais relevantes.

Capítulo 6: São representadas neste capítulo as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 7: Por fim, neste capítulo são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho.

1. MATERIAIS FERROELÉTRICOS

1.1 Fundamentação e propriedades físicas

Os materiais ferroelétricos, são típicos dielétricos (ou isolantes) que não conduzem a eletricidade (KITTEL, 1986). No entanto, diferentemente dos dielétricos convencionais, os ferroelétricos apresentam peculiaridades em suas propriedades físicas interessantes (JAFFE, 1971) que os tornam materiais atraentes, tanto do ponto de vista de pesquisa fundamental (XU, 1991), quanto do ponto de vista de aplicações práticas (UCHINO, 2000). Dentro do contexto histórico, no entanto, antes da descoberta da ferroeletricidade, foi observado um efeito interessante em 1817 pelo mineralogista francês René-Just Haüy, em cristais de quartzo revelando uma conexão entre as propriedades mecânicas e elétricas (LINES, 1977). 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 hoje conhecido como *efeito piezoelétrico*. Posteriormente, os mesmos irmãos Curie descobriram a propriedade de certos cristais piezoelétricos se despolarizarem mediante efeito térmico, denominando este fenômeno como *efeito piroelétrico* (LINES, 1977), mostrando uma forte dependência da polarização macroscópica com a temperatura. A partir do desenvolvimento de modelos teóricos, hoje em dia sabe-se que dentre os materiais piroelétricos existe uma pequena parcela onde a polarização, além de depender da temperatura, manifesta uma variação. Este fenômeno é conhecido como *ferroeletricidade*, e os materiais pertencentes a este subgrupo são chamados, portanto, de ferroelétricos. Desta forma, os materiais ferroelétricos apresentam simultaneamente as propriedades piezoelétricas e piroelétricas (ETZOLD, 2000). Esta relação é mostrada na figura 1, que mostra que o inverso não é verdadeiro, ou seja, nem todos os piezoelétricos são piroelétricos e nem todos os piroelétricos são ferroelétricos.

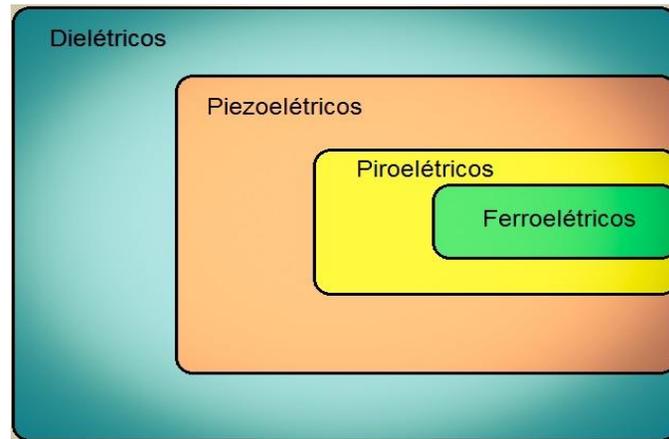


Figura 1. Representação dos materiais ferroelétricos como subconjunto dos materiais dielétricos. Fonte:
Elaborado pelo próprio autor.

Um fato curioso é que o termo de *ferroeletricidade* surgiu por analogia aos materiais magnéticos, principalmente por terem características fenomenológicas muito semelhantes (JAFFE, 1971). Similar aos materiais ferromagnéticos, os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea, porém de ordem elétrica, abaixo de uma temperatura crítica denominada de temperatura de Curie (T_C), abaixo da qual as características ferromagnéticas e ferroelétricas se manifestam. Por outro lado, ambos apresentam uma dependência não linear do parâmetro de ordem (magnetização, no caso dos ferromagnéticos e polarização, no caso dos ferroelétricos) com o campo externo aplicado, conhecida como curva de histerese, propriedade esta de fundamental importância que será explanada mais adiante. Outra característica fundamental dos ferroelétricos em analogia com os ferromagnéticos é a presença de domínios, que nos ferroelétricos são regiões que possuem dipolos com direção uniforme (em orientação) dos dipolos elétricos, estando os mesmos alinhados na mesma direção (XU, 1991). Na fase ferroelétrica o material apresenta polarização espontânea dentro de cada domínio, entretanto, a

direção da polarização muda ao longo da amostra, permitindo que a polarização macroscópica seja nula devido à orientação aleatória de todos os domínios. A Figura 2 mostra uma representação da disposição dos domínios em um material ferroelétrico.

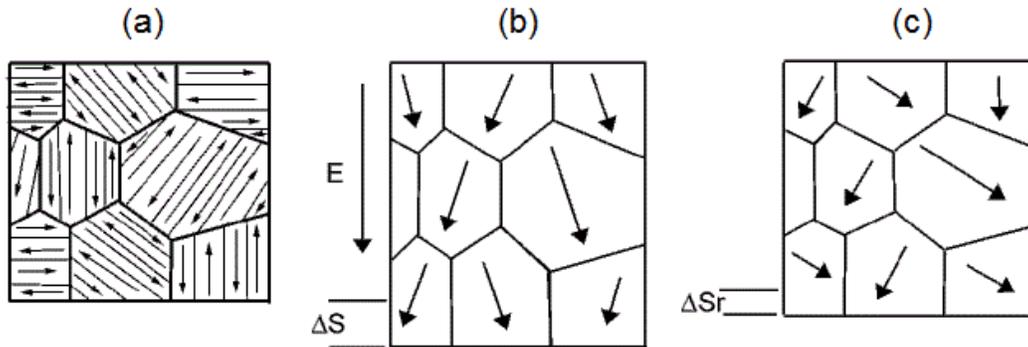


Figura 2. Representação esquemática dos domínios para um material ferroelétrico: (a) dipolos orientados aleatoriamente (material virgem), sem aplicação do campo elétrico ($E=0$); (b) dipolos orientados sob aplicação de um campo elétrico externo ($E \neq 0$); (c) dipolos orientados após a retirada do campo elétrico externo ($E=0$). (BREVIARY, 2017)

No estado inicial, amostra virgem, todos os domínios estão orientados aleatoriamente, conforme mostrado na figura 2(a). No entanto, ao ser aplicado um campo elétrico os dipolos elétricos, e consequentemente os domínios ferroelétricos, são alinhados na direção do campo elétrico aplicado, efeito que é mostrado na figura 2(b). Após a retirada do campo elétrico externo, figura 2(c), a maioria dos dipolos permanece orientados na mesma direção na qual o campo elétrico foi aplicado, porém somente uma pequena parcela é desorientada. O material apresenta, portanto, uma polarização macroscópica diferente de zero. Esse efeito é conhecido como efeito memória e é um dos pilares dos materiais ferroelétricos para aplicação em dispositivos na indústria eletro-eletrônica (UCHINO, 2000).

Os materiais ferroelétricos pertencem, portanto, à classe de sistemas dielétricos não lineares que são caracterizados por apresentarem uma polarização elétrica espontânea, estável em uma faixa de temperaturas definidas, em ausência de um campo elétrico externo, e cuja direção que pode ser reorientada de acordo com a direção de um campo elétrico. Porém, a característica mais marcante destes materiais que torna tão especiais não é somente o fato desses não responderem linearmente ao campo elétrico aplicado, mas sim o fato de exibirem uma polarização espontânea mesmo ausência na de um campo elétrico externo (XU, 1991).

Propriedades ferroelétricas

A ferroeletricidade, conforme mencionado anteriormente, é caracterizada principalmente pela curva de histerese da polarização do material em função de um campo elétrico externo alternado, tendo como característica uma resposta não linear entre a polarização (P) e o campo elétrico aplicado externo (E) aplicado.

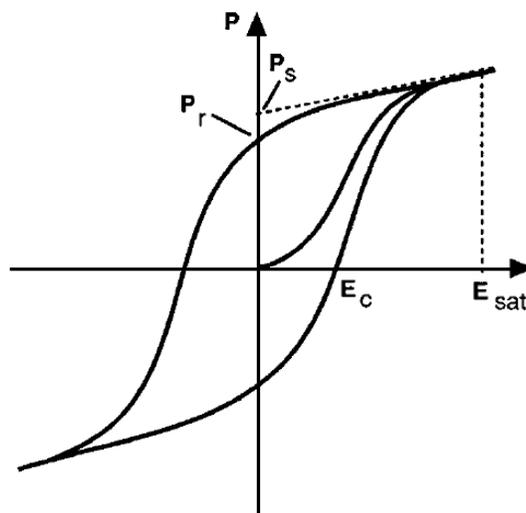


Figura 3. Representação esquemática de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde P representa a polarização ferroelétrica e E representa o campo elétrico aplicado (MOHAMMADI, 2013).

A Figura 3 mostra esquematicamente o ciclo de histerese típico para um material ferroelétrico. No seu estado virgem (sem aplicação do campo elétrico) o material apresenta os dipolos orientados de forma aleatória, de modo que a polarização total é nula. Após aplicar um campo elétrico alternado de baixa intensidade, haverá apenas um comportamento linear onde os dipolos do material acompanham o campo elétrico externo, e com o aumento do campo elétrico aumenta o número de dipolos que se orienta com o campo elétrico até atingir o estado de saturação. Nesta situação, a grande maioria dos dipolos elétricos (ou domínios) estão orientados na mesma direção. Observa-se que ao retirar o campo elétrico alguns dipolos são desorientados, porém a grande maioria dos dipolos permanecem orientados na direção anterior. O valor da polarização nessa situação é conhecido como polarização remanescente (P_r). Ao aumentar a intensidade do campo elétrico externo, a energia é suficiente para que os dipolos comecem a se orientar de forma permanente, sendo que a polarização aumenta rapidamente representado pelo segmento. Na medida em que o campo elétrico vai aumentando então a energia é suficiente para conseguir orientar todos os dipolos (ou a grande maioria) existentes no material, chegando ao estado de saturação, em que não é possível atingir estados superiores de polarização. A extrapolação do segmento reto desde o ponto de máximo campo elétrico até o eixo y dá a polarização de saturação (P_s) do material, uma vez que os dipolos estão orientados na direção do campo elétrico. Para destruir completamente a polarização, ou seja, atingir um estado de polarização nula aplica-se um campo na direção oposta (negativa). O valor do campo para tornar a polarização nula é chamado de coercitivo (E_C). Outro aumento do campo elétrico, na direção negativa, tendera a alinhar os dipolos na direção oposta, atingindo o estado de saturação na outra direção. Invertendo novamente a direção do campo completa-se o ciclo de histerese, porém exibindo polarização remanescente ($-P_r$), invertida com relação a polarização remanescente inicial, fechando assim o ciclo de histerese (JAFFE, 1971).

Propriedades dielétricas

Outra particularidade dos materiais ferroelétricos é a existência de uma anomalia na resposta dielétrica, caracterizada por um pico 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) com maior simetria (centrossimétrica), onde a polarização é nula (HAERTLING, 1999). Abaixo de T_C , a polarização deixa de ser nula e o material recupera suas propriedades ferroelétricas. A temperatura T_C é conhecida, portanto, como temperatura de transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, acima da qual se obedece a uma expressão conhecida como lei de Curie-Weiss, expressa pela equação 1.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

O parâmetro C é conhecido como constante de Curie, sendo T_C a temperatura de Curie, ou temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica. Os materiais que satisfazem à lei de Curie-Weiss são chamados de ferroelétricos ‘normais’. Alguns materiais, no entanto, seguem uma lei mais complexa para temperaturas acima da T_C , 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 onde existe uma forte dependência da permissividade dielétrica com a frequência do campo aplicado, chamados de ‘relaxores’. As características de ambos os tipos de ferroelétricos, ‘normais’ e ‘relaxores’ serão descritas com maior detalhe mais adiante.

Aplicações dos materiais ferroelétricos

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 (MILLER, 1992). A piezoeletricidade intrínseca nestes materiais propicia o desenvolvimento acelerado no campo de detectores de som e transdutores eletromecânicos, onde altos coeficientes piezoelétricos é condição indispensável para um ótimo funcionamento do dispositivo (UCHINO, 2000). Destaca-se também a demanda de computadores com alta capacidade de memória, onde a resposta da polarização com o campo elétrico alternado é fundamental. Já as propriedades piroelétricas intrínsecas nestes materiais têm sido aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha (JAFFE, 1971). Por outro lado, a produção de materiais ferroelétricos transparentes incrementou as potencialidades do uso destes materiais em dispositivos óticos de alta transmitância (XU, 1991). 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 Transição de fases em materiais ferroelétricos

Este tópico tem como objetivo abordar a teoria termodinâmica para explicar o comportamento de transição de fases de um material ferroelétrico, a partir da teoria de Landau para o desenvolvimento da energia livre em função do parâmetro de ordem associado. Nos materiais ferroelétricos o parâmetro de ordem que define a transição de fases ferroelétrica–paraelétrica é a polarização (LINES, 1977). Considera-se então a expansão em série de potências da energia livre de Landau (F) em função da polarização conforme mostrado na equação 2.

$$F(P, T) = \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 + \dots - EP \quad (2)$$

Os termos a , b e c são coeficientes que dependem da temperatura. Considerando a condição de equilíbrio térmico, podem-se calcular suas derivadas de primeira e sua segunda ordem. Calculando a derivada de primeira ordem da equação 2, em função de P , teremos que:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = aP + bP^3 + cP^5 - E = 0 \quad (3)$$

Então, a partir das equações 1 e 2, encontra-se o campo elétrico em função da polarização, dado pela relação 4.

$$E = aP + bP^3 + cP^5 \quad (4)$$

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), conforme mostrado pela equação 5.

$$\vec{P} = \chi\vec{E} \quad (5)$$

Calculando a derivada do campo elétrico em função da polarização, obtemos o inverso da susceptibilidade dielétrica, dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = a + 3bP^2 + 5cP^4 = \frac{1}{\chi} \quad (6)$$

Agora, através desse artifício matemático fica mais fácil determinar a susceptibilidade acima da temperatura transição, onde a polarização é nula ($P=0$) e, portanto, encontrando na fase paraelétrica:

$$\chi = \frac{1}{a} \quad (7)$$

Considerando agora uma condição de contorno para a qual a temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica (T_C) pode se expandir os termos de a em uma série de Taylor, e levando em conta apenas os termos de primeira ordem, também conhecida como expansão de Landau-Devonshire, o parâmetro a é expresso por:

$$a(T) = a_0(T - T_0) \quad (8)$$

Considerando o termo $a_0 = \frac{1}{C}$, obtém-se uma relação que é o inverso da lei de Curie-Weiss, na qual o termo C representa a constante de Curie-Weiss. O termo $a(T)$, quando positivo, implica em uma rede cristalina próxima da estabilidade ($T > T_0$), estando na região paraelétrica. Enquanto um valor negativo de $a(T)$ implica em uma rede cristalina instável ($T < T_0$), encontrando-se na região ferroelétrica (XU, 1991). Observa-se uma relação linear entre a temperatura e o inverso da permissividade, chamada de lei de Curie-Weiss. Assim, fazendo ($T_0 = T_c$), sendo T_c a temperatura de Curie-Weiss, obtém-se a equação 9.

$$a(T) = \frac{(T - T_c)}{C} = \frac{1}{\varepsilon} \quad (9)$$

Transição de fase de segunda ordem

A transição de fases de um material ferroelétrico pode ser considerada de primeira ou de segunda ordem. Em uma transição de fases de segunda ordem a derivada de segunda ordem da expansão em série é dada por:

$$\frac{\delta^2 F}{\delta P^2} = a + 3bP^2 + 5cP^4 = 0 \quad (10)$$

Considerando a polarização espontânea, para campo elétrico nulo e considerando a equação 10 com $E=0$, e desprezando o termo c , teremos:

$$aP + bP^3 = 0 \quad (11)$$

Usando o termo $a(T)$ da expansão de Taylor, dado pela relação 9, a expressa 11 tem a forma dada pela equação 12.

$$\frac{(T - T_0)}{C}P + bP^3 = 0 \quad (12)$$

As possíveis raízes da equação 12 são $P = 0$, para $T \geq T_0$, ou $P^2 = \frac{(T_0 - T)}{bc}$, para $T < T_0$, sendo a única solução possível da equação. A polarização decresce para zero à medida que a temperatura se aproxima de T_C . O fenômeno crítico ocorre no ponto de Curie, isto é, a temperatura de Curie-Weiss é a mesma que a temperatura de transição ($T_0 = T_c$). O inverso da permissividade pode ser determinado considerando a equação 13, relativa ao campo elétrico.

$$\frac{dE}{dP} = \frac{1}{\varepsilon} \quad (13)$$

Usando o termo $\frac{dE}{dP}$ da expansão (12), e igualando com a equação 13, obtém-se:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_0)}{C} + 3bP^2 \quad (14)$$

Considerando a condição em que $T < T_0$, será satisfeita a condição $P^2 = \frac{(T_0 - T)}{bc}$, como mostrado anteriormente. Substituindo o termo P^2 na equação 14, teremos:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{2(T_0 - T)}{C} \quad (15)$$

A equação 15 mostra que em uma transição de segunda ordem a polarização decresce a zero como representado na figura 4(b), e a permissividade dielétrica tende ao infinito na temperatura de transição, como mostrado na figura 4(c). A figura 4(a) ilustra o comportamento na energia livre para diferentes temperaturas.

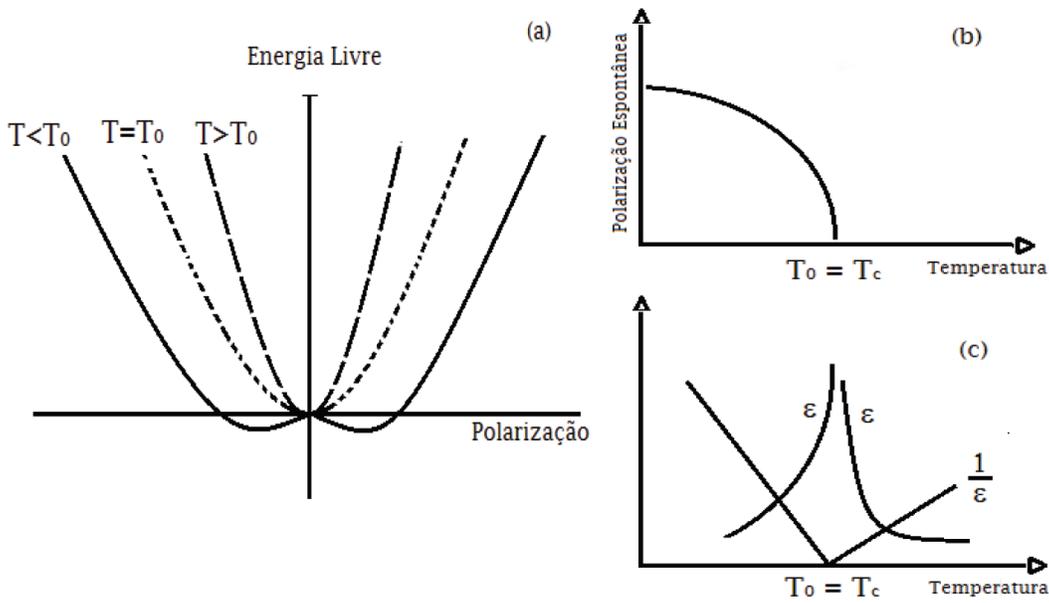


Figura 4. Parâmetros físicos para transição fases de segunda ordem em sistemas ferroelétricos: a) comportamento da energia livre com a polarização para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea com a temperatura; c) Comportamento da permissividade e do seu inverso com a temperatura (GERBASI, 2012).

Transição de fases de primeira ordem

Como mostrado na seção anterior, a curva da polarização espontânea em função da temperatura em uma transição de segunda ordem decai até zero lentamente. No entanto, para uma transição de fases de primeira ordem $P(T)$ decai de forma abrupta (LINES, 1977). Para melhor entender este comportamento para a transição de primeira ordem, deve-se levar em consideração a equação do campo elétrico na forma de expansão em série já abordada na seção anterior. Neste caso, para uma transição ser de primeira ordem o coeficiente b na expansão deve assumir valores negativos e o coeficiente c assume valores positivos. Assim, a relação para o campo elétrico é escrita como:

$$E = aP - bP^3 + cP^5 \quad (16)$$

O coeficiente a já foi anteriormente determinado, considerando o campo elétrico externo nulo, ou seja, com a presença da polarização espontânea, então a expansão será da forma:

$$\frac{(T - T_0)}{C} \cdot P - bP^3 + cP^5 = 0 \quad (17)$$

Para melhor representar o formalismo matemático, isola-se o termo da polarização na equação 17, obtendo:

$$P \left(\frac{(T - T_0)}{C} - bP^2 + cP^4 \right) = 0 \quad (18)$$

A equação 18 apresenta duas soluções possíveis, $P = 0$, e a representada pela equação 19.

$$P = \sqrt{\left[\left(b + \sqrt{b^2 - \frac{4c(T - T_0)}{C}} \right) 2c^{-1} \right]} \quad (19)$$

Para determinar a temperatura de transição T_C , na transição de fases de primeira ordem deve-se ter a condição de mínima energia livre ($\frac{dF}{dP} = 0$), obtendo as condições para o estado paraelétrico.

$$\frac{dF}{dP} = E = aP + bP^3 + cP^5 = 0 \quad (20)$$

Na fase ferrolétrica, ou seja para temperaturas inferiores à T_C , a energia livre para uma polarização não nula deve ser igual a zero. Desta forma, temos que:

$$F(P, T) = \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 = 0 \quad (21)$$

Quando essas duas condições (20) e (21) são satisfeitas, é possível determinar T_C , e essas equações são reduzidas obtendo um sistema da forma:

$$a + bP^2 + cP^4 = 0 \quad (21a)$$

$$a + \frac{1}{2} bP^2 + \frac{1}{3} cP^4 = 0 \quad (21b)$$

Para encontrar a solução do sistema, multiplica-se o primeiro termo da expressão do sistema de equações por $(-1/3)$, depois, se somam as duas expressões, o que resultará em uma equação para o quadrado da polarização, dada por :

$$P^2 = \frac{-4a}{b} \quad (22)$$

Agora substituindo a equação 22 primeira equação do sistema (21a) obtemos:

$$-3a + 16c \left(\frac{a^2}{b^2} \right) = 0 \quad (23)$$

Agora isolando o coeficiente a na equação 23, lembrando que há uma relação entre este coeficiente e a temperatura, dado por $a(T) = \frac{(T-T_0)}{c}$, e considerando $T = T_c$, encontramos a temperatura de transição de fases, dada por:

$$T_c = T_0 + \frac{3b^2C}{c} \quad (24)$$

É importante salientar que a temperatura de Curie (T_c) é maior que a temperatura de Curie-Weiss (T_0), aparecendo um discreto salto da polarização em T_c . Lembrando que para uma transição de primeira ordem o campo elétrico é dado por $E = aP + bP^3 + cP^5$, então o inverso da permissividade, de acordo com a equação (13), para uma transição de primeira ordem será:

$$\frac{1}{\varepsilon} = a + 3bP^2 + 5cP^4 \quad (25)$$

Lembrando que $a(T) = \frac{(T-T_0)}{C}$, então o inverso da permissividade pode ser escrito pela equação

26.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_0)}{C} + 3bP^2 + 5cP^4 \quad (26)$$

Na transição de fases de primeira ordem, a permissividade apresenta um máximo na temperatura de Curie, conforme mostrado na figura 5(c). A figura 5(b) apresenta a polarização em função da temperatura, para a transição de fases de primeira ordem, enquanto a figura 5(a) mostra o comportamento da energia livre para diferentes temperaturas.

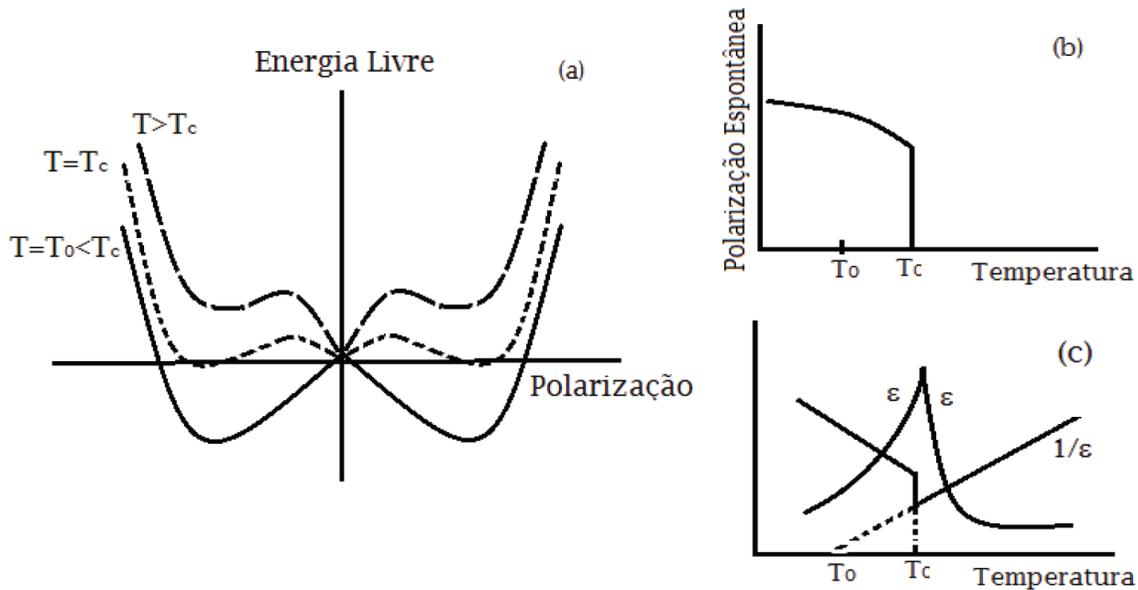


Figura 5. Parâmetros físicos para transição de fases de primeira ordem em sistemas ferroelétricos: a) comportamento da energia livre com a polarização para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea com a temperatura; c) Comportamento da permissividade e do seu inverso com a temperatura (GERBASI, 2012).

Transição de fase normal e difusa

Conforme abordado na seção 1.1, em alguns materiais ferroelétricos a transição de fase ferroelétrica–paraelétrica ocorre para uma temperatura bem definida conhecida como temperatura de Curie (T_C), onde a qual a parte imaginária da permissividade dielétrica, que representa as perdas de energia no material, também atinge seu valor máximo (ZAMBRANO, 2007). No entanto, existem também alguns ferroelétricos em que essa transição abrange um amplo intervalo de temperatura em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), não ocorrendo uma transição brusca do estado ferroelétrico para o paraelétrico. Esse comportamento é conhecido como transição de fase difusa (TFD) (SANTOS, 2002), cuja origem está relacionada com flutuações composicionais onde diferentes regiões do material apresentam diferentes temperaturas de Curie, de maneira que pode-se inferir que existe uma distribuição de temperaturas em torno de uma temperatura máxima. Dessa forma, costuma-se analisar esses materiais em função de uma T_m ao invés de T_C .

Ao analisar uma curva do recíproco da permissividade em função da temperatura, observasse um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) para temperaturas superiores à T_C em materiais ferroelétricos ‘normais’ que apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem (LENTE, 2004). Já para materiais que apresentam TDF, o comportamento Curie-Weiss só é observado para temperaturas muito superiores à temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m). Além disso, dentro deste intervalo de temperatura, em torno de T_m , as suas propriedades físicas são intensificadas (YOU, 1997). A Figura **6Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra o comportamento da polarização e da permissividade dielétrica em função da temperatura para os três tipos de transições observadas em materiais ferroelétricos, que são: transição de fase de primeira e segunda ordem (ferroelétricos normais), e transição de fase difusa.

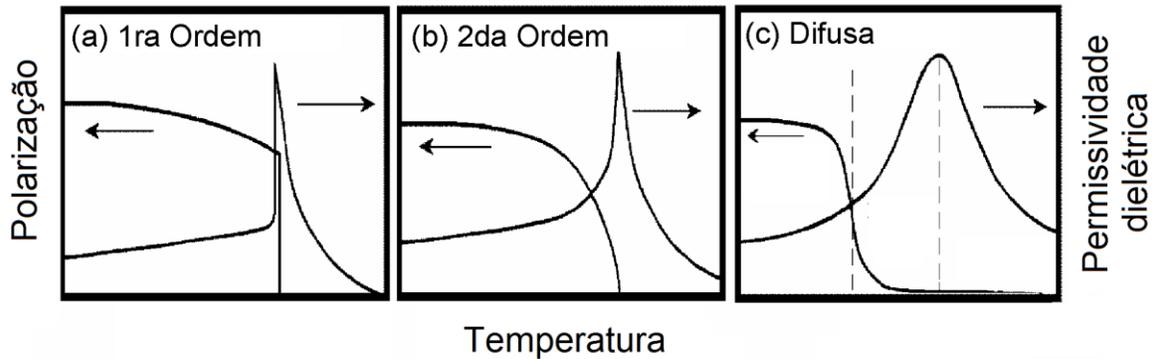


Figura 6. Comportamento da permissividade e da polarização em função da temperatura para as transições de fases de primeira ordem, segunda ordem e difusa (ZAMBRANO, 2007).

A dependência com a temperatura da polarização espontânea do material representa uma característica que define o tipo de transição de fases. Quando, acima de T_C , a polarização decai rapidamente ou lentamente temos as transições de 1ª e 2ª ordem, respectivamente (LINES, 1977), e apresentam um máximo na curva de permissividade elétrica bem definido (figuras 6(a) e 6(b)). Já a figura 6(c), mostra o comportamento da polarização e da permissividade dielétrica com a temperatura, evidenciando que a polarização se anula para temperaturas muito superiores à T_m , enquanto a permissividade mostra um pico bem largo em torno de T_m , quando comparado com os ferroelétricos ‘normais’.

Por outro lado, existem outros materiais ferroelétricos que apresentam uma outra característica peculiar na sua dependência da permissividade dielétrica com a temperatura. Nestes casos, além de apresentarem um comportamento típico de TDF, a temperatura de máxima permissividade dielétrica mostra uma forte dependência com a frequência do campo elétrico aplicado. Esses materiais são chamados de ‘relaxores’ (CROSS, 1987). Nos ferroelétricos relaxores, observa-se tanto a diminuição dos picos da permissividade máxima (ϵ_m), como o deslocamento de T_m para altas temperaturas, com o

aumento da frequência. Além disso, as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da permissividade dielétrica não são coincidentes. Outra característica marcante nos ferroelétricos relaxores é que a dispersão apresentada pela permissividade dielétrica ocorre de maneira distinta para as permissividades dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''). A figura 7 mostra a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura para um ferroelétrico ‘normal’ (a) e um ferroelétrico ‘relaxor’ (b).

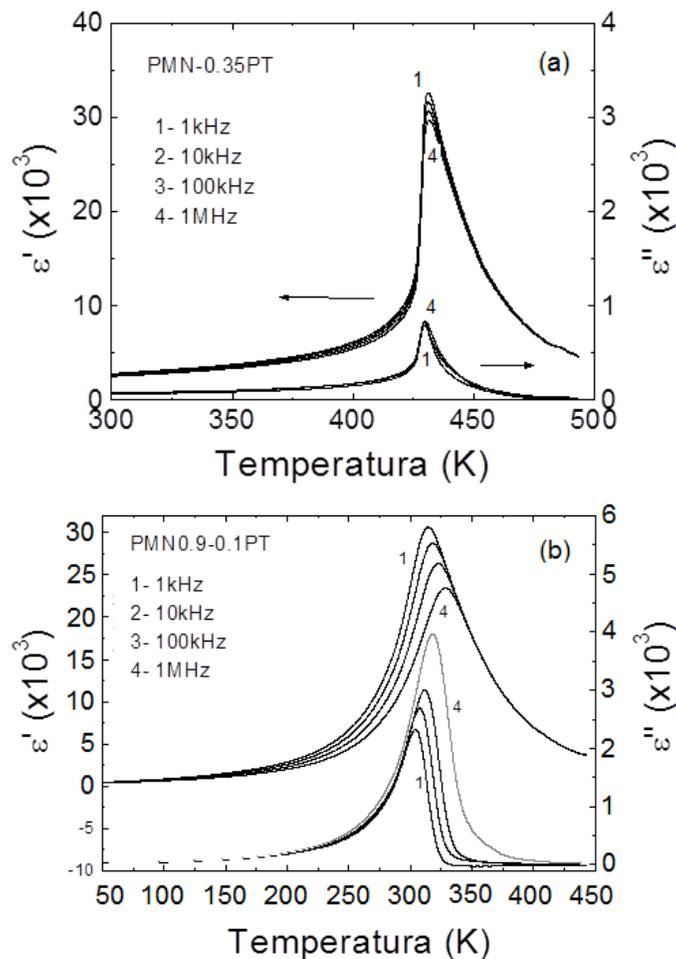


Figura 7. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da temperatura e da frequência para um sistema ferroelétrico ‘normal’ (a) e um ferroelétrico ‘relaxor’ (b) (GUERRA, 2004).

Podemos observar que nos ferroelétricos ‘relaxores’, a dispersão com frequência da permissividade dielétrica real aparece em temperaturas abaixo de T_m , mostra uma diminuição de ϵ'_m com o aumento da frequência, enquanto para a parte imaginária a dispersão se observa em temperaturas acima de T_m , e o valor máximo (ϵ''_m) aumenta com o aumento da frequência. Para uma determinada frequência, as temperaturas de máxima permissividade dielétrica real e imaginária não coincidem. Ainda com o aumento da frequência, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de ϵ' diminuem enquanto os valores de ϵ'' , aumentam. Nos materiais relaxores, um comportamento do tipo Curie-Weiss para as curvas de $1/\epsilon'$ 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 . A origem do comportamento relaxor tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas, onde muitos modelos foram propostos para explicar as anomalias observadas (SMOLENSKII, 1958; CROSS, 1987) e a causa tem sido relacionada às características estruturais associadas principalmente com flutuações na composição.

1.3 Estrutura perovskita

Os materiais ferroelétricos possuem vários tipos de estrutura que podem ser classificadas de acordo ao arranjo estrutural dos átomos na célula unitária como tungstênio-bronze, Aurivillius e perovskita (XU, 1991; GUERRA, 2004; ZAMBRANO, 2007). Cada uma dessas estruturas possuem suas propriedades e características físicas bem definidas e os materiais constituintes podem ser aplicados em inúmeras aplicações. No entanto, a estrutura que tem sido talvez mais estudada, não só por sua simplicidade, mas também pela intensificação de seus parâmetros físicos, em relação às outras estruturas fato que tem proporcionado uma grande gama de aplicações. Dentre os materiais característicos com a estrutura perovskita se encontram o BaTiO_3 (BT), o PbTiO_3 (PT), $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

(PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), entre outros (XU, 1991). O nome de perovskita é atribuído por analogia com a estrutura observada no mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). A estrutura perovskita, representada na figura 8, possui uma fórmula química geral muito simples, dada na forma ABO_3 , sendo A um metal monovalente, divalente ou trivalente e B outro metal tetra- ou pentavalente. Como podemos observar na figura 8(a), os átomos localizados no sítio A ocupam os vértices do cubo, enquanto os átomos localizados no sítio B, ocupam o centro do cubo. 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. 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, de modo que o sítio A é geralmente ocupado por átomos de Ba, Pb, Ca, Sr, entre outros, enquanto o sítio B é geralmente ocupados por íons de Ti, Zr, Fe, Nb, entre outros.

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 8(b). A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons A^+ , B^+ e O^{2-} dentro da célula unitária da estrutura perovskita.

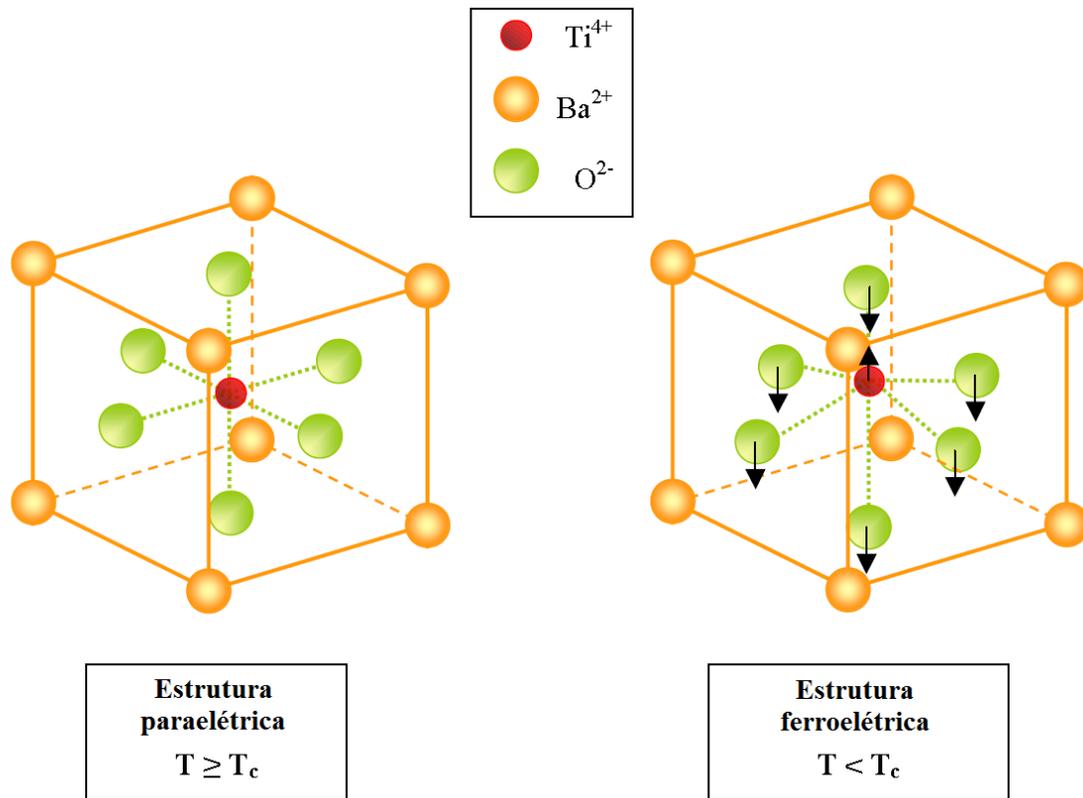


Figura 8. Representação de uma estrutura para BaTiO₃ (a) centrossimétrica, no estado paraelétrico $T > T_c$ e (b) não centrossimétrica, no estado ferroelétrico ($T < T_c$). (JULLIAN, 2002)

Contudo, quando a estrutura perovskita é aquecida atingindo temperaturas acima da temperatura de Curie, a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da cela unitária como ilustrado na figura 8(a). Nesta configuração, portanto, o centro de cargas positivas (dos cátions A e B) e negativas (dos ânions de O) coincidem e a polarização desaparece (BERTOTTI, 2005), passando do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico. 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, eletrostrição, entre outras, manifestando em muitos casos altas permissividades dielétricas e

excelentes propriedades óticas (XU, 1991). Vale ressaltar que suas propriedades podem ser otimizadas, ou mesmo novas podem ser obtidas, mediante a adição de novos íons nesta estrutura (LINES e GLASS, 1977).

No entanto, o raio-iônico dos íons localizados nos sítios A e B podem 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 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 27.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)} \quad (27)$$

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 $t=1.06$). Embora exista um grande número de perovskitas simples ABO_3 , o número de compostos aumenta significativamente quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros pelo processo de substituição ou dopagem (LINES, 1977). Além disso, deve-se levar em consideração que alguns íons, mesmo sendo trivalentes, podem ocupar o sítio B da estrutura perovskita a partir de determinada concentração; tal efeito denominasse anfoterismo (TSUR, 2001).

1.4 O sistema titanato de bário

Para que o sistema estudado neste trabalho pudesse ser entendido e avaliado da melhor maneira possível, é indispensável que suas características e propriedades sejam apresentadas e discutidas. Assim, neste tópico serão apresentadas, de forma sucinta, as características dos precursores que constituem o composto aqui estudado e apresentará também uma breve revisão da literatura do sistema foco de estudo deste trabalho. A primeira cerâmica com estrutura perovskita a ter suas propriedades físicas e químicas estudadas foi o BaTiO₃ (JAFFE, 1971). As propriedades do BT foram descobertas em amostras cerâmicas por estudos realizados de forma independente nos Estados Unidos, Rússia e Japão (XU, 1991), sendo o BT um dos materiais dielétricos mais pesquisados pela comunidade científica até hoje, e é o mais estudado entre todos aqueles ferroelétricos livres de metais pesados, como chumbo (Pb) ou Bismuto (Bi). Isso se deve ao fato de que o BT é um ferroelétrico ‘normal’, que se destaca por sua alta permissividade dielétrica, baixas perdas dielétricas e ótimas propriedades piroelétricas e piezoelétricas (FANG, 2011), apresentando potencialidade para diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores, atuadores, memórias, transdutores piezoelétricos, dispositivos eletro-ópticos, além de mostrar excelentes propriedades semicondutoras (FANG, 2011). Diversas são as rotas reportadas na literatura para obtenção do BaTiO₃, destacando-se dentre elas o método de reação por estado sólido (SAMPAIO, 2009). Outras rotas para a obtenção do BaTiO₃ serão discutidas e apresentadas mais adiante. Neste tópico será feita somente uma abordagem das principais características e propriedades do BaTiO₃. Conforme apontado anteriormente, o BaTiO₃ possui estrutura perovskita, já representada na figura 8, onde os íons de Ba²⁺ e Ti⁴⁺ se localizam nos sítios A e B, respectivamente. A estrutura perovskita do BT apresenta simetria tetragonal na fase ferroelétrica, correspondente à região de temperaturas de $5\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, com simetria $P4mm$ e uma razão dos parâmetros de rede (c/a) em torno 1.01 (MCNEAL, 1997). A figura 9 apresenta o padrão de difração

para o BT na forma tetragonal, obtido à temperatura ambiente, mostrando todos os picos principais identificados com suas respectivas reflexões (hkl), através do Portal da Pesquisa da CAPES (ficha cristalográfica ICSD- 67520) (BUTTNER, 1992).

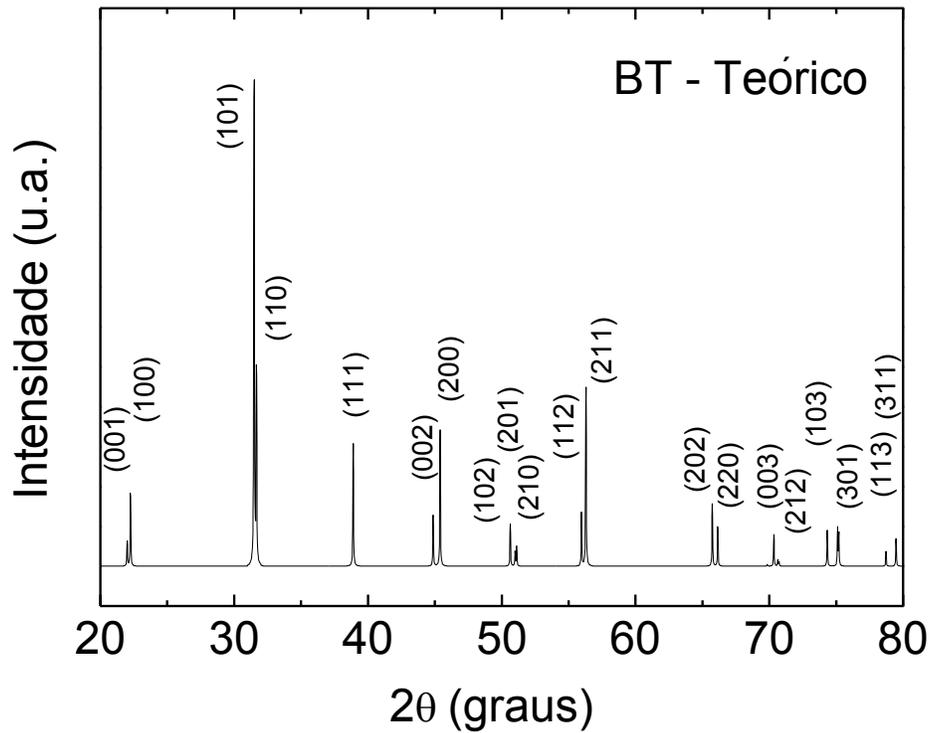


Figura 9. Padrão de difração de raios-x para a cerâmica de BaTiO₃ reportada da literatura (BUTTNER, 1992).

Influência da temperatura na estrutura cristalina

Tomando como exemplo a estrutura perovskita apresentada na figura 8, para o caso específico do titanato de bário, observa-se que o volume da célula unitária deve-se à presença do cátion Ba²⁺ (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 Ti⁴⁺ 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 na simetria do sistema cristalino conforme ilustrado na figura 10.

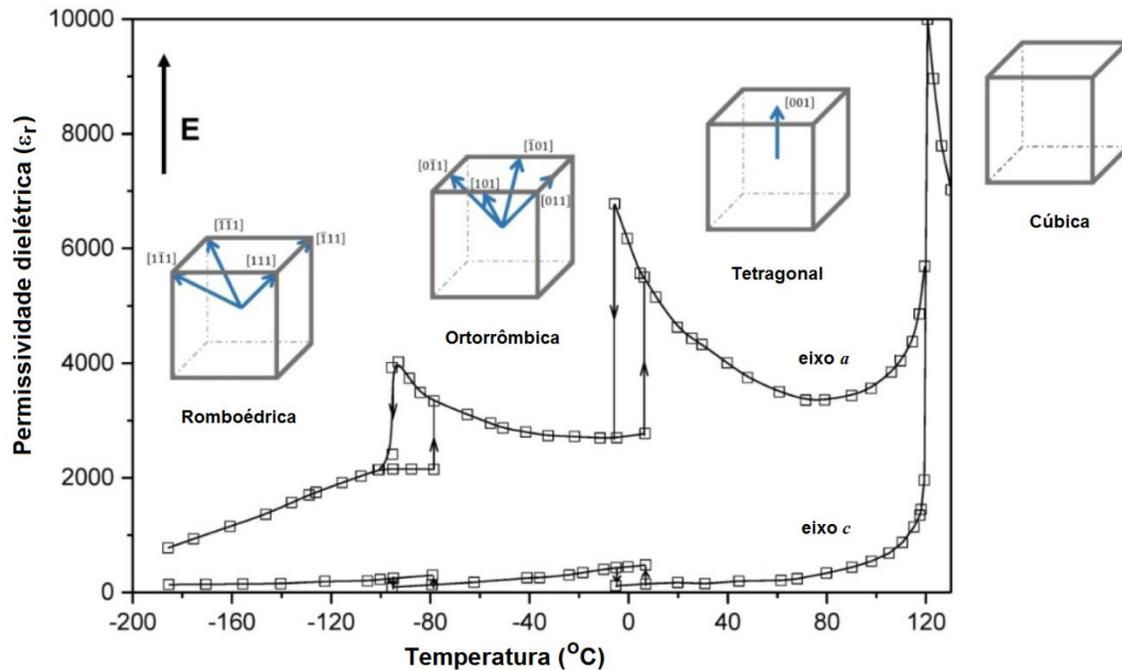


Figura 10. Distorções da célula unitária da estrutura perovskita do BaTiO₃, em função da temperatura, mostrando as diferentes simetrias estruturais: cubica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Adaptado de (VILLAFUERTE-CASTREJÓN, 2016).

Estas modificações na simetria cristalina estão relacionadas com grandezas termodinâmicas, tais como energia, entropia e calor específico (JONA, 1993). De acordo com a figura 10, existem três modificações pseudocúbicas para a estrutura perovskita básica que estão relacionadas com cada transição característica do titanato de bário, 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. Abaixo de T_C , a simetria é representada pela configuração de um cubo alongado (ou deformado) levemente ao longo

de uma direção específica, onde 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, 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 (JONA, 1993). O deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} será o mesmo para todas as células unitárias contidas dentro de um volume determinado. Esta configuração é apresentada no intervalo de temperaturas entre 120 °C e 5 °C, onde 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].

1.5 Propriedades condutoras em sistemas ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos, como já descrito anteriormente são dielétricos não lineares, ou seja, são isolantes. O ato de dopagem em quantidades devidamente controladas na estrutura perovskita poderá causar mudanças nas propriedades eletrônicas passando a se comportar como um material semiconductor (LINES, 1977). Dentre os materiais ferroelétricos o titanato de bário é bem conhecido por apresentar propriedades semicondutoras, quando parcialmente dopado com cátions trivalentes, tais como as terras-raras, em substituição preferencial nas posições do Ba^{2+} (MIKI, 1998; UREK, 1999).

Normalmente, o sistema BT puro é considerado um material isolante, com banda proibida de aproximadamente 3 eV, e possuindo um valor de resistividade da ordem de $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$, à temperatura ambiente (LEWIS, 1986), diminuindo em torno de $10^3\text{--}10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ quando se comporta como semicondutor. 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*, por suas siglas em Inglês) (HEYWANG, 1964). Este efeito consiste em um aumento abrupto da resistividade para temperaturas próximas de T_C . Vários trabalhos são encontrados na literatura reportando o estudo de diferentes dopantes, visando à otimização elétrica destas cerâmicas eletrônicas e estudando os mecanismos de condução nestes dispositivos. Isso se deve à inclusão destes materiais em uma outra linha de aplicações envolvendo os materiais semicondutores, possibilitando seu uso, por exemplo, em sensores de temperatura, circuitos desmagnetizadores, secadores de cabelo, fornos de micro-ondas, motores de partida, bem como aplicações militares (mísseis e aeronaves) e médicas (incubadoras infantis e equipamentos para e hemodiálise), cujo princípio de aplicação é exatamente a variação da resistência com a temperatura (HUYBRECHTS, 1995).

Embora o efeito PTCR em cerâmicas de titanato de bário tenha sido descoberto há várias décadas, a teoria para sua explicação ainda permanece em discussão, no intuito de melhor compreender o verdadeiro mecanismo envolvido neste fenômeno, que ainda não está muito claro. Neste sentido, alguns modelos foram propostos na literatura e aceitos de maneira positiva pela comunidade científica, associados *i-* ao efeito a formação de uma barreira de potencial tipo Schottky (HEYWANG, 1964), e *ii-* à quimiabsorção de oxigênio proveniente da atmosfera durante o processo de síntese do material (JONKER, 1964). No primeiro modelo, proposto por Heywang, o aumento da resistividade é explicado

pela formação de duplas barreiras de potenciais em torno dos contornos de grão, que surgem devido às cargas espaciais superficiais acumuladas nas vizinhanças dos contornos devido ao fluxo de elétrons provenientes do interior dos grãos em direção aos contornos, conforme ilustrado na figura 11 (MANCINI, 2007). Erro! Fonte de referência não encontrada.

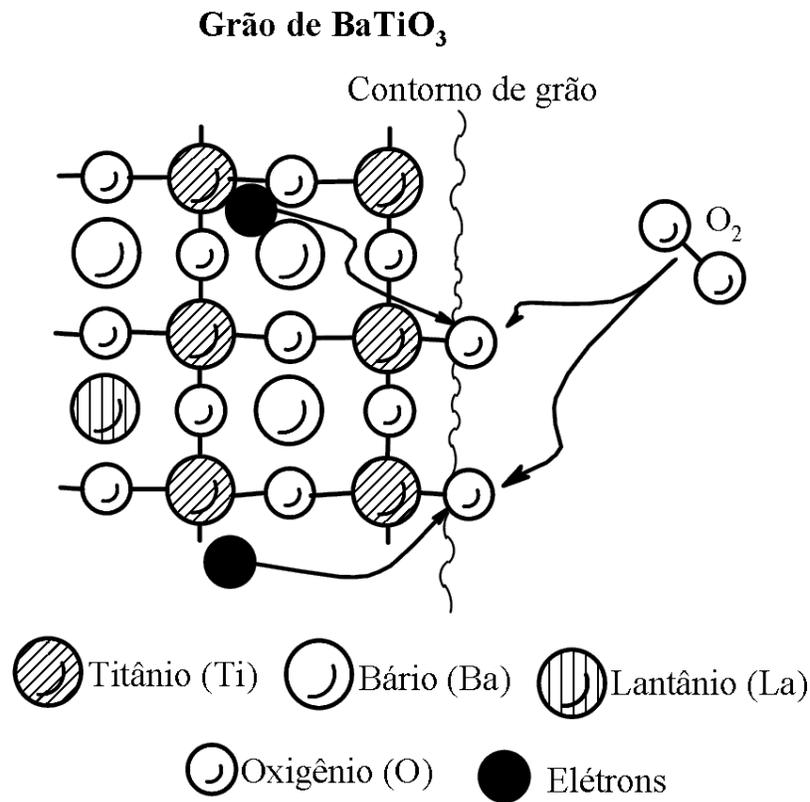


Figura 11. Visão esquemática da estrutura BaTiO₃ dopado com lantânio, para uma região próxima ao contorno de grão (SALMAZO, 2006).

No segundo modelo, proposto por Jonker, os átomos de oxigênio são difundidos nos contornos dos grãos, atraindo elétrons das proximidades dos íons (superficiais) de Ti⁺³, conforme ilustrado na figura 11, dando como resultado à criação de uma barreira de potencial nos contornos dos grãos.

2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

2.1 Introdução

O termo espectroscopia está vinculado com a interação da radiação com a matéria (REZENDE, 2014). Em particular, a espectroscopia visa analisar a resposta de um determinado material quando estimulado por um sinal externo cuja frequência é variada dentro de um determinado de intervalo. Existem diferentes tipos de métodos espectroscópicos, cada um relacionado a uma faixa de frequência característica, onde busca-se estudar uma propriedade específica de cada material. Destacam-se, por exemplo, a espectroscopia eletrônica, de micro-ondas, de ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, espectroscopia de massa, a espectroscopia de impedância, e espectroscopia dielétrica (REZENDE, 2014). Devido ao interesse em estudar as propriedades relacionadas com processos condutivos nos materiais ferroelétricos, os métodos espectroscópicos mais usados são a espectroscopia de impedância e espectroscopia dielétrica, cuja resposta de interesse, em frequências, é basicamente na região de 100 Hz até 1 MHz (SÁNCHEZ, 2003; BARSOUKOV, 2005). Em particular, com o uso dessas técnicas é possível obter importantes informações acerca do caráter elétrico e dielétrico, respectivamente, de uma ampla variedade de materiais e dispositivos, informações estas necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias em vários ramos da ciência (RODRIGUES, 2015). Ambas as técnicas vêm sendo bastante utilizadas nos últimos anos nas caracterizações das propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais, por exemplo, em eletro-cerâmicas, biomateriais, condutores iônicos, polímeros e materiais ferroelétricos, onde é possível a observação de uma grande variedade de processos atrelados às propriedades microestruturais (SÁNCHEZ, 2003). Por ser o foco fundamental deste trabalho, na próxima seção será dedicada à abordagem das principais características e fundamentação da dispersão dielétrica em materiais, particularizando na espectroscopia dielétrica.

2.2 Dispersão dielétrica com frequência

Sabe-se através dos conceitos básicos do eletromagnetismo que a resposta dielétrica dos materiais reais não acontece instantaneamente, devido à inércia das cargas elétricas (KITTEL, 1986). Quando um campo elétrico alternado é aplicado, a interação com a estrutura cristalina causa uma dispersão dos íons ao longo do material, provocando uma redistribuição da carga espacial. Esse processo requer certo um tempo para que se estabeleça uma nova distribuição, chamado de relaxação (JONSCHER, 1996).

De forma geral, em um dielétrico ideal, a polarização (ou polarizabilidade) elétrica total é o resultado de todas as contribuições no material dielétrico e, de forma geral, essas contribuições podem ser separadas em termos que representam as diferentes contribuições à polarização: eletrônica, atômica, e dipolar. 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 dipolar (\vec{P}_d), a influência é principalmente devida à rotação dos dipolos presentes no material (KITTEL, 1986). 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. 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 (KITTEL, 1986; REZENDE, 2014). Este tipo de polarização tem magnitudes maiores, quando comparada com as outras contribuições, 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 de frequência variável. 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 frequências conforme ilustrado na figura 12.

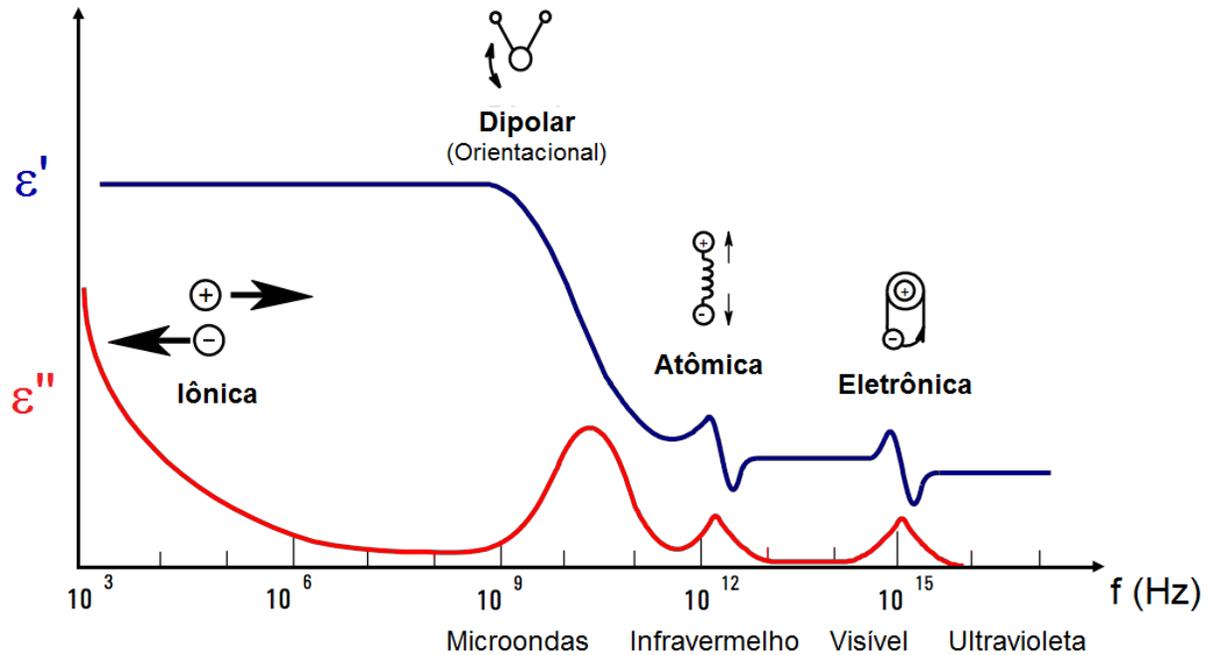


Figura 12. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência do campo aplicado, representando as diferentes contribuições da polarização. Adptado de (REIS, 2015)

Ao ser aplicado um campo elétrico no material, a resposta inicial deve-se ao deslocamento da nuvem eletrônica dos íons em relação ao núcleo, promovendo assim a polarização eletrônica. Posteriormente, pode ser observada a segunda contribuição, com o deslocamento dos íons positivos (ou negativos) de suas posições de equilíbrio. Esta resposta, no entanto, não ocorre instantaneamente como acontece com a contribuição eletrônica devido à massa dos elementos envolvidos. Para frequências mais baixas, ou tempos mais longos, observa-se a contribuição dipolar, característica exclusiva de materiais polares, que incluem os ferroelétricos. Quando aplicado um campo elétrico alternado em baixas frequências, a partir de um valor determinado de frequências, os dipolos elétricos não são

capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico, de maneira que a permissividade dielétrica real tende a diminuir enquanto a componente imaginária aumenta subitamente, passando por um pico. Este fenômeno é conhecido como processo de relaxação. No entanto, a relaxação pode ser fortemente afetada por fatores intrínsecos e extrínsecos do material, tais como impurezas, defeitos, etc, que afetam a resposta dielétrica, podendo mudar o perfil da relaxação. Nestes casos podem aparecer contribuições adicionais associadas com uma polarização iônica de frequência mais baixa, como se observa na figura 12, e estão relacionadas com processo condutivos atrelados a saltos (ou *hopping*) de cargas elétricas que tendem a contribuir para um incremento gigantesco da permissividade elétrica. Alguns modelos foram propostos na literatura para investigar estes efeitos de relaxação, cuja descrição será apresentada na próxima seção.

2.3 Espectroscopia dielétrica

A técnica de espectroscopia dielétrica mede e analisa o comportamento da permissividade dielétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado. Esta grandeza representa uma função complexa, que pode ser expressa em função de suas componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), que pode ser expressa pela equação 28.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (28)$$

A partir destas grandezas, pode se definir as perdas dielétricas do material, outra quantidade importante para estes materiais em termos de aplicabilidade, pois reflete na dissipação de energia sob a forma de calor. As perdas dielétricas são definidas pela razão entre as componentes imaginária e real, de acordo com a equação 29.

$$\tan \varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (29)$$

Do ponto de vista tecnológico, as perdas dielétricas são de grande relevância em materiais ferroelétricos, principalmente quando usados como elementos para dispositivos de capacitores (UCHINO, 2000). O início das bases teóricas para o estudo dos materiais por espectroscopia dielétrica foi atribuída aos trabalhos de Debye, que tratam da evolução da reorientação de moléculas consideradas como imersas em um meio viscoso, quando submetida a um campo elétrico externo (DEBYE, 1929). A seguir, serão abordados os principais modelos que foram propostos.

Modelo de Debye

O conceito de dipolos dando origem à polarização foi introduzido por Debye e pela semelhança entre os espectros da permissividade dielétrica de líquidos dipolares e por sólidos desordenados. No modelo de Debye, assume-se uma polarização $P(t)$ dependente do tempo, devida à orientação de dipolos pelo campo elétrico, assumindo que exista apenas um tempo de relaxação (τ). Desta forma, a dependência com o tempo da polarização pode ser expressa pela equação 30.

$$\tau \frac{dP(t)}{dt} = P_s(t) - P(t) \quad (30)$$

O termo P_s representa a polarização resultante por um campo durante um tempo infinitamente longo, a partir da qual se define a permissividade dielétrica estática (ε_s). Considerando um campo

elétrico alternado que varia no tempo da forma $E(t) = E_o \exp(i\omega t)$, onde ω é a frequência do campo aplicado, e utilizando algumas ferramentas e aproximações matemáticas, cujo desenvolvimento não será apresentado neste trabalho, a solução da equação 30 pode ser expressa da forma:

$$P(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_o \exp(i\omega t) \quad (31)$$

A partir da equação 31 pode-se definir uma função dielétrica complexa (ϵ^*), chamada de permissividade dielétrica, expressa por:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (32)$$

Na equação 32 os termos ϵ_s e ϵ_∞ representam as permissividades dielétricas de baixas e altas frequências, respectivamente. A permissividade dielétrica complexa pode ser, portanto, separada em suas componentes real e imaginária, de acordo com a equação 28, e usando a equação 32, podem ser obtidas as expressões para as componentes real e imaginária, de acordo com as equações 33 e 34, respectivamente.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (33)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (34)$$

As equações 33 e 34 são conhecidas como as relações dispersão de Debye, e descrevem a resposta dielétrica para um processo de relaxação, considerando um único tempo de relaxação. A figura 13 mostra a resposta dielétrica característica das equações 33 (figura 13a) e 34 (figura 13b).

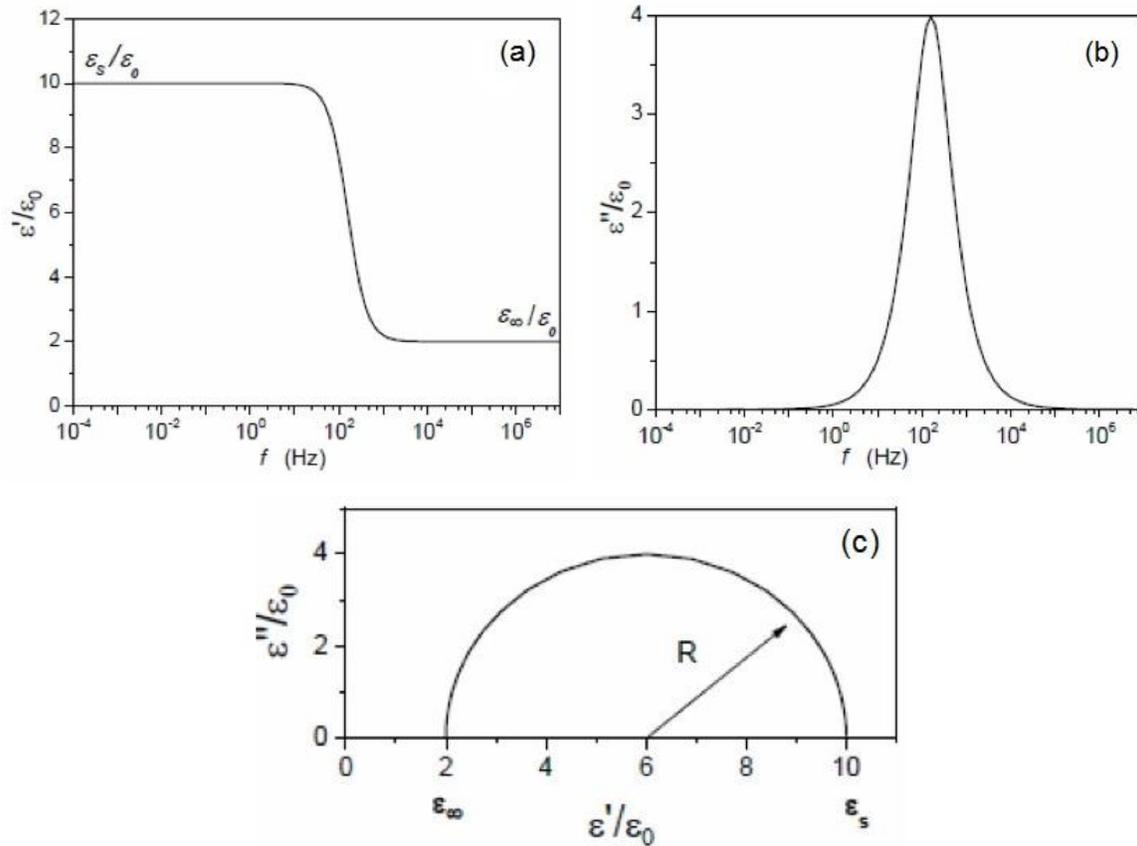


Figura 13. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Debye.

(OLIVEIRA, 2012)

A figura 13(a) mostra que para baixas frequências a permissividade real permanece constante, enquanto componente imaginária é quase zero, mostrando que os dipolos podem acompanhar

facilmente às variações do campo elétrico. Com o aumento da frequência, a permissividade real decresce desde o valor estático (ϵ_s) até o valor de ϵ_∞ para altas frequências, enquanto a componente imaginária (ϵ'') aumenta subitamente, mostrando que os dipolos não conseguem mais acompanhar às variações do campo elétrico externo, havendo uma defasagem entre a aplicação do campo e a resposta do material. Para altas frequências o sistema não consegue responder mais ao campo elétrico, de modo que a permissividade real (ϵ') permanece praticamente invariável, enquanto a componente imaginária é praticamente zero (baixas perdas dielétricas). A componente imaginária da permissividade apresenta um máximo na frequência de relaxação (ou frequência de pico), $\omega\tau = 1$, também denominada frequência de relaxação de Debye. Na figura 13(c) é mostrada a representação no plano complexo (ϵ'' vs ϵ') para um processo de relaxação típico de Debye, revelando um semicírculo perfeito de raio $(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2$, a partir do qual alguns parâmetros físicos de interesse podem ser obtidos. Esta representação pode ser dada pela equação 35, obtida a partir de aplicar algumas ferramentas matemáticas.

$$(\epsilon' - [\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}])^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (35)$$

Nas equações de Debye, a frequência de relaxação é dada devido ao fato da polarização ocorrer pelos mesmos processos termicamente ativados que dão origem à condutividade DC, de maneira que o tempo de relaxação (τ) dependerá da temperatura por um fator exponencial, representado pela equação 36, característico da lei de Arrhenius, para processos termicamente ativados, onde τ_0 é um fator pré-exponencial, E_a representa a energia de ativação do processo, k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (36)$$

Na prática, não entanto, são poucos os sistemas que obedecem as equações de Debye, sendo capaz de descrever só o comportamento da resposta dielétrica de substâncias dielétricas polares. Nas cerâmicas policristalinas, por exemplo, as cerâmicas ferroelétricas foco de estudo deste trabalho, além do vetor polarização espontânea, também podem participar a polarização oriundas de cargas espaciais (os elétrons, buracos ou íons) através de defeitos estruturais (SÁNCHEZ, 2003). Como já descrito anteriormente, o modelo de Debye não é capaz de descrever as respostas associadas aos defeitos e imperfeições na rede, motivo pelo qual algumas alterações foram propostas para adequar a teoria da dispersão dielétrica de baixas frequências com as respostas apresentadas por materiais reais. Estes modelos novos, introduzidos por Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami, permitem uma descrição mais adequada do comportamento da permissividade dielétrica em materiais com imperfeições estruturais e microestruturais.

Modelo de Cole-Cole

O modelo de Cole-Cole puramente empírico, propõe alteração na equação de Debye, de modo que ela pode ser reescrita da forma apresentada na equação 37 (COLE, 1941).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (37)$$

Onde α é um parâmetro que assume valores entre $0 \leq \alpha < 1$; quando $\alpha = 1$, a equação de Cole-Cole se reduz à equação de Debye. Diferentemente do modelo de Debye, o modelo de Cole-Cole propõe uma distribuição para o tempo de relaxação do sistema, de maneira que regiões diferentes do material, podem relaxar com tempos diferentes. Após uma série de operações matemáticas, a equação 37 pode ser decomposta em suas componentes real e imaginária, expressas de acordo com as equações 38 e 39, respectivamente.

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})[1 + \text{sen}(\alpha \frac{\pi}{2})(\omega\tau)^{1-\alpha}]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}(\alpha \frac{\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})[\text{cos}(\alpha \frac{\pi}{2})(\omega\tau)^{1-\alpha}]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}(\alpha \frac{\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (39)$$

O comportamento típico representado pelas equações 38 e 39 é mostrado na figura 14(a) e 14(b), respectivamente, para diferentes valores de α . Pode se observar as diferenças entre as curvas de ajustes do modelo de Cole-Cole, e o modelo de Debye. Neste caso, a largura do pico da permissividade imaginária (ε'') aumenta quando α aumenta, provocando por sua vez uma diminuição do valor máximo do pico. Na curva da permissividade real (ε') observa-se uma diminuição mais suavemente quando aumenta o valor de α . A figura 14(c) mostra a representação no plano complexo, revelando uma deformação do semicírculo perfeito proposto no modelo de Debye.

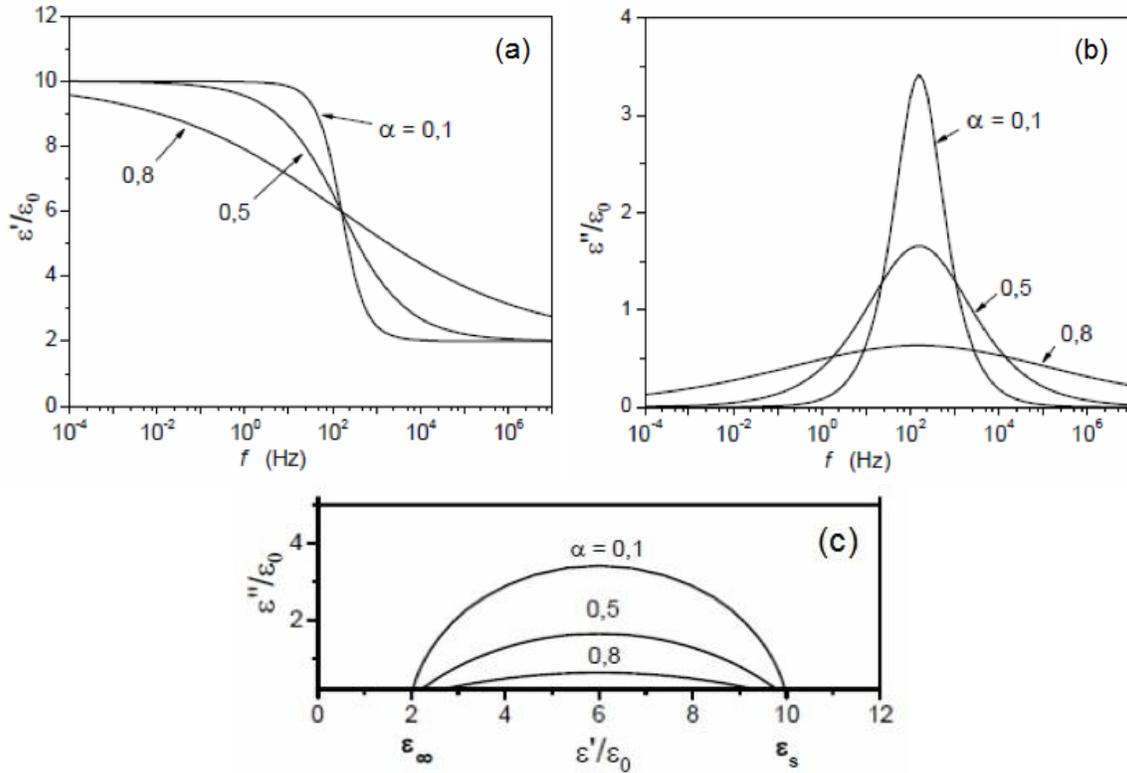


Figura 14. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Cole-Cole (OLIVEIRA, 2012).

Modelo de Cole-Davidson

Outro modelo proposto para descrever a resposta dielétrica de materiais ainda mais complexos, e que apresenta ainda uma modificação ao modelo de Cole-Cole é o modelo de Cole-Davidson (DAVIDSON, 1951). O modelo de Cole-Davidson é uma generalização ao modelo de Cole-Cole, introduzindo um expoente adicional (β) também fracionário, considerando também que existe uma função de distribuição de tempos de relaxação. Este modelo considera uma distribuição de tempos de relaxação mais complexa, oferecendo uma melhor descrição no domínio de frequências (DOTSON,

2009). A equação proposta para este modelo é representada pela equação 40. Sendo β um parâmetro que varia entre $0 < \beta \leq 1$. Quando $\beta=1$, a equação 40 se reduz à equação de Debye.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (40)$$

Considerando que $1 + i\omega\tau = e^{i\varphi} \sqrt{1 + \omega^2\tau^2} = e^{i\varphi} / \cos\varphi$, onde $\tan\varphi = \omega\tau$, após realizar algumas operações matemáticas na equação 40, as componentes real e imaginária da permissividade complexa podem ser expressas pelas equações 41 e 42, respectivamente.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos\varphi^\beta \cos\beta\varphi \quad (41)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos\varphi^\beta \sin\beta\varphi \quad (42)$$

A figura 15 apresenta as dependências da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Cole-Davidson. Pode se observar como há uma total deformação tanto da resposta da componente dielétrica real, quanto na imaginária. No plano complexo, figura 15(c), fica evidente que quanto maior o valor de β , mais próximo o sistema está de uma relaxação típica de Debye.

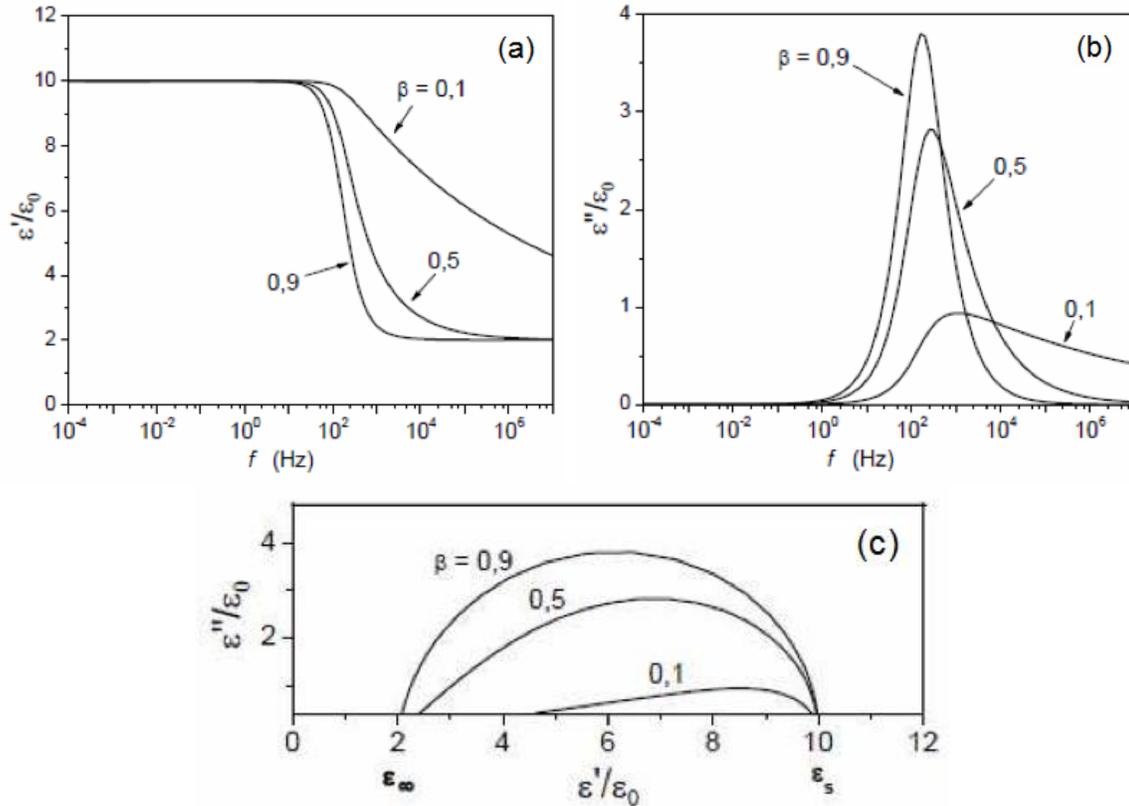


Figura 15. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência (a e b, respectivamente) e representação no plano complexo (c), associadas ao modelo de Cole-Davidson (OLIVEIRA, 2012).

Modelo de Havriliak-Negami

Outro modelo de relaxação foi proposto no intuito de descrever a resposta dielétrica em materiais que apresentam um comportamento dielétrico com frequência ainda mais complexo. Este modelo, conhecidos como Havriliak-Negami (HAVRILIAK, 1966) assume também uma função de distribuição empírica mais geral, porém cada uma outra particularidade, introduzindo dois expoentes fracionários α e β , que devem assumir valores nos intervalos $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$. Este modelo, é uma generalização ao modelo de Cole-Davidson e oferece um ajuste muito melhor dos resultados experimentais se α e β

forem escolhidos adequadamente. A equação geral para a dispersão de Havriliak-Negami é apresentada pela equação 43.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (43)$$

Pode-se observar, portanto, que a relaxação de Cole-Cole constitui um caso especial da relaxação de Havriliak-Negami quando o parâmetro de simetria $\beta = 1$, ou seja, quando o pico de relaxação se torna simétrico. De forma geral, os parâmetros α e β introduzidos nos diferentes tipos de relaxações estão relacionados com a simetria e alargamento da resposta dielétrica.

Outras funções de distribuição de relaxação foram propostas para sistemas ainda mais complexos, incluindo polímeros, conhecidas como Kohlrausch-Williams-Watts (KOHLRAUSCH, 1854; WILLIAMS, 1970), também conhecida como função de estiramento (KWW), e a Lei Universal de Relaxação introduzida por Jonscher (JONSCHER, 1996; JONSCHER, 1999). No entanto, esses casos não serão analisados neste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Métodos de obtenção

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós-cerâmicos tem sido de grande relevância durante as quatro últimas décadas, uma vez que as propriedades físico-químicas em um material cerâmico 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 (RING, 1996), sendo utilizadas diversas rotas de síntese. Materiais cerâmicos avançados que são utilizados em aplicações para dispositivos elétricos, magnéticos, eletrônicos e ópticos requerem algumas propriedades específicas, as quais são influenciadas pelas características dos “pós” utilizados como precursoros na conformação do material final. Tais características são associadas diretamente à distribuição do tamanho das partículas, estado de aglomeração, pureza dos reagentes de partida e composição química. Com o intuito de satisfazer essas características, e por causa da crescente demanda de cerâmicas com melhor funcionalidade e desempenho, vários métodos de síntese foram descobertos e desenvolvidos, várias rotas alternativa referentes aos métodos já existentes foram aprimoradas ao longo das últimas décadas. Neste capítulo serão apresentados o método de síntese por Reação de Estado Sólido (RES) (RING, 1996) e o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) conhecidos também por método de Pechini (PECHINI, 1967).

Reação de Estado Sólido

O método de reação via estado sólido, talvez seja o método mais utilizado na comunidade científica para a síntese de materiais cerâmicos. Este método consiste no processo de mistura e moagem de reagentes precursoros em forma de óxidos e /ou carbonatos, tendo como objetivo diminuir o

tamanho das partículas iniciais possibilitando uma maior superfície de contato, obtendo assim, microestrutura de grãos homogênea e sem a formação de fase secundária. Existem vários métodos de moagem, que incluem a moagem manual e os métodos mecânicos, podendo ser este último tanto de baixa energia como de alta energia. A diferença entre baixa energia e de alta energia, é que a moagem em velocidades de rotações muito altas a fase desejada pode ser obtida (por ativação mecânica), devido ao aquecimento causado pelo choque entre os agentes de moagem e o pó. Todos esses métodos são comumente usados em processos de sinterização por reação de estado sólido. As figuras 16 e 17 mostram exemplos de métodos de moagem usados durante o método de RES.



Figura 16. Ilustração do processo de moagem manual em um almofariz de ágata. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

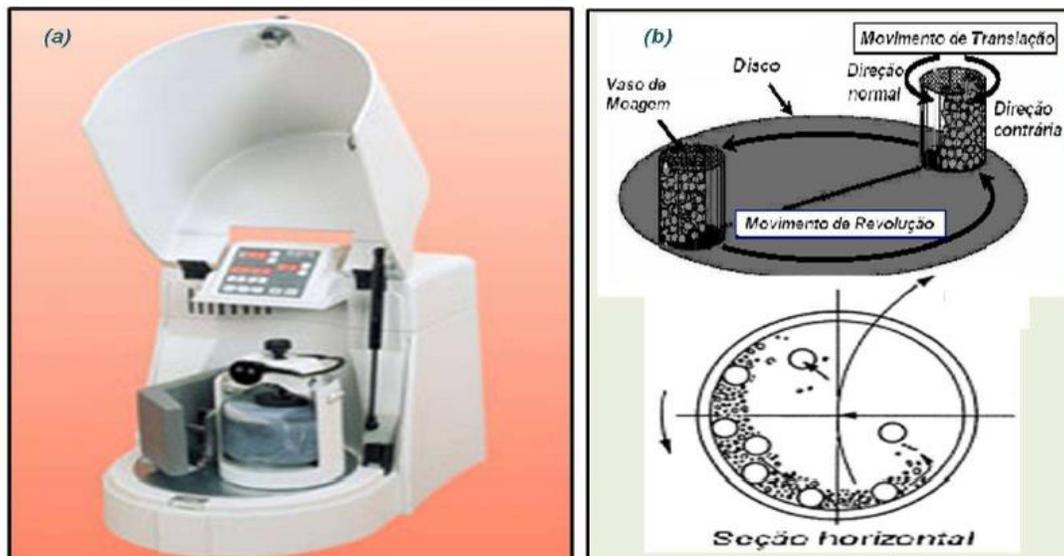


Figura 17. Representação de um moinho mecânico planetário para moagens em altas energias (BIONDO, 2010).

Basicamente o processo de síntese de materiais por reação de estado sólido (RES), inclui um processo de moagem que consiste na conversão de energia cinética em energia de superfície onde os choques entre as partículas e o meio reduzem o seu tamanho (SILVA, 2013), envolvendo as seguintes etapas: cálculos estequiométricos, pesagem dos reagentes, homogeneização em um moinho (ou manual), secagem, desaglomeração pó, calcinação e sinterização em altas temperaturas. A fase cristalina desejada do material é obtida durante o processo de calcinação, que consiste em um tratamento térmico em temperaturas intermediárias (600 °C a 900 °C), onde a reação pode ter ocorrido parcial- ou totalmente. Após confirmação da fase ferroelétrica do pó calcinado, a mistura é prensada com geometria definida (cilíndrica ou retangular) e submetida a um processo térmico de altas temperaturas (geralmente superiores a 1200 °C). Esta etapa é denominada de sinterização e é realizada para conseguir a densificação do material. No entanto, este método pode oferecer algumas desvantagens, a maioria relacionada principalmente com altos custos, pois são realizados tratamentos

em temperaturas muito elevadas, sendo necessários fornos com resistências poderosas (RING, 1996). Outras desvantagens deste método estão relacionadas com os parâmetros finais das amostras, tais como *i*- baixo coeficiente de difusão dos reagentes, levando à formação de fases indesejáveis, *ii*-obtenção de partículas de tamanho grande, e *iii*- pouca homogeneidade química, principalmente se são adicionados elementos usados como dopantes (RIEDEL, 1992). Além disso, a redução do tamanho das partículas por trituração pode introduzir impurezas químicas no produto final (SEGAL, 1997).

Método de Pechini

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos (MPP), foi patenteado por Magio Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). 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, que tem também sofrido algumas pequenas modificações dentro da pesquisa em materiais, está cada vez mais difundida, devido às inúmeras vantagens que apresenta. Destacam-se, por exemplo, a síntese dos materiais em temperaturas usualmente mais baixas, quando comparados com os métodos convencionais, baixa contaminação, possibilidade de obtenção de pós com partículas de dimensões nanométricas, entre outras. No entanto, o alto custo de alguns reagentes pode ser algumas das pouquíssimas desvantagens deste método. 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 envolvem temperaturas muito elevadas (RING, 1996). 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 acetato ou 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, como ilustrado na figura 18.

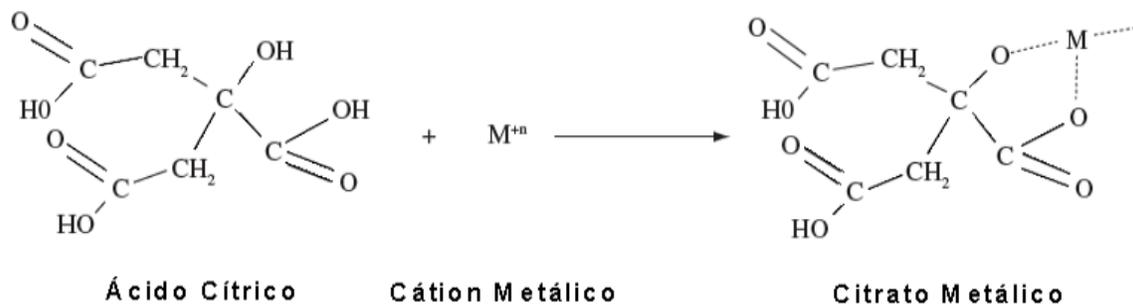


Figura 18. Reação entre o ácido cítrico e o cátion metálico formando o citrato metálico, de acordo com a metodologia de Pechini (GALVÃO, 2010).

A reação de esterificação ocorre quando o álcool polidróxi (etileno-glicol) reage com o citrato metálico formando o poliéster (SILVA, 2006), aumentando a temperatura da solução para valores entre 85 °C e 110 °C (GALVÃO, 2010). Esta reação pode ser observada na figura 19. 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 deste processo térmico

(conhecida como 'puff'), que é formada devido ao aprisionamento de gases como o CO e CO₂, é moída e calcinada a temperaturas mais elevadas.

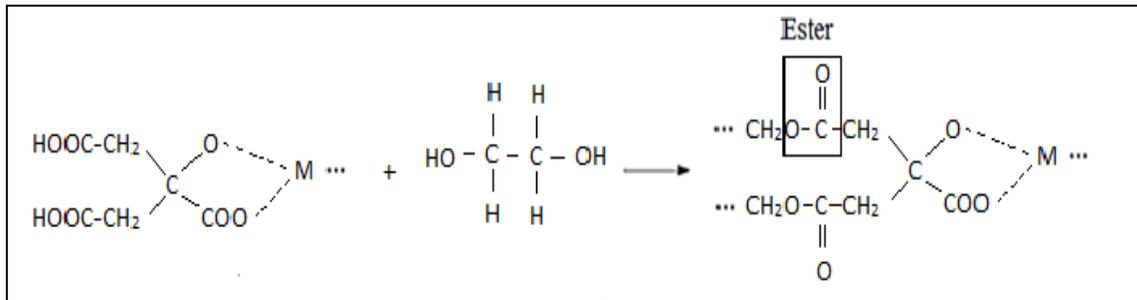


Figura 19. Reação entre o álcool polidróxi: etilenoglicol com o citrato metálico, formando o poliéster (GALVÃO, 2010).

O método desenvolvido por Pechini é hoje uma das técnicas mais viáveis e bem sucedidas na preparação de materiais em escala nanométrica dos diferentes tipos de materiais cerâmicos. Diferentemente do método convencional de síntese, que usa moinho de bolas para promover mecanicamente à 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. A Figura 20 ilustra uma imagem da solução obtida mediante um dos passos do processo de síntese utilizando o método de Pechini, que consiste na homogeneização dos precursores em solução aquosa.

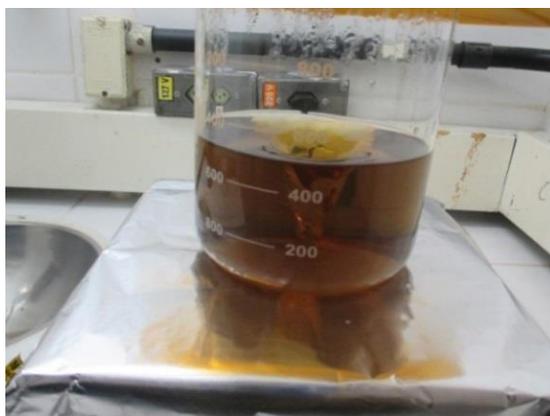


Figura 20. Imagem ilustrando a solução formada durante a reação entre os reagentes precursores em solução aquosa. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As principais diferenças e semelhanças entre os métodos de síntese por reação de estado sólido e o método de Pechini estão mostradas na Figura 21, onde se apresentam às etapas utilizadas em ambos os métodos.

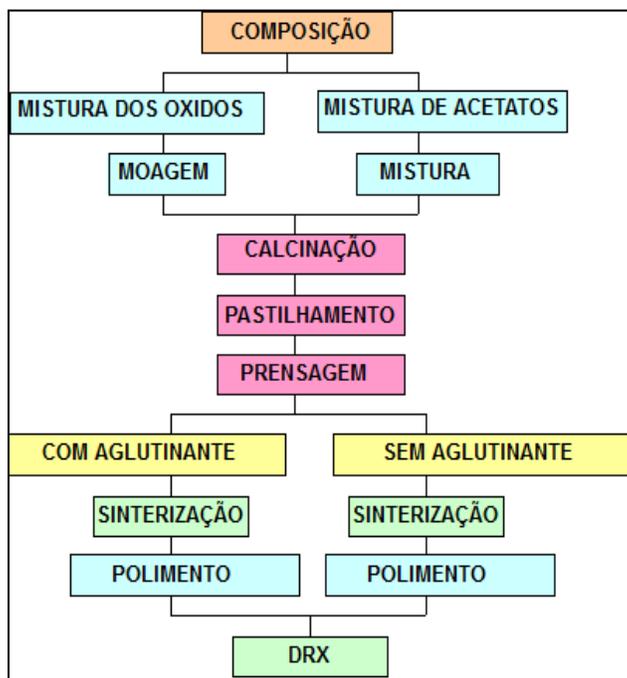


Figura 21. Etapas dos processos de síntese de materiais ferroelétricos: RES (mistura de óxidos) e MPP (mistura de acetatos). Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No método de RES a reação é obtida pela mistura de óxidos (ou carbonatos) precursores, enquanto que no método de Pechini a reação ocorre por mistura de acetatos.

Terminado o processo de síntese, não importando qual seja a rota utilizada, as amostras resultantes são posteriormente submetidas às mais diversas análises para confirmação das fases desejadas e das características microestruturais, utilizando as técnicas de difração de raios-x (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2 Síntese das amostras

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

Tabela 1. Relação dos 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 Gadolínio	Gd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99.9%
Oxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Aldrich	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	Vecte	68.0%
Hidróxido de Amônia	NH ₄ OH	Vecte	68%

*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, não sendo esta solução produzida comercialmente.

Foram preparadas amostras cerâmicas de titanato de bário modificadas com gadolínio (Gd_2O_3) e nióbio (Nb_2O_5), formando os compostos $Ba_{1-x}Gd_xTiO_3$ e $BaTi_{1-x}Nb_xO_3$, respectivamente, para concentrações de $x=0.001, 0.002, 0.003, 0.004$ e 0.005 em ambos os casos. As amostras foram identificadas de acordo com a nomenclatura identificada na tabela 2.

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

Sistema		Nomenclatura	
	$Ba_{0.999}Gd_{0.001}TiO_3$		BGT001
	$Ba_{0.998}Gd_{0.002}TiO_3$		BGT002
$Ba_{1-x}Gd_xTiO_3$	$Ba_{0.997}Gd_{0.003}TiO_3$	BGTx	BGT003
	$Ba_{0.996}Gd_{0.004}TiO_3$		BGT004
	$Ba_{0.995}Gd_{0.005}TiO_3$		BGT005
	$BaNb_{0.001}Ti_{0.999}O_3$		BNT001
	$BaNb_{0.002}Ti_{0.998}O_3$		BNT002
$BaTi_{1-x}Nb_xO_3$	$BaNb_{0.003}Ti_{0.997}O_3$	BNTx	BNT003
	$BaNb_{0.004}Ti_{0.996}O_3$		BNT004
	$BaNb_{0.005}Ti_{0.995}O_3$		BNT005

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 a obtenção do composto desejado de acordo com cada composição utilizada. As etapas seguintes estão descritas no diagrama representado na figura 22.

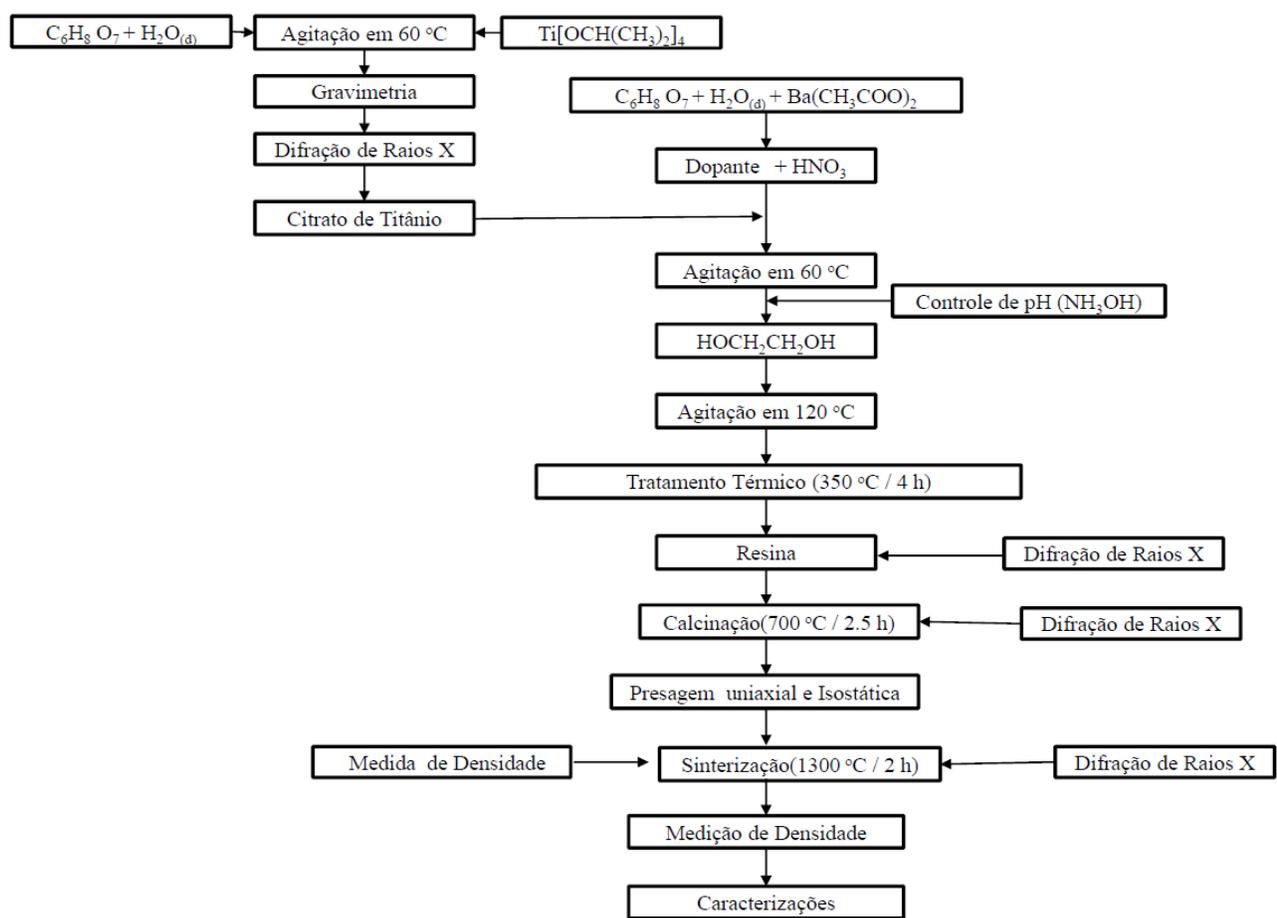


Figura 22. Etapas seguidas para a obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini.

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 ($C_6H_8O_7 + H_2O_{(aq)}$) com o isopropóxido de titânio,

Ti[OCH(CH₃)₂]₄, mantendo sob agitação constante em um agitador magnético em torno de 60°C para formação de uma mistura homogênea. Posteriormente, parte-se para próxima etapa que será a dissolução dos óxidos dopantes de gadolínio ou nióbio em 20 ml de ácido nítrico, utilizado um agitador magnético à temperatura constante de 60°C. Separadamente, em outro agitador magnético, foi adicionado o ácido cítrico usando água destilada como solvente (H₂O_(d)), acrescentando nesta ordem o acetato de bário [(BaCH₃COO)₂], o óxido de gadolínio (ou nióbio) 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 (NH₄OH), 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 dois recipientes de vidro (travessa) como ilustrado na Figura 23.



Figura 23. Reagentes em solução aquosa após homogeneização do composto. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A solução obtida, mostrada na figura 23, foi levada a um forno elétrico programável (marca *Fornitec*) para realização de um tratamento térmico a uma temperatura de 350°C / 4 h. Neste processo, é formada a resina polimérica '*puff*', como ilustrado na Figura 24.



Figura 24. Imagens da resina polimérica '*puff*' formada. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Depois de formada a 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

Formada a resina polimérica, o próximo passo é a calcinação. Neste processo a resina polimérica é submetida a um tratamento térmico para eliminar compostos orgânicos indesejados, principalmente a eliminação de dióxido de carbono contido na resina polimérica, e promover a reação entre os elementos

constituintes, formando, assim, a fase ferroelétrica desejada após eliminação da cadeia polimérica. Após a desaglomeração do polímero em almofariz de ágata, estes foram colocados em uma barquinha de alumina e levados um forno elétrico programável (marca *Fornitec*) para realizar o processo calcinação a 700 °C / 2.5 h, seguindo uma rampa de 10 °C/min. Terminado o processo de calcinação, os pós-obtidos, de cor totalmente branca, 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. Neste caso foi utilizado um pastilhador de 6 mm de diâmetro. Dois tipos de prensagem foram realizadas: 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, foi realizada uma prensagem isostática com o objetivo de garantir uma conformação uniforme das partículas. As pastilhas previamente prensadas uniaxialmente foram colocadas em um molde flexível de borracha dentro de uma câmara com um fluido hidráulico de modo que a pressão seja aplicada de igual forma em 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 do qual será obtida a cerâmica final com o processo de sinterização.

Sinterização

O Processo de sinterização consiste em outro tratamento térmico do pó compactado, porém em temperaturas mais elevadas. O objetivo fundamental desta etapa é promover o processo de difusão atômica, eliminando a porosidade da amostra para formar um corpo cerâmico altamente denso (XU, 1991; RING, 1996). O processo de sinterização consiste na ativação térmica com temperatura variando entre 70 a 90 % do ponto de fusão teórico do material (CALLISTER, 2012). As *cerâmicas verdes* foram colocadas sobre uma placa de platina e submetidas a uma temperatura de 1300 °C/ 2 h. 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, entre outros parâmetros de síntese. Se a reação não foi totalmente atingida durante a calcinação, na sinterização teremos a reação total do composto. Todas as cerâmicas foram criteriosamente polidas nas duas faces com o intuito de se obter amostras cerâmicas cilíndricas com faces planas e paralelas, e eliminar possíveis resíduos químicos na superfície das amostras, oriundos da atmosfera do forno. Em todas as amostras foram colocados eletrodos de ouro por *sputteing* durante 10 min, para a determinação das propriedades dielétricas e elétricas.

3.3 Técnicas experimentais

Para desenvolver esse trabalho, várias técnicas de caracterização foram empregadas. Neste tópico, serão apresentados os métodos e técnicas experimentais utilizadas para caracterização de todas as cerâmicas, com uma breve abordagem sobre cada uma das técnicas de análises, sendo estas:

determinação da densidade aparente, difração de raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), medidas dielétricas e medidas elétricas.

Determinação da densidade aparente

A primeira caracterização realizada nas amostras cerâmicas sinterizadas, foi à determinação do valor da densidade aparente, no intuito de comparar com o valor teórico ($d_{\text{Teórica}}=6.03 \text{ g/cm}^3$, para o BaTiO_3). Antes do cálculo de densidade, as amostras foram primeiramente polidas com lixa d'água 1200 com objetivo de retirar qualquer influência da atmosfera do forno que poderia influenciar nos resultados obtidos. Posteriormente, as amostras foram colocadas em banho por ultrassom, para limpeza e retirada de impurezas, e logo secas em uma estufa a 150°C por duas horas. Para as medidas de densidade, foi utilizado o método de Arquimedes com o uso de uma balança analítica marca *Shimatzu AYU220*, 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) (GERMAN, 1996). Durante todo o processo, a temperatura da água foi monitorada com um termômetro. 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 44, onde $d_{\text{água}}$ 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, respectivamente.

$$d_A = \frac{M_s}{(M_s - M_m)} d_{\text{água}} \quad (44)$$

Com os valores obtidos de densidade, é possível obter a densidade relativa (d_R , expressa em %) para cada composição, segundo a equação 45.

$$d_R = \frac{d_A}{d_{\text{Teórica}}} 100\% \quad (45)$$

A densidade teórica ($d_{\text{Teórica}}$) é definida como a densidade obtida da cela unitária, isto é, a razão entre a massa dos átomos que a constituem e o seu volume, que é obtido a partir dos resultados do refinamento estrutural. Na tabela 3 são apresentados os resultados das densidades teóricas, experimentais (aparentes) e as relativas. Pode-se observar a partir da tabela 3, que todas as amostras apresentaram densidades relativas acima de 80 %, cujas porcentagens serão discutidas mais adiante, atreladas com outras propriedades apresentadas. Embora algumas composições apresentaram densidades abaixo de 90 %, ficará bem claro a longo deste trabalho a importância da presença dos poros nas propriedades elétricas dos materiais estudados (KIM, 2004), evidenciando a importância de se obter materiais pouco densos para determinadas aplicações. Considerando o fato de que o método de Pechini favorece a obtenção de amostras a partir de pós-nanométricos, os resultados obtidos mostrarão que a cinética de formação e crescimento de grãos é fortemente dependente das condições de síntese utilizadas (NUNES, 2009), lembrando que as condições de síntese para todas as amostras cerâmicas estudadas neste trabalho foram às mesmas.

Tabela 3. Valores de densidades teóricas ($d_{\text{Teórica}}$), aparentes (d_A) e relativas (d_R), para os sistemas

BGT00x e BNT00x.

Amostra	$d_{\text{Teórica}}$ (g/cm³)	d_A (g/cm³)	d_R (%)
BGT001	6.002	5.448	90.76
BGT002	6.002	5.071	84.48
BGT003	6.005	4.918	81.89
BGT004	6.011	5.792	96.35
BGT005	6.011	5.765	95.90
BNT001	5.990	5.574	92.31
BNT002	6.001	5.584	93.05
BNT003	5.990	5.024	83.87
BNT004	5.991	5.273	87.88
BNT005	6.001	5.437	90.60

3.3.1 Difração de raios-x (DRX)

A difratometria de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização utilizada para estudar a estrutura dos materiais cristalinos. Através dos difratogramas algumas informações podem ser analisadas, sendo a principal delas a identificação das fases do material analisado. Além da identificação das fases do material, a difratometria de raios-x pode ser utilizada para identificação de fases secundárias, determinação de tamanho de partículas (ou cristalitos), bem como o cálculo da densidade do material, todos estes a partir dos parâmetros de rede (WASEDA, 2011). A técnica de difração de raios-x pode ser facilmente explicada considerando as condições necessárias para fazer as fases dos feixes coincidirem, de acordo com as leis da reflexão. Quando o raio incidente colide com um

átomo da estrutura cristalina o feixe incidente sofre reflexão colidindo com outro átomo, efeito este que é ilustrado na figura 25.

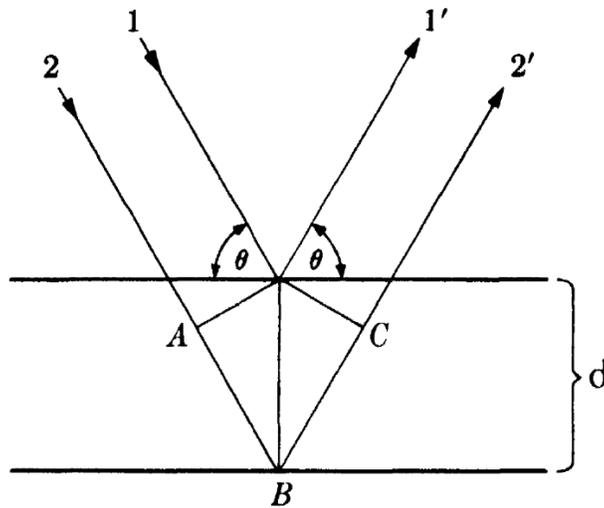


Figura 25. Esquema de difração de raios-x em um plano Cristalino (CULLITY, 1967).

A fundamentação da técnica de difração de raios-x utiliza da lei Bragg, a qual relaciona o ângulo da radiação de incidência, a distância entre os planos num cristal, e o comprimento de onda da radiação incidente, dada pela equação 46.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (46)$$

O parâmetro d é a distância entre os planos adjacentes, θ corresponde ao ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos, o parâmetro n é a ordem de reflexão, podendo ser qualquer número inteiro (1,2,3.....) e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Uma breve descrição teórica da técnica pode ser encontrada em trabalhos previamente publicados na literatura (CULLITY, 1967;

WASEDA, 2011). Neste trabalho, a caracterização estrutural das amostras foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de raios-x da marca *SHIMADZU, modelo XDR-6000*, com radiação $K\alpha\text{Cu}$ e comprimento de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Os parâmetros utilizados nas medidas para as amostras na forma de pós-calcinados foram: intervalo de 2θ entre 10° e 80° , com passo de leitura de 0.02° a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$ no modo *scan contínuos*, com objetivo de determinar a presença da fase principal do composto desejado. As fases ferroelétricas presentes foram posteriormente identificadas com ajuda do banco de dados disponibilizado no Portal de Pesquisa da CAPES. Para as amostras sinterizadas a medida foi realizada em um intervalo de 2θ entre 10° e 130° com passo de leitura 0.02° no modo *fixed Time*, o que garante uma melhor qualidade no padrão de difração, tendo como objetivo o refinamento estrutural.

Refinamento estrutural – Análise pelo método de Reitveld

Em 1967 o físico Hugo M. Rietveld concebe um método para refinamento de estruturas a partir de dados de difração de raios-x, utilizando um computador no tratamento de dados de difração (RIETVELD, 1969). O método, hoje conhecido com método de Rietveld, tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma obtido experimentalmente e um padrão difratométrico teórico (YOUNG, 1993), permitindo extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais que são: Parâmetros de pico em forma de função, que incluem largura à meia altura, ou seja, determinação do tamanho do cristalitos, as dimensões (a, b, c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) , orientação preferencial, parâmetros posicionais de todos os átomos, independentes do modelo da estrutura cristalina, parâmetros de intensidade que incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma, entre outros (GUINEBRETIERE, 2007;

WASEDA, 2011). Para realizar um bom refinamento a medida de DRX devem ser realizadas com alto padrão de resolução, ou seja, de forma lenta. Esses fatores são controlados pela velocidade de varredura e tempo da medida, obtidos a partir de um processo de varredura lenta. O padrão de qualidade do refinamento é inferido através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo de cálculo e após o término do refinamento (DINNEBIER, 2008). O método usa um modelo matemático baseado na metodologia dos mínimos quadrados para realizar o refinamento da estrutura, até se obter o melhor ajuste entre o padrão de difração observado (experimental) e calculado (teórico), Usando o princípio dos mínimos quadrados para a aproximação entre os padrões calculados e observados, a quantidade minimizada (S, desvio quadrático médio) é expressa pela equação 47, onde y_{iobs} e y_{ical} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para cada ponto do padrão de difração.

$$\bar{S} = \sum_i \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (47)$$

De acordo com a equação acima pode se dizer que refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade observada e calculada para cada ponto do padrão de difração, a qual o termo: ω_i na equação considera que a intensidade média é apenas afetada por erros estatísticos sendo que este termo representa o peso de cada intensidade. Um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação que fornece a intensidade de cada reflexão, sugerido por Rietveld na forma:

$$y_{ical} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (48)$$

Onde os parâmetros desta equação são:

- s : fator de escala(constante que ajusta a intensidade do pico em relação a altura deste)
- k : representa os índices de Miller h, k, l para as reflexões de Bragg
- L_k : parâmetro que contém os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade.
- F_k : fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg
- Φ : função do perfil de reflexão
- $2\theta_i$: ângulo do i -ésimo ponto no padrão de difração
- $2\theta_k$: ângulo de Bragg calculado
- P_k : função de orientação preferencial
- A : fator de absorção
- y_{bi} : intensidade da linha da base no i -ésimo passo do goniômetro

Ao término do refinamento existem diferentes índices para julgar a sua qualidade os quais são chamados de fatores de perfil de ajuste do refinamento e são representados por:

- R_{wp} (peso do fator do perfil) que representa quantitativamente a qualidade do refinamento realizado expresso por:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2}} \quad (49)$$

- R_{exp} (fator do perfil estatístico) é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} , é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2}} \quad (50)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, P o número de parâmetros refinados.

• R_{Bragg} (fator residual de Bragg) indica a qualidade do modelo em termos cristalográficos da célula unitária, veracidade do grupo espacial, parâmetros de rede, posições dos átomos na célula unitária e o número de ocupação nos sítios correspondentes, sendo o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural, sendo expresso pela equação:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (51)$$

Além dos termos residuais apresentados, tem-se ainda o parâmetro χ^2 (desviação quadrática média), que define a qualidade do refinamento, sendo o parâmetro ponderado que indica o quanto o refinamento está sendo bem sucedido, dado pela razão entre R_{wp} e R_{exp} , ou seja:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - P}} \quad (52)$$

De acordo a equação 52, quanto mais próxima R_{exp} estiver de R_{wp} , melhor será o refinamento. Os principais parâmetros que devem ser ajustados simultaneamente durante o refinamento são: parâmetros de pico em forma de função, dimensões da célula unitária, as dimensões (a, b, c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) , orientação preferencial, parâmetros posicionais de todos os átomos independentes do modelo da estrutura cristalina, parâmetros de intensidade que incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Existem alguns softwares que fazem o uso dos dados amostrais e conseguem fazer uma completa análise estrutural do composto em estudo. Dentre eles se destacam, por exemplo, o Rietan, GSAS e o Fullprof. Para o presente trabalho, o programa usado no refinamento foi o GSAS (LARSON, 2004). O trabalho do refinamento de cada amostra só encerra no momento em que não se consegue mais obter variações nos parâmetros, e o ajuste da diferença entre o valor calculado e o valor observado se reduz ao mínimo possível aproximando-se de uma reta (YOUNG, 1993). Os difratogramas das amostras sinterizadas foram obtidos no mesmo difratômetro onde foram realizadas as medidas de DRX convencionais (SHIMADZU, modelo XDR-6000), porém com outras condições de medidas: modo de varredura *fixe-time*, em um intervalo 2θ de 10° a 130° e passo de 0.02° .

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Mediante o uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é possível investigar as propriedades microestruturais dos materiais estudados, com a identificação de poros, presença de fases secundárias, determinação do tamanho médio e morfologia dos grãos e composições químicas (MALISKA, 2011). A figura 26 ilustra o princípio funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) que consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a

superfície da amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente.

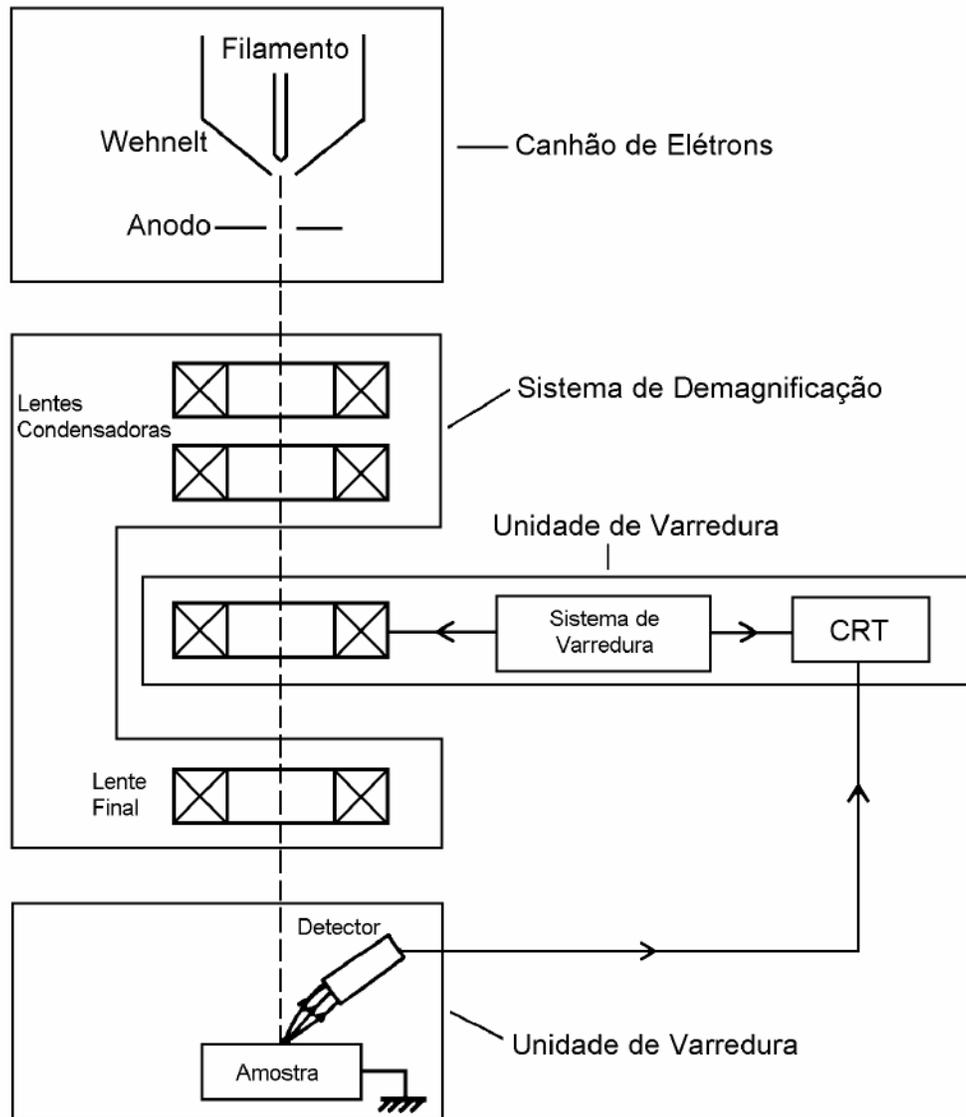


Figura 26. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um Microscópio eletrônico de Varredura (MALISKA, 2011).

Para uma melhor compreensão da técnica de microscopia eletrônica de varredura uma breve descrição teórica da técnica pode ser encontrada em trabalhos previamente publicados na literatura (GOLDSTEIN, 1975). A determinação das características microestruturas foi realizada, utilizando um microscópio *Zeiss Evo-SL15*, disponibilizado nas instalações do Departamento de Física e Química da UNESP, Campus Ilha solteira. Para tanto, todas as amostras foram previamente cobertas com uma camada ouro mediante a deposição por *Sputtering*.

3.3.3 Caracterização dielétrica

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 (HIPPEL, 1954). 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:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV \quad (53)$$

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 pela equação 54, em que σ é a condutividade elétrica do material, A representa a área e h a espessura da amostra.

$$G = \sigma \frac{A}{h} \quad (54)$$

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 55.

$$\vec{J} = (i\omega + \sigma)\vec{E} \quad (55)$$

Introduzindo a permissividade dielétrica complexa na forma $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, conforme a equação 28, sendo fator de perdas definido como $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, podemos obter ϵ' e ϵ'' , se considerarmos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual medimos a admitância complexa (HIPPEL, 1954), dada por:

$$Y = G + jB \quad (56)$$

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, definida pela equação 56, é possível determinar a permissividade dielétrica real e imaginária do material mediante as relações descritas pelas equações 57 e 58, respectivamente. O parâmetro f representa a frequência de medida, expressa em Hz.

$$\varepsilon' = \frac{Bh}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (57)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gh}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (58)$$

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. Um computador é utilizado para realizar a coleta dos dados, conforme ilustrado na figura 27. Uma melhor descrição do diagrama experimental utilizado pode ser encontrada na referência (PORTUGAL, 2011). As medidas dielétricas foram obtidas para todos os casos em uma ampla faixa de frequência e temperatura de 100 Hz–1 MHz e 25–400 °C, respectivamente.

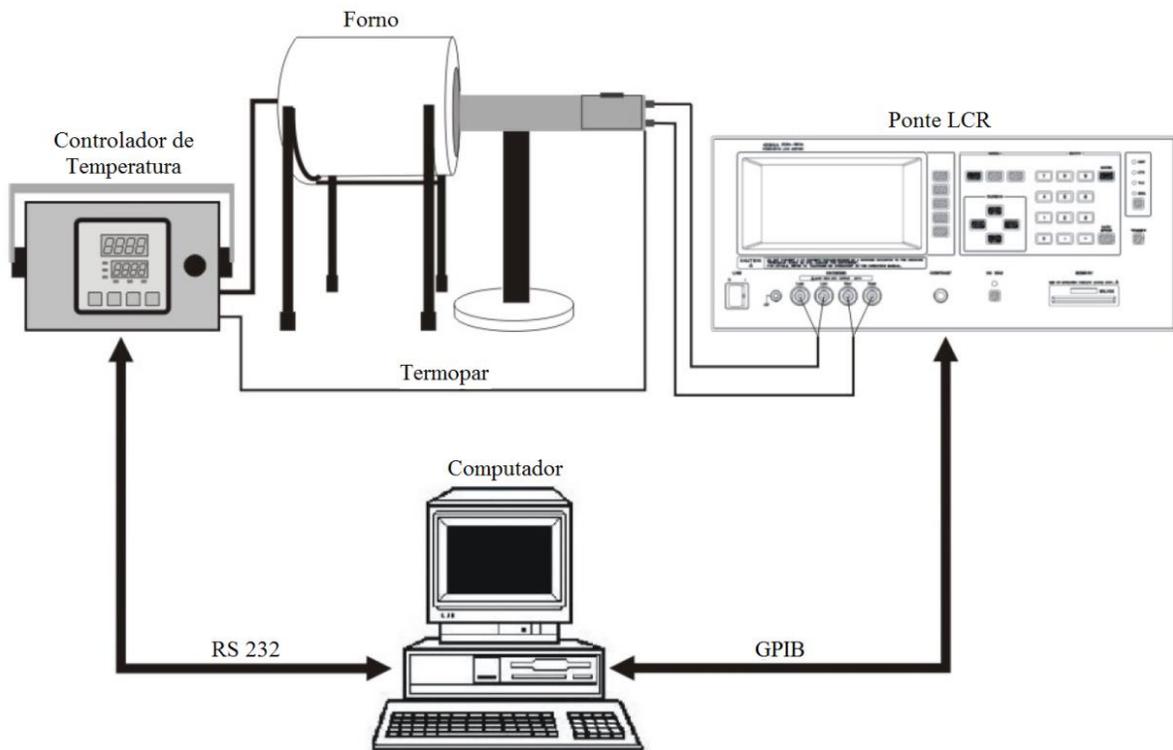


Figura 27. Esquema experimental para realização das medidas dielétricas (GUARANY, 2009).

3.3.4 Caracterização elétrica

No intuito de estudar as propriedades elétricas nas amostras estudadas, foi obtida a dependência da resistência em função da temperatura variando de 25°C a 350°C. A resistividade foi calculada a partir das medidas da resistência elétrica do material levando em consideração a geometria das amostras. Para medidas de resistência as amostras encontram-se no interior de um forno, aplicando uma tensão de AC de 1V utilizando uma fonte *Keithley 228A*. A corrente medida na amostra é coletada utilizando um eletrômetro *Keithley 6514*. A tensão na amostra sofre pequenas variações e é coletada por multímetro *HP3478A*. Um termômetro *Keithley 740*, é 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 de temperatura analisada. Todos esses dados descritos acima são coletados por um computador acoplado ao sistema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Substituição do sítio A – Sistema $Ba_{1-x}Gd_xTiO_3$

4.1.1 *Propriedades estruturais*

Como explicado no capítulo anterior, para a síntese das amostras em estudo, foi empregado o método de Pechini que consiste fundamentalmente na obtenção de uma resina polimérica de fase amorfa, ou seja, sem estrutura cristalina definida, a partir da qual se pode obter o pó nanométrico precursor. A Figura 28 mostra os padrões de difração de raios-x obtidos para as resinas precursoras do sistema BGT00x. Esta caracterização é realizada para confirmação do início do processo de cristalização, essencial para a formação da fase final desejada. Observa-se para todos os casos, um padrão de difração com banda larga, característico da fase amorfa, com a presença de alguns picos, revelando indícios de cristalização. A formação destes picos adicionais com indícios de cristalização é favorável para a formação final da fase desejada, pois indica que o tratamento térmico realizado está próximo da temperatura ideal. Caso o composto analisado não revele indícios de cristalização, não indica necessariamente de que a fase final não será obtida com sucesso, mas as dificuldades serão maiores. De acordo com a literatura (HUFNAGEL, 2004; CALLISTER, 2012), o material amorfo não apresenta organização estrutural de longa distância, entretanto sua estrutura pode não estar totalmente desordenada, podendo apresentar alguma ordem estrutural como foi confirmado pela técnica de DRX para todas as composições analisadas. Os picos obtidos correspondem com reflexões identificadas como fase de $BaCO_3$, de acordo com a carta cristalográfica ISCD-015196 (VILLIERS, 1971), obtida do portal de pesquisa da CAPES. Desta forma, as resinas obtidas estão com a qualidade esperada, para ser usada como agente precursor das composições a serem sintetizadas.

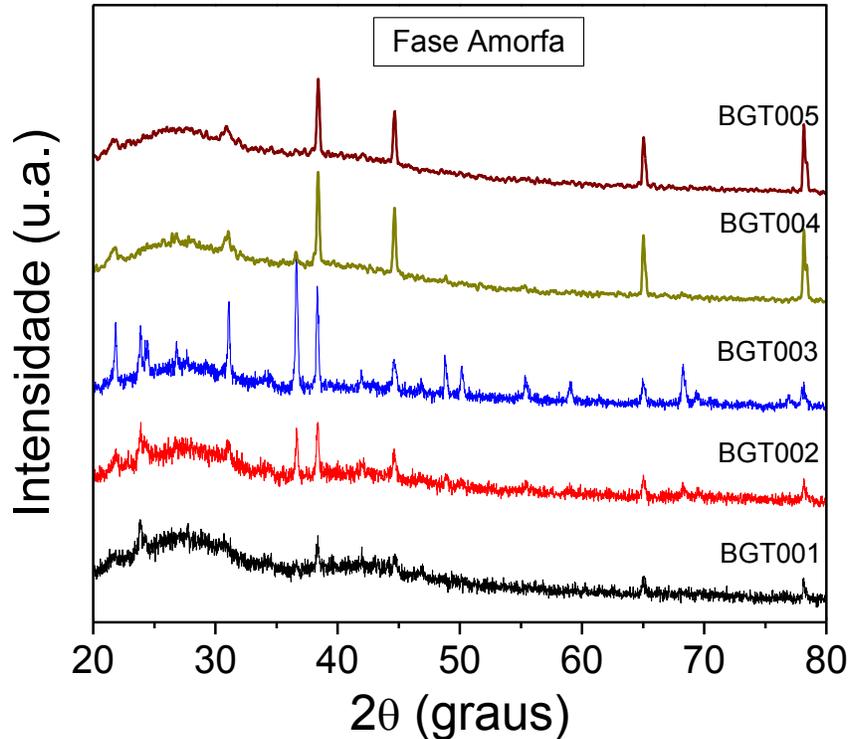


Figura 28. Padrão de difração de raios-x para as resinas precursoras das amostras de BGT00x.

A figura 29 mostra os padrões de difração de raios-x para as amostras calcinadas, nas condições descritas no capítulo anterior. Pode-se observar que para todos os casos foi confirmada a fase cristalina total, sem indícios de fase amorfa. Para todas as composições foi confirmada a fase do BT, quando comparada com a ficha cristalográfica ICSD-67520 (BUTTNER, 1992), adquirida a partir da base de dados portal CAPES. Os resultados relevam claramente a formação da estrutura de BaTiO_3 para todas as composições analisadas, porém com a presença de picos adicionais que se correspondem com a fase minoritária de BaCO_3 (ficha cristalográfica CAPES ICSD 15196) (VILLIERS, 1091; TOMASZEWSKI, 1992), conforme indicado na mesma figura 29. Observa-se que a composição BGT003 foi a que apresentou a maior quantidade de BaCO_3 para as amostras calcinadas como ilustrado na figura 29, em correspondência com os resultados obtidos para a mesma composição na fase

amorfa. A presença desta fase secundária foi reportada na literatura na síntese BaTiO_3 em diferentes condições de calcinação (FANG, 2001), e os estudos indicam que é muito difícil de ser eliminada nesta etapa do processo de síntese. Alguns autores têm tentando explicar as possíveis causas da formação do BaCO_3 , sendo em alguns casos atrelada ao processo de homogeneização com o ácido cítrico durante a síntese, pois este possui uma longa cadeia carbônica. Outra explicação é devido à grande concentração de carbono presente na resina polimérica, que pode levar à formação de fases secundárias (BRITO, 2011), bem como pela absorção do CO_2 atmosférico (PRADO, 2014).

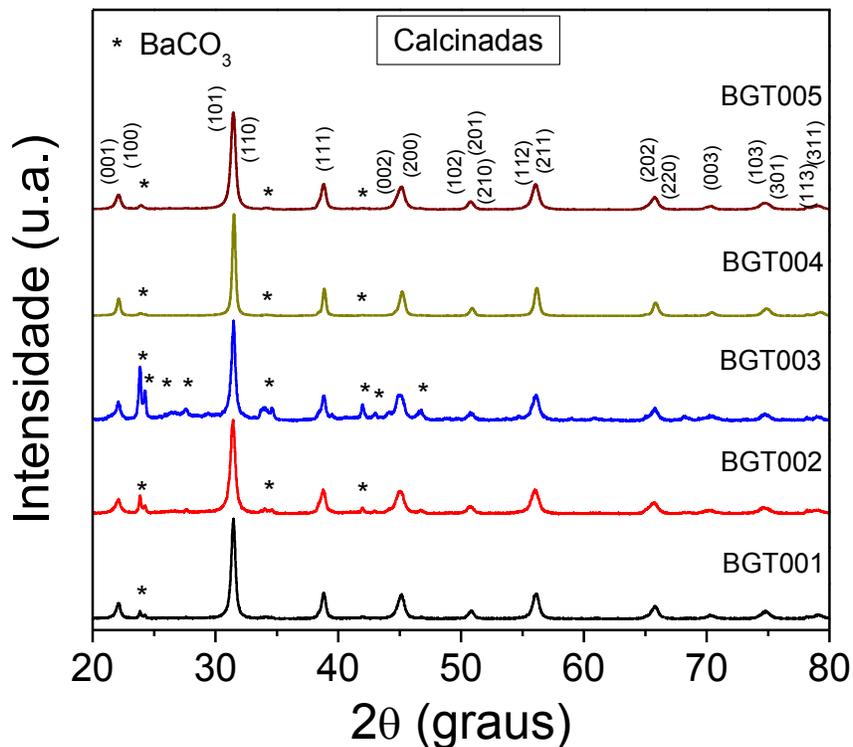


Figura 29. Padrão de difração de raios-x para as amostras de BGT00x calcinadas.

Desta forma, embora a fase ferroelétrica tenha-se formado, a reação não foi completada durante o processo de calcinação, devido principalmente às baixas temperaturas de calcinação empregadas pelo método de Pechini (PECHINI, 1967), que não foi suficiente para decompor o BaCO_3 formado durante

o processo de síntese, sendo necessário um tratamento térmico em temperaturas mais altas. As amostras, portanto, foram sujeitas ao processo de sinterização em temperaturas de 1300 °C.

Os resultados de difração de raios-x das amostras sinterizadas são mostrados na figura 30. Pode-se observar que após a sinterização em altas temperaturas, como era de se esperar, a fase secundária de BaCO₃ foi totalmente eliminada para todas as composições, confirmando a formação da fase de BT.

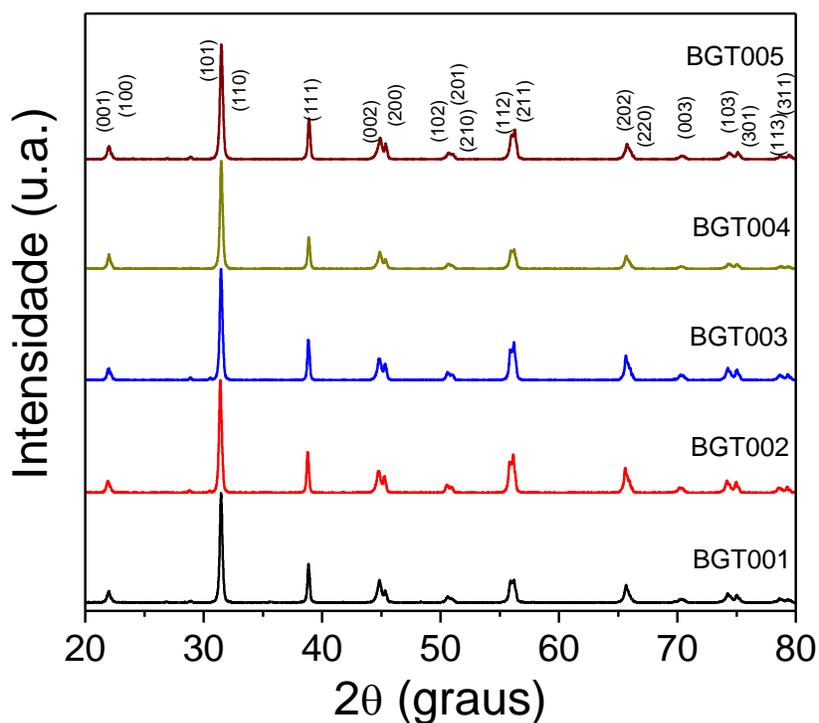


Figura 30. Padrões de difração de raios-x para as composições de BGT00x sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.

Este resultado mostra que a reação ocorreu totalmente para formar a fase desejada, fato que era de se esperar pois estudos mostram que concentrações menores que 0.5 mol% ($x=0.005$) de íons dopantes na matriz do BaTiO₃ não são suficientes para a formação de uma outra fase secundária, pelo menos que sejam detectável pelos métodos de caracterizações convencionais de DRX e análise

química. Conforme mostrado na figura 30, não houve mudança aparente no perfil de difração com o aumento do conteúdo do dopante. Para melhor investigar as propriedades estruturais das amostras estudadas, os padrões de difração foram analisados por refinamento usando o método de Rietveld, que oferece informações mais detalhadas sobre as características estruturais e será abordado a seguir.

Refinamento estrutural (Análise de Reitveld)

A figura 31 mostra o resultado do refinamento estrutural dos padrões de difração experimental. Os símbolos de cor vermelha representam os dados experimentais; a linha contínua de cor preta corresponde aos dados teóricos (calculados); a linha inferior de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e os teóricos, em quanto as barras verticais de cor azul, representam as reflexões de Bragg. Para todos os casos, os dados experimentais foram refinados considerando uma estrutura com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ (ICSD- 15453) (EVANS, 1961). Os resultados revelam um bom ajuste entre os dados experimentais e os teóricos. A tabela 4 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do refinamento: parâmetros de rede ($a=b$ e c) o volume da célula unitária (V), os índices de tetragonalidade (c/a) bem como os valores do parâmetro χ^2 . É importante salientar que o valor esperado ‘idealmente’ para este parâmetro é a unidade (1). No entanto, do ponto de vista experimental, a maioria dos sistemas são sujeitos à presença de defeitos químicos, estruturais, etc., que afetam o padrão de difração de raios-x e se reflete no valor obtido para χ^2 . Os valores obtidos para χ^2 estão da ordem dos reportados na literatura para refinamentos de boa qualidade, mostrando que o refinamento foi bem sucedido para todas as composições analisadas.

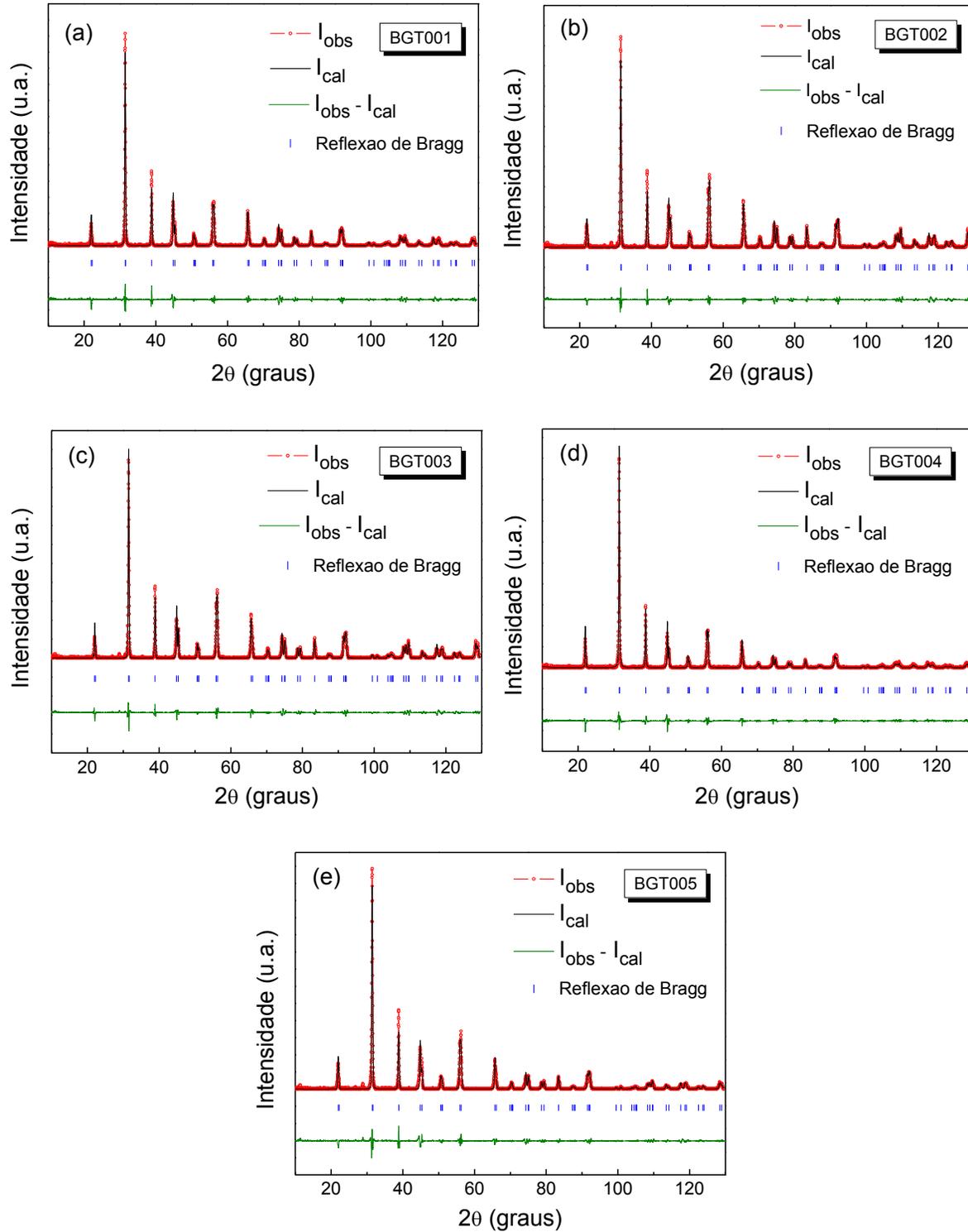


Figura 31. Refinamento estrutural pelo método de Reitveld para as composições de BGT00x estudadas.

Tabela 4. Parâmetros obtidos do refinamento estrutural a partir das medidas de DRX para as amostras de BGT00x.

	BGT001	BGT002	BGT003	BGT004	BGT005
a (Å)	3.998(6)	3.997(7)	3.997(0)	3.997(8)	3.996(3)
c (Å)	4.038(9)	4.038(8)	4.037(9)	4.033(3)	4.036(6)
c/a	1.010(0)	1.010(2)	1.010(0)	1.008(8)	1.010(0)
V (Å ³)	64.57(6)	64.54(5)	64.51(0)	64.46(0)	64.46(4)
χ^2	13.6	12.7	13.5	11.9	10.6

Fonte: Elaboração do próprio autor

Os valores obtidos para a tetragonalidade estão da ordem dos reportados na literatura para o BaTiO₃ na sua forma pura (BEN, 2011), bem como dopado com érbio (BUSCAGLIA, 2002). No entanto, observa-se na mesma tabela que o volume da célula unitária teve uma tendência de diminuição com o aumento da concentração de gadolínio, que pode ser explicado em função do raio iônico dos elementos envolvidos (SHANNON, 1976). Os íons de terras-raras, devido ao seu tamanho relativamente grande, quando comparado com outros elementos, tendem a ocupar majoritariamente o sítio A da estrutura perovskita, enquanto íons de maior tamanho tendem a ocupar o sítio B da estrutura perovskita para alcançar a estabilidade estrutural (TSUR, 2001). A diminuição do volume observada neste trabalho é consistente com o esperado uma vez que o íon Gd³⁺ possui raio iônico de 1.27 Å, enquanto o íon de Ba²⁺ possui raio iônico de 1.61 Å, de maneira que como o sítio do bário está sendo ocupado por um íon de menor tamanho o volume da célula unitária tende a diminuir. Este efeito de diminuição se intensifica ao aumentar a concentração do dopante, e está em concordância com os modelos teóricos (DENTON, 1991).

4.1.2 Propriedades microestruturais

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na figura 32, para as composições estudadas. Para cada caso, as imagens revelaram morfologia e tamanho de grãos homogêneos, com certo grau de porosidade.

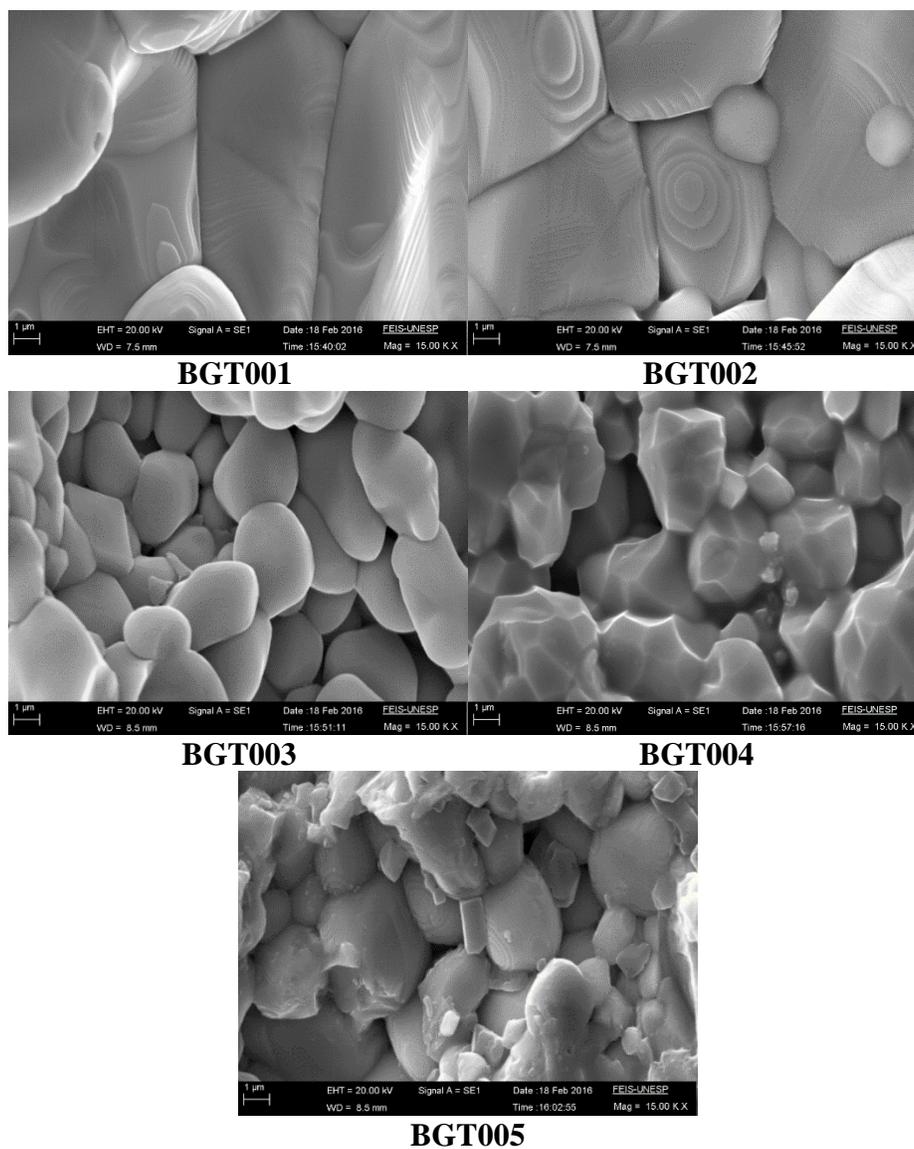


Figura 32. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições de BGT00x estudadas.

Os valores obtidos para o tamanho médio grão foram calculados pelo método dos interceptos utilizando programa “*Image J*”, e são apresentados na tabela 5. Para facilitar a análise, o tamanho de grão e a densidade obtida para cada composição (como descrito no capítulo de Materiais e Métodos) foram plotados no mesmo gráfico, conforme mostrado na figura 33. Observa-se claramente um aumento da porosidade com o aumento do conteúdo de gadolínio até a composição BGT003, a partir da qual a porosidade diminui. Este resultado está em concordância com a tendência mostrada com a densidade relativa obtida para as amostras de BGT00x, que revelou uma diminuição (aumento da porosidade) até a composição BGT003 e depois um aumento (diminuição da porosidade) para concentrações maiores de gadolínio.

Tabela 5. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as amostras de BGT00x estudadas.

Composição	ϕ (μm)
BGT001	7.48
BGT002	5.59
BGT003	3.53
BGT004	3.61
BGT005	3.71

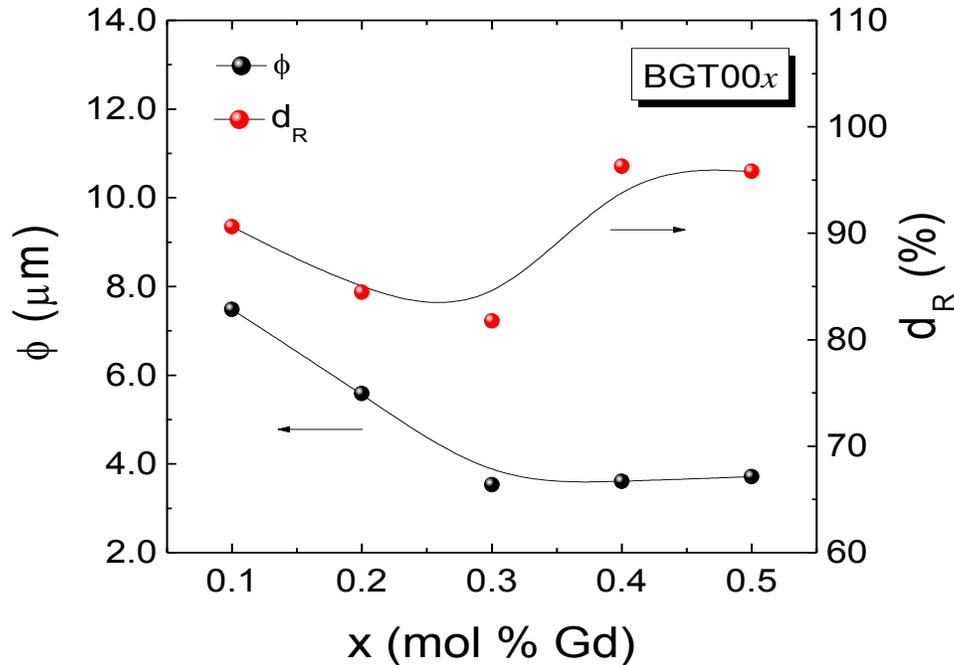


Figura 33. Comportamento da densidade relativa (d_R) e do tamanho do grão médio (ϕ) em função da concentração de dopante para as amostras de BGT00x.

Conforme mostrado na figura 33, o tamanho médio do grão diminuiu conforme aumenta o conteúdo de dopante, resultado que está em concordância acordo com os resultados reportados na literatura (BUSCAGLIA, 2002; TING, 1990). De acordo com a literatura, a diminuição do tamanho do grão com o incremento do dopante é característica para o sistema BT quando dopado com terras raras, e esse efeito é devido à inclusão de defeitos estruturais, bem como à presença de fases secundárias, que tendem a produzir um ancoramento (chamado de ‘efeito *pinning*’, por sua tradução em Inglês) no contorno do grão, inibindo assim o seu crescimento (MITIC, 2014). Segundo Buscaglia e colaboradores (BUSCAGLIA, 2002), a presença de fases secundárias ricas em lantanídeos ($Ln_2Ti_2O_7$) e/ou titânio ($Ba_6Ti_{17}O_{40}$), em cerâmicas de BT dopadas com Er^{3+} são a causa principal do efeito *pinning* do tamanho de grão. No entanto, a presença destas fases, localizadas maioritariamente no

contorno de grãos, são detectadas fundamentalmente com maior precisão para composições de terras raras acima de 1.0 mol % e são dificilmente reveladas para concentrações muito baixas (< 0.5 %) (KNOP, 1969). No entanto, um olhar mais criterioso na figura 30, permite observar um pequeno pico para valores de 2θ próximos a 29° , proveniente de uma possível fase secundária cuja contribuição é muito pequena. No intuito de explicar a origem desta fase, foi realizada uma comparação com as fases de pirocloro reportadas na literatura (KNOP, 1969), que provocam o ancoramento do contorno dos grãos e, conseqüentemente, inibem o seu crescimento. Foi detectada, embora com uma contribuição muito pequena, a presença da fase de pirocloro com fórmula nominal $Gd_2Ti_2O_7$, sendo, portanto, a presença desta fase secundária a causante da diminuição do tamanho do grão para as composições estudadas. Esta comparação é mostrada na figura 34 para a composição BGT005, a modo de exemplo.

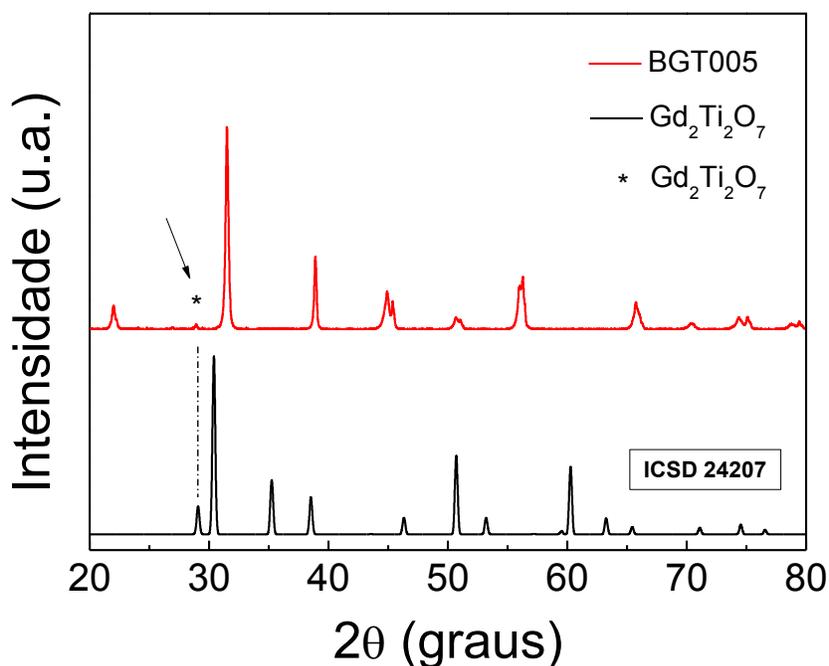


Figura 34. Padrão de difração de raios-x da composição BGT005 (linha sólida vermelha) e da fase de pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ (linha sólida preta), extraída da ficha cristalográfica ICSD 24207 (KNOP, 1969).

Outro mecanismo que pode produzir a inibição do crescimento do grão, de acordo com Ting e colaboradores (TING, 1990), está associado com a criação de vacâncias de Ba^{2+} e/ou Ti^{4+} , que tendem a se acumular nas regiões próximas ao contorno do grão e produz a sua diminuição. A criação de vacâncias positivas é possível no sistema estudado uma vez que estamos modificando a matriz do BT com elementos de terras-raras com valência 3+, substituindo o íon de bário com valência 2+. No intuito de atingir a neutralidade da carga, devido ao excesso de cargas positivas introduzidas pelo íon dopante, vacâncias positivas (V_{Ba}'' ou V_{Ti}'''') são criadas na estrutura cristalina. Desta forma, somos favoráveis ao fato de que, tanto a presença da fase secundária de pirocloro, quanto a inclusão de vacâncias de titânio, tenham sido as causas da diminuição do tamanho do grão nas amostras de BGT00x estudadas. Observa-se, no entanto, conforme os valores reportado na tabela 5, e confirmado na figura 33, que o tamanho do grão experimentou um ligeiro aumento para as composições de BGT004 e BGT005 em comparação com a composição BGT003. Este aumento pode ser associado à presença de fase líquida na região do contorno dos grãos, conforme mostrado na figura 32 para as composições BGT004 e BGT005 com grãos com uma textura derretida ao redor, característico da fase líquida. Este comportamento do tamanho do grão para as composições BGT004 e BGT005 está também em concordância com os valores de densidade obtidos para estas composições, sendo superiores (acima de 95 %) aos valores de densidades obtidos para as composições BGT001, BGT002 e BGT003 (abaixo de 90 %). A formação da fase líquida é comum neste tipo de sistemas, para concentrações de dopantes acima de um certo valor limite, e permite um transporte de massa mais efetivo, uma vez que eleva a difusividade do sistema, promovendo um crescimento anômalo do tamanho médio do grão (RASE, 1955; HENNINGS, 1987; KIRBI, 1991). Este fenômeno aumenta a taxa de retração de queima durante o processo de síntese, podendo assim provocar deformações microestruturais no corpo cerâmico (RING, 1996). 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, o uso de pequenas

quantidades de agentes formadores de fase líquida na preparação de corpos cerâmicos (YOON, 2003). 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 um transporte de massa desde uns grãos até outros e, finalmente, a re-precipitação. Esta difusão por meio da fase líquida propicia, na média, um crescimento acentuado dos grãos, acompanhado da diminuição da porosidade e o aumento da densidade do material (DEMARTIN, 1997). No caso do BaTiO₃, o desenvolvimento deste processo de formação da fase líquida é observado quando o material é preparado com uma razão Ba/Ti <1 (ou seja, considerando pequenos excessos de TiO₂ na formulação inicial) (NOWOTNY, 1990; FUJI, 2010). Dentro do contexto, observa-se que para as composições de BGT00x estudadas neste trabalho, ao aumentarmos o conteúdo de gadolínio, que substitui o íon Ba²⁺ na estrutura perovskita, a razão Ba/Ti diminui de 0.999 (com x=0.001) para 0.995 (com x=0.005), sendo para todos os casos a relação Ba/Ti < 1. Conforme essa razão diminui, a formação da fase líquida torna-se mais favorável a partir de uma determinada temperatura de sinterização, promovendo a formação grãos menos homogêneos (RASE, 1955; KIRBI, 1991), conforme confirmado na figura 32 para as composições BGT004 e BGT005. Desta forma, conclui-se que a presença da fase líquida não só promoveu a densificação, mas também o aumento do tamanho do grão para as composições BGT004 e BGT005. Alguns autores reportam que este comportamento anômalo do tamanho do grão, promovido pela inclusão de fase líquida, se manifesta também nas propriedades elétricas do material para altas concentrações do dopante, acima de x=0.003, onde a condutividade diminui drasticamente provocando o fenômeno de anomalia da condutividade (DROFENIK, 1999). Este mecanismo será discutido mais adiante na análise das propriedades elétricas.

4.1.3 *Propriedades dielétricas*

4.1.3.1 Resposta dielétrica com temperatura

Uma vez comprovada a qualidade das amostras por técnicas que avaliaram suas propriedades estruturais e microestruturas, torna-se possível realizar as caracterizações dielétricas e elétricas que formam parte do foco de estudo deste trabalho. As propriedades dielétricas foram investigadas a partir da dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura, para uma ampla faixa de frequências de campo elétrico aplicado, com o intuito de analisar as características da transição de fases ferroelétrica–paraelétrica. A figura 35 mostra a dependência de ϵ' e ϵ'' com a temperatura, para cinco valores de frequência analisada, para as amostras de BGT00x. Pode ser observado que todas as amostras mostraram um pico de máxima permissividade dielétrica real em torno de uma temperatura crítica, que pode ser identificada como a temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica (T_C), e conhecida como temperatura de Curie, característica para o sistema titanato de bário. O valor teórico reportado na literatura para a T_C varia entre 120 °C e 135 °C, a depender do método utilizado para a síntese das amostras (KINOSHITA, 1976; PU, 2005). Os valores obtidos para a T_C são mostrados na figura 36, que também mostra a dependência da permissividade dielétrica máxima (ϵ'_m) em função da concentração de gadolínio, para a frequência de 1 kHz. Observa-se, primeiramente, que os valores obtidos para T_C estão em coerência com os reportados para o sistema BT, puro e modificado com terras-raras. Por outro lado, observa-se uma diminuição contínua de T_C com o incremento da concentração do dopante, o que revela indícios da alta solubilidade do íon de gadolínio na estrutura perovskita, substituindo o íon de bário no sítio A (BOBADE, 2005).

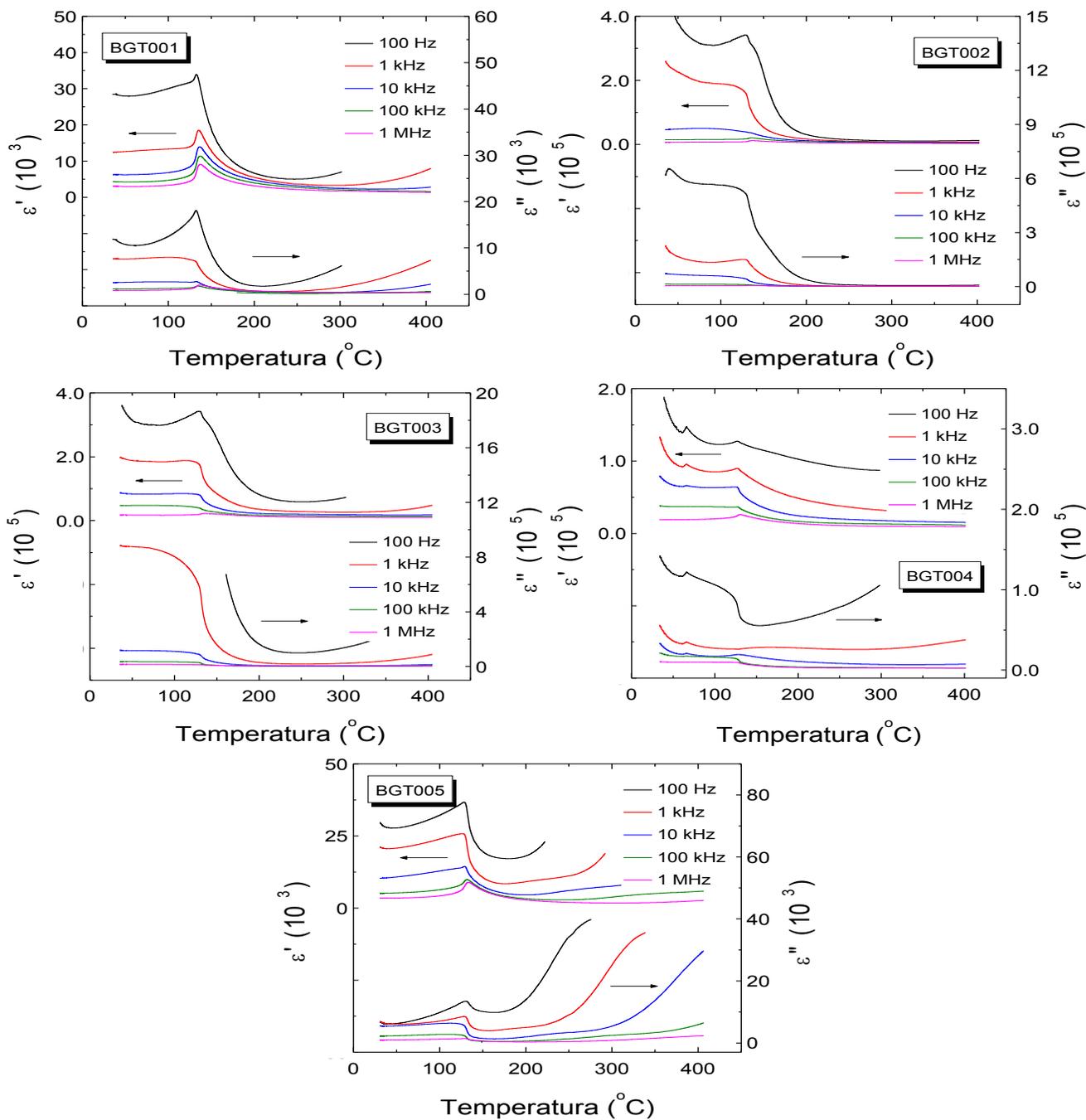


Figura 35. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para cinco frequências selecionadas, das amostras de BGT00x.

Um fato a destacar é que na literatura se reporta que para alguns sistemas, existe uma correspondência direta entre o tamanho do grão e a temperatura de transição de fases ferroelétrico-paraelétrica (KEIZER, 1974). De acordo com o Keizer e colaboradores, estudando as propriedades microestruturais em cerâmicas de PbTiO_3 modificada com lantânio verificou-se uma diminuição de T_C com a diminuição do tamanho do grão. A justificativa para tal efeito é mediante a analogia entre a pressão hidrostática externa aplicada e os efeitos do tamanho do grão, com o aumento do estresse compressional interno em uma direção específica do material. Neste sentido, foi reportada uma diminuição da T_C em amostras cerâmicas de BaTiO_3 e SrTiO_3 , quando expostas a uma pressão hidrostática externa (SAMARA, 1967).

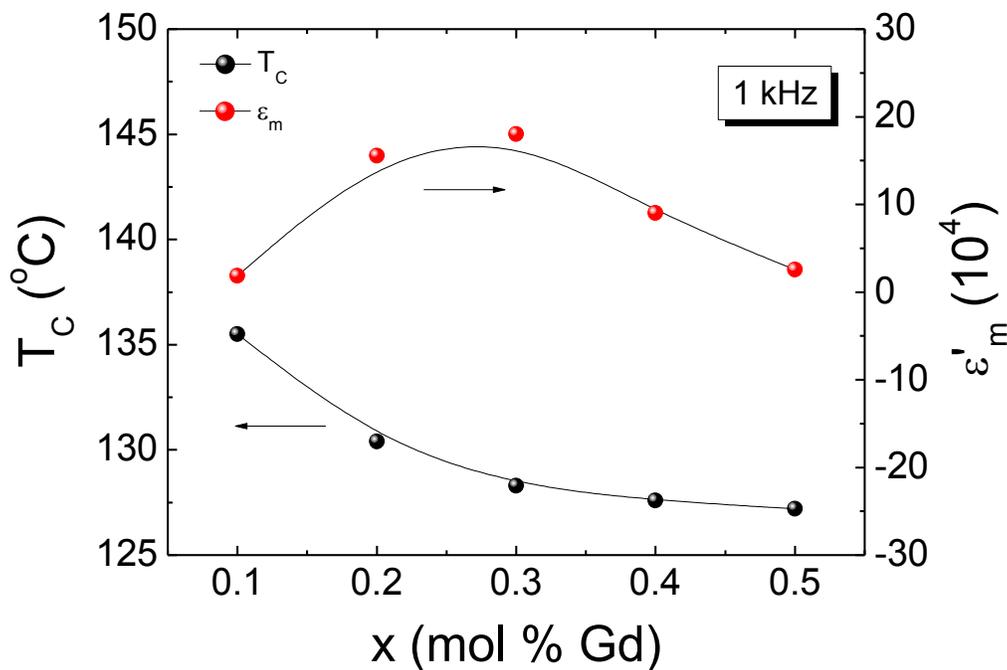


Figura 36. Dependência da temperatura de Curie (T_C) em função concentração de Gd^{3+} .

Por outro lado, ao diminuir o tamanho do grão, aumenta a distribuição do estresse compressional interno e este efeito é usado como analogia ao fato de que o efeito de diminuição do tamanho do grão é

similar ao efeito do aumento da pressão hidrostática. Desta forma, trabalhos reportados na literatura (KEIZER, 1974) inferem que a diminuição de T_C poderia estar associada com a diminuição do tamanho do grão, promovida por um aumento do stress compressional interno.

Voltando às curvas de permissividade dielétrica, mostradas na figura 34, observa-se uma forte dispersão com frequência, em uma ampla faixa de temperaturas, que inclui a região de T_C . Este comportamento, que é característico da presença de uma alta componente condutiva nos materiais estudados, afeta diretamente o comportamento anômalo dos determinados parâmetros físicos importantes tais como polarização e permissividade dielétrica (MOULSON, 2009). Estes efeitos condutivos induzidos por defeitos estruturais, tais como impurezas químicas, vacâncias, entre outros, também afetam as propriedades ferroelétricas do sistema estudado, de maneira que se torna impossível determinar o ciclo de histerese ferroelétrica, pela elevada condutividade em temperatura ambiente. O máximo de permissividade dielétrica (ϵ'_m) aumenta com o aumento da concentração de Gd, até a composição BGT003, e logo diminui para altas concentrações de gadolínio. Pode se observar que todas as composições estudadas apresentaram valores de permissividade dielétrica muito superiores às reportadas para o sistema BT puro, comportamento este característico do sistema BT quando dopado com elementos lantanídeos que apresentam um caráter condutor proeminente (LEYET, 2009). Este comportamento condutivo se observa também de forma nítida nas curvas da componente imaginária com temperatura, que está diretamente relacionada com as perdas dielétrica do sistema. Percebe-se ainda que em algumas composições o caráter condutivo do sistema não permite obter o pico característico da componente imaginária da permissividade dielétrica em T_C (ϵ''_m). É bem conhecido na literatura que quando dopado, o $BaTiO_3$ com quantidades moderadas de impurezas doadoras (0.1 a 0.3 mol%) (DESU, 1990), o aumento da condutividade em baixas temperaturas ($T \ll T_C$) é atribuído ao excesso de elétrons de condução criados pelo desbalanceamento de cargas gerado com a

incorporação dos íons doadores na rede cristalina (HEYWANG, 1964). Contudo, para concentrações de dopantes acima de 0.3 mol %, a dependência da condutividade elétrica permanece não muito bem compreendida (WERNICKE, 1976). Alguns autores têm reportado que para dopagens com íons lantanídeos em concentrações a partir de $x=0.003$ (0.3 mol%) na matriz do BaTiO_3 , a permissividade dielétrica começa a diminuir por causa da aparição de defeitos químicos (PETROVIĆ, 2008). Estes defeitos são atribuídos ao excesso vacâncias catiônicas, que criam uma diminuição da mobilidade eletrônica para banda de condução (CHEN, 2011), causando assim um aumento da resistividade do material e perdendo suas propriedades semicondutoras. No intuito de melhor entender a origem dos efeitos condutivos que afetaram a resposta dielétrica dos materiais em estudo foi analisada a resposta dielétrica com a frequência do campo aplicado, cuja abordagem será apresentada na próxima seção.

4.1.3.2 Resposta dielétrica com frequência

A partir dos resultados obtidos para a permissividade dielétrica com temperatura e frequência mostrados na figura 34, foram plotados os gráficos de dispersão dielétrica com a frequência, para temperaturas fixas. As figuras 37 a 41 mostram a dependência a permissividade dielétrica real em função da frequência (dispersão dielétrica) para as composições estudadas, para quatro valores de temperaturas selecionados abaixo da temperatura de transição de fases ferroelétrico-paraelétrica (T_C). Uma vez que a dispersão dielétrica não se corresponde com uma resposta puramente dipolar, característico da relaxação típica de Debye, as curvas foram ajustadas inicialmente considerando a equação de Cole-Cole (Eq. 38). No entanto, houve uma divergência marcante entre os dados experimentais e os teóricos, mostrando evidência da inconsistência no uso da função de distribuição de Cole-Cole. Neste sentido, para todos os casos, os dados experimentais obtidos para a resposta dielétrica foram ajustados usando a equação de Cole-Davidson (Eq. 41), em todo o intervalo de frequência

analisado, observando-se ajustes de alta qualidade o que mostra boa aproximação entre os dados experimentais e os teóricos para esta função de distribuição. É importante salientar que os ajustes foram também realizados para a componente imaginária da permissividade dielétrica. Para alguns casos (maiores concentrações do dopante) houve uma pequena divergência entre os dados experimentais e os teóricos, o que pode ser facilmente explicado pelo fato de que a componente imaginária da permissividade dielétrica, que está atrelada às perdas dielétricas do material, é fortemente afetada por inúmeros mecanismos condutivos que são termicamente ativados e afetam a verdadeira resposta dielétrica esperada.

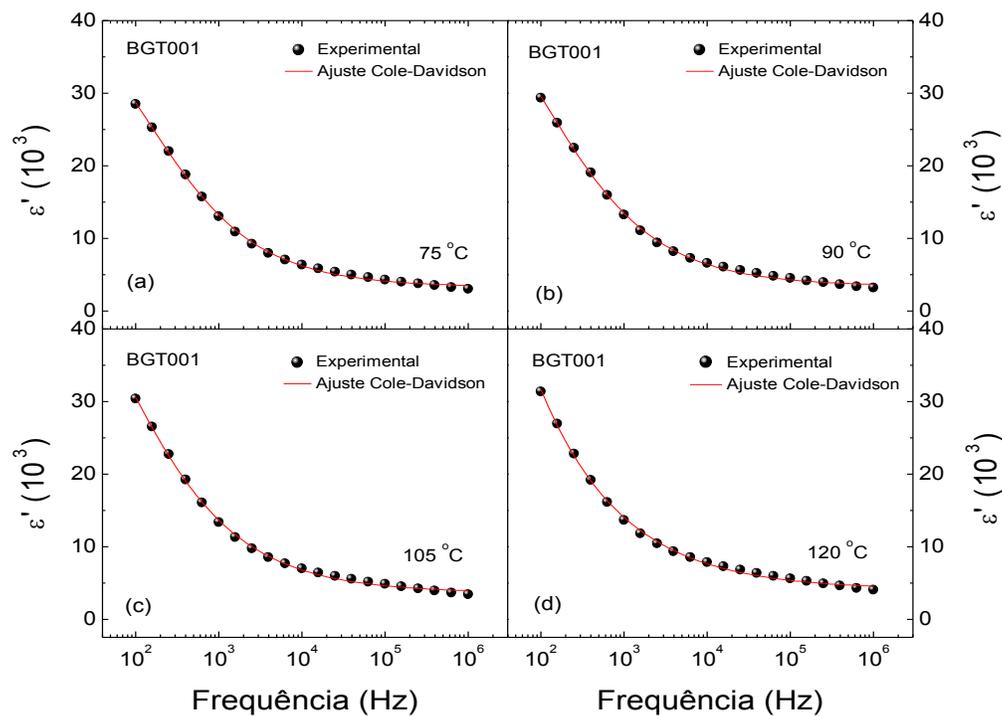


Figura 37. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT001.

Esta influência se revela por uma dependência de ϵ'' com frequência por vezes incoerente, principalmente na região de baixas frequências, onde os mecanismos de DC prevalecem. Por esse motivo, os ajustes teóricos da componente imaginária, embora realizados, não foram colocados nas figuras. A partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 37 a 41 com a equação teórica, foram determinados os tempos de relaxação para cada temperatura, no intuito de analisar a origem do efeito condutivo.

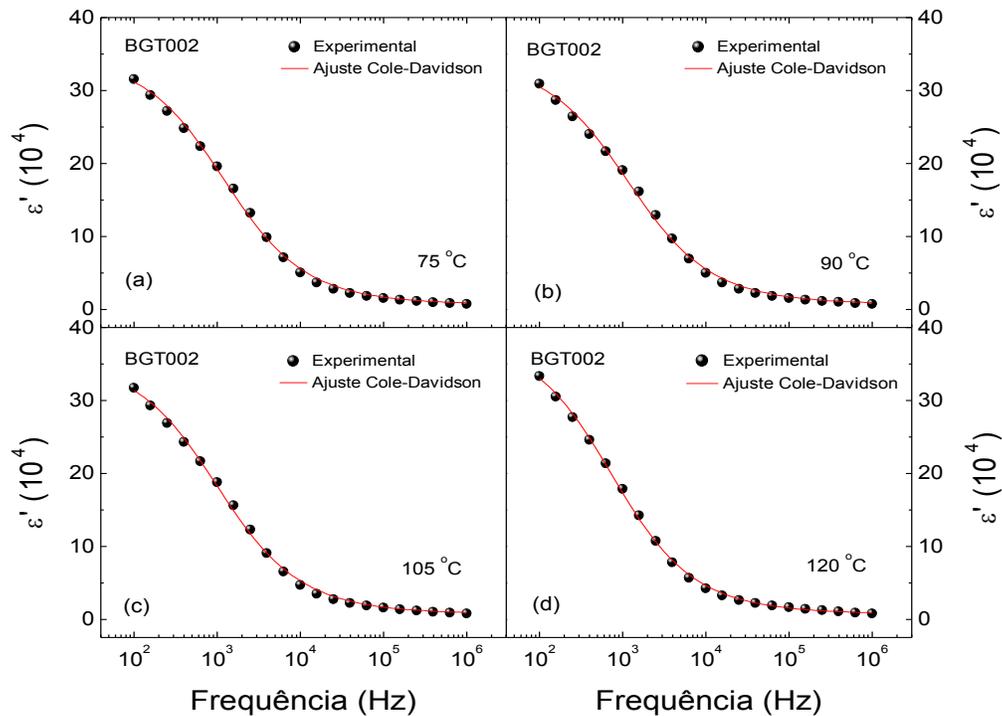


Figura 38. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT002.

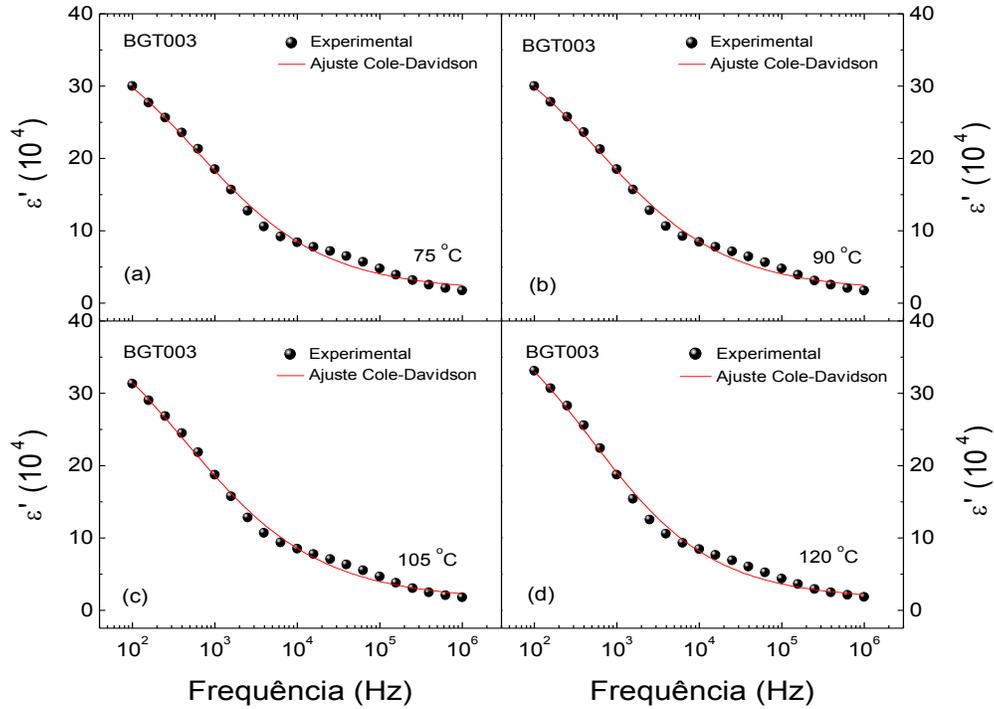


Figura 39. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT003.

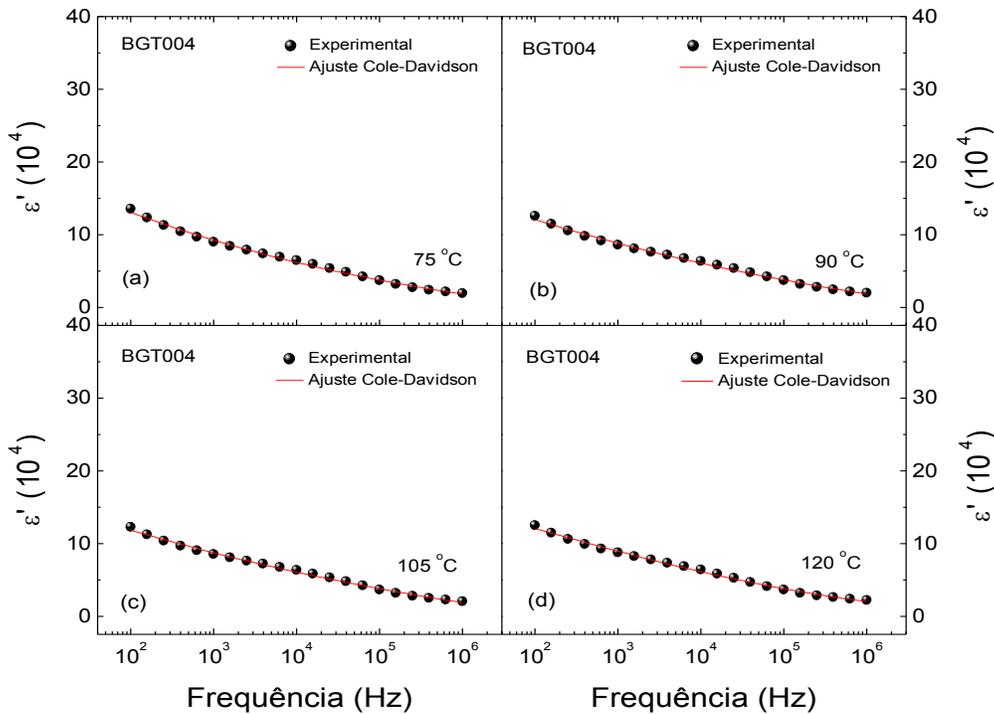


Figura 40. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT004.

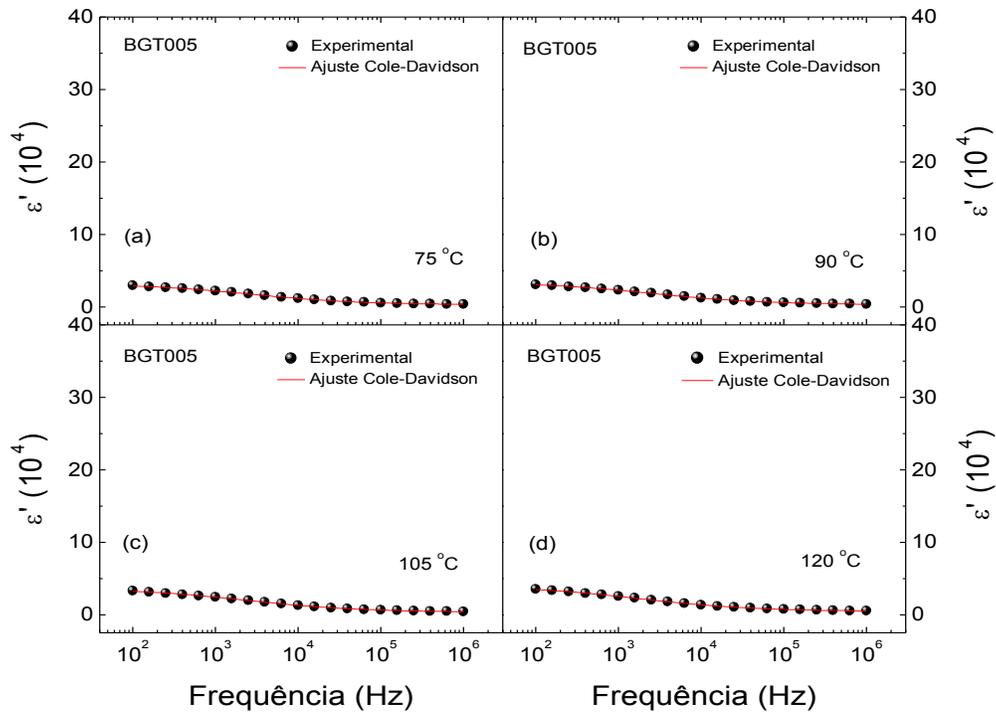


Figura 41. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para quatro temperaturas selecionadas do sistema BGT005.

A figura 42 mostra a dependência do tempo de relaxação ($\ln\tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 37 a 41, para as composições de BGT001 a BGT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41). Os resultados obtidos foram ajustados usando a equação de Arrhenius (Eq. 36), confirmando-se a dependência linear esperada do ajuste teórico. A partir do ajuste foram determinadas as energias de ativação do processo de condução envolvido para cada composição, cujos valores são mostrados nas figuras 42(a) até 42(e), para as composições BGT001 a BGT005, respectivamente. Os valores obtidos para E_a encontram-se na faixa de 0.19–0.31 eV, para as composições de BGT001 a BGT005.

De acordo com os reportes literatura (IGUCHI, 1991; BIDAULT, 1995; ZHANG, 2004; RAYMOND, 2005; SALJE, 2013), valores de energia de ativação entre 0.03 eV e 0.52 eV podem estar associados com mecanismos de movimento (*hopping*) de portadores de cargas relacionados

principalmente com processos de oxidação/redução, característicos de alguns elementos constituintes na composição, bem como à formação de *polarons* promovidos pela interação elétron-fônon (ou buraco-fônon) intensificada por deformações estruturais. Valores de energia de ativação associados com mecanismos de *polarons* termicamente ativados foram também reportados para o sistema BaTiO₃ (filme fino e mono-cristalino) (GILLOT, 1992; GILBERT, 1996). Neste sentido, os valores obtidos para a energia de ativação das amostras estudadas neste trabalho podem estar associados a processos de condução característicos de *polarons* termicamente ativados. Este fenômeno, relacionado com a interação *elétron-fônon* pode ser originado devido à interação de mecanismos de saltos (*hopping*) de elétrons (ou buracos) que interagem com a vibração da rede cristalina e essa interação se comporta como uma “partícula” (*polaron*) que se pode movimentar com excitação a partir de certos valores de energia, e se propagar ao longo da estrutura (KITTEL, 1986).

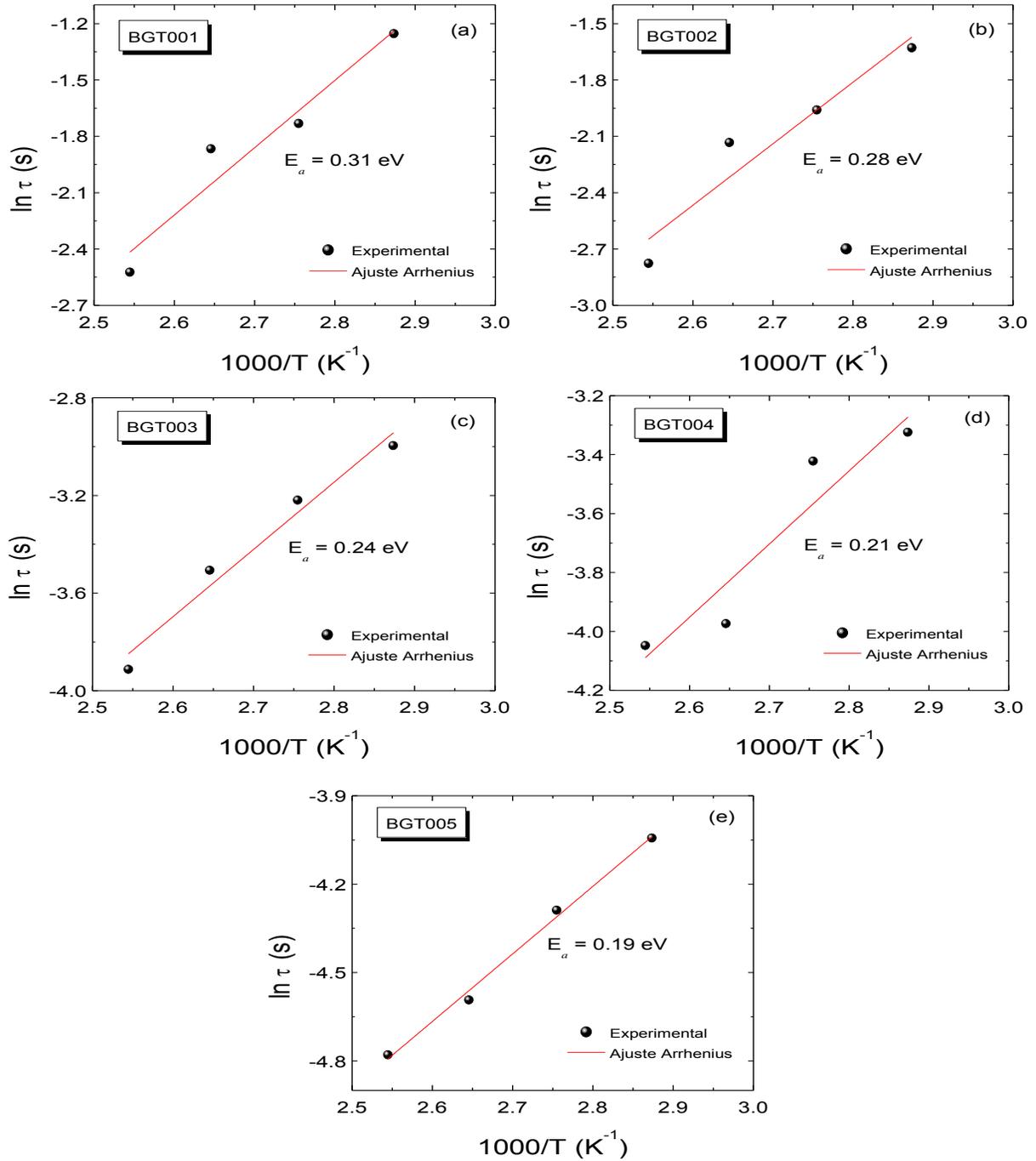


Figura 42. Dependência do tempo de relaxação ($\ln \tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 37 a 41, para as composições de BGT001 a BGT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41).

Do ponto de vista fundamental, um *polaron* é considerado com uma *quase-partícula* composta por um elétron e um campo de deformação local associado ao elétron (FRÖHLICH, 1950). Quando o elétron se desloca lentamente no interior da rede cristalina, pode produzir uma deformação local na rede do seu entorno ao interagir com os íons mais próximos. Esta deformação é ligada ao elétron que a gerou e se desloca junto ao elétron através da rede cristalina, originando um *polaron* que se propaga. A figura 43 mostra um diagrama esquemático que representa um *polaron*, onde o elétron, representado por um ponto negro, atrai os íons carregados positivamente e repele os íons negativos, provocando assim uma deformação local da rede em suas proximidades.

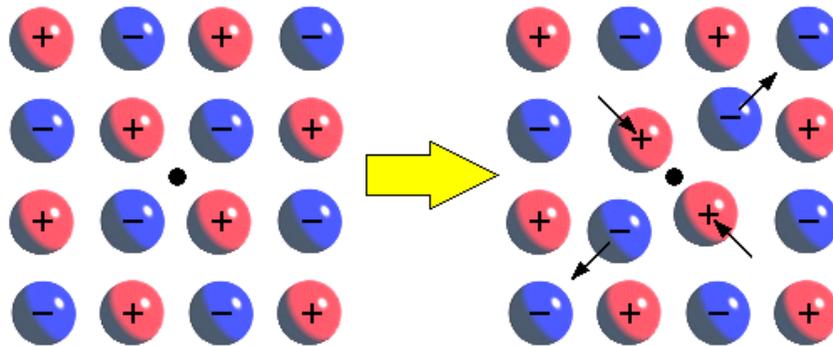


Figura 43. Representação esquemática de um *polaron*.

Os *polarons* originam-se principalmente em cristais iônicos, onde a interação (do tipo Coulombiana) entre os elétrons e os íons da rede é elevada (FRÖHLICH, 1954). Nestes casos, a deformação produz uma polarização local, que origina o nome de *polaron*. Desta forma, um *polaron* pode ser visto como um elétron interagindo com uma nuvem de fônons que é arrastada em seu movimento, produzindo um mecanismo de condução neste tipo de materiais. Como consequência, a massa efetiva do elétron parece aumentar e sua mobilidade diminui. Existem dois tipos de *polarons*, grandes e pequenos, conhecidos na literatura como '*large polarons*' e '*small polarons*', respectivamente. Os *polarons* grandes se caracterizam por uma fraca interação entre os elétrons e a

rede, de maneira que o incremento da massa efetiva não é muito significativo e, portanto, pode-se deslocar facilmente pela rede cristalina. Já os *polarons* pequenos se caracterizam por uma forte interação elétron-fônon e o elétron passa a maior parte do tempo ligado fortemente a um íon da rede, pois não possui energia suficiente para vencer a barreira de potencial que separa os íons adjacentes. Neste caso, o deslocamento de uma posição a outra na rede se produz ou por ativação térmica, para altas temperaturas, ou por tunelamento, para temperaturas mais baixas. Este tipo de *polaron* é característico em materiais dielétricos onde o deslocamento do *polaron* pode ser da ordem do parâmetro de rede da célula unitária e satisfaz o comportamento da Lei de Arrhenius para o movimento (*hopping*) cujo expoente depende da energia de ligação e da temperatura. (FRÖHLICH, 1954; KITTEL, 1986; DEVREESE, 1996)

Do ponto de vista experimental, o mecanismo de *polaron* pode ser identificado a partir da dispersão dielétrica de baixas frequências e pode ser explicado considerando a neutralidade da carga da célula unitária, de acordo com o cenário mostrado a seguir. A neutralidade da carga da célula unitária da estrutura perovskita (que é o nosso caso) pode se dar mediante os seguintes mecanismos: $\text{Ba}^{2+}=\text{Gd}^{3+}+e^{-}$, $\text{Ti}^{4+}+e^{-}=\text{Ti}^{3+}$, e $\text{O}^{2-}=\frac{1}{2}\text{O}_2+\text{V}_\text{O}+2e^{-}$. Observe-se que neste trabalho estamos dopando com elementos doadores, tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura perovskita. Desta forma, uma vez que o íon de gadolínio possui valência 3+, e está sendo incorporado no sítio A da estrutura perovskita, ocupado pelo íon de bário com valência 2+, há um desbalanceamento de cargas na célula unitária. Neste sentido, no intuito de atingir a neutralidade da carga, os mecanismos possíveis a serem considerados, conforme apontado anteriormente, são: *i*- criação de vacâncias nos sítios A e/ou B (positivas) ou *ii*- redução do íon titânio de Ti^{4+} para Ti^{3+} . Embora ambos os mecanismos sejam favoráveis, uma vez que o íon titânio é um elemento de transição, a energia necessária para que ele se reduza é muito menor que a energia necessária para criação de vacâncias positivas, conforme reportado

na literatura (MORRISON, 1999). De acordo com a literatura, vacâncias de bário e titânio são possíveis quando atingidas energia de ativação acima de 1.30 eV, estando estes valores muito superiores aos obtidos neste trabalho (0.19–0.31 eV). A modo de comparação, a tabela 6 mostra os valores de energia de ativação para diferentes sistemas ferroelétricos e o mecanismo associado com cada um deles.

Tabela 6. Resumo de diferentes mecanismos de condução e seus valores de energia de ativação reportados na literatura (Adaptado de RAYMOND, 2005).

Mecanismo	Composto	E_a (eV)	Referência
<i>Hopping</i> de portadores tipo <i>n</i> e <i>p</i>	LaBi ₅ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	0.04	PRASAD, 2001
<i>Polaron</i> (elétron-fônon)	Algumas perovskitas	0.21	KOTOMIN, 2000
<i>Polaron</i> (elétron-fônon)	$x\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0.40	RAHAJAN, 2000
<i>Polaron</i> (buraco-fônon)	Ba _{0.8} Pb _{0.2} TiO ₃	0.43	PATANKAR, 2001
Vacâncias de oxigênio	LaBi ₅ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	0.90	PRASAD, 2001
Condutividade iônica (vacâncias positivas)	BaTiO ₃	1.56	MORRISON, 1999

Desta forma, os saltos dos elétrons provenientes do íon titânio interagem com os fônons da rede, promovendo os *polarons*, que se propagam pela rede cristalina. Portanto, o comportamento observado nas propriedades dielétricas obtidas para o sistema BGT00 x , pode estar associado ao movimento (*hopping*) de *polarons* devido à coexistência dos íons Ti⁴⁺ e Ti³⁺ na estrutura. Este resultado está em concordância com previamente reportado na literatura por Iguchi (IGUCHI, 1991) para cerâmicas semicondutoras de BaTiO₃ modificadas com lantânio e outros sistemas com estrutura perovskita. Desta forma, os valores de E_a obtidos confirmam o mecanismo de condução por *polarons* para as

composições analisadas, devido à presença de uma deformação polarônica causada pela criação de íons Ti^{3+} que distorcem a rede com movimento de *polarons* ao longo das ligações $\text{Ti}^{4+}\text{-O-Ti}^{3+}$.

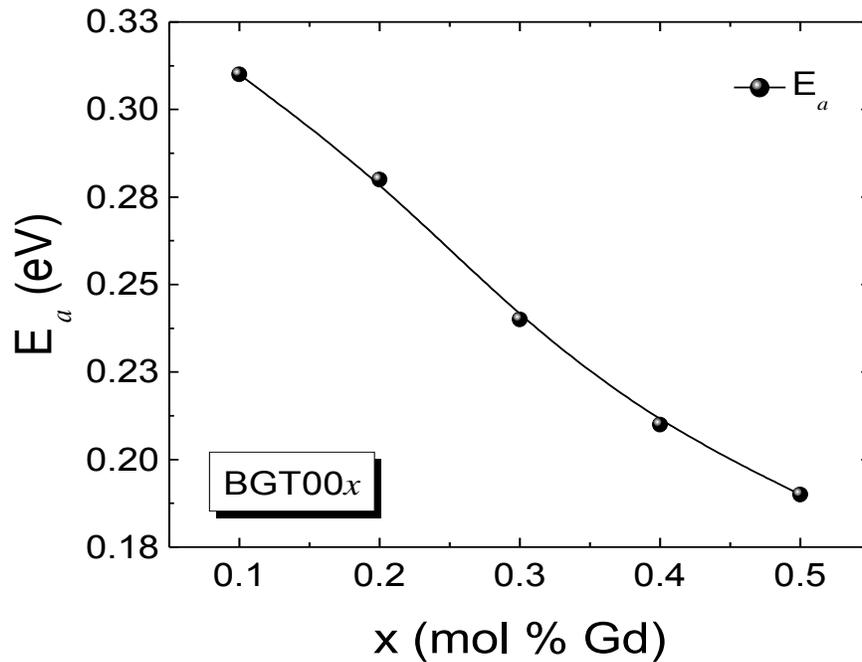


Figura 44. Dependência da energia de ativação (E_a) com a composição para as amostras de BGT00x.

A figura 44 mostra a dependência da energia de ativação com a concentração de gadolínio. Observa-se que a energia de ativação diminui como consequência do incremento da concentração do dopante, o que pode ser explicado pela descompensação da carga introduzida pelo íon doador. Ao aumentar o conteúdo do dopante, estamos introduzindo mais cargas positivas em excesso, o que leva a um aumento do mecanismo de condução favorecido pelo mecanismo de troca $\text{Ti}^{4+}\text{-Ti}^{3+}$, promovendo assim uma diminuição da energia de ativação do sistema. Desta forma, o aumento do conteúdo de gadolínio parece favorecer ao acoplamento elétron-fônon.

4.1.4 Propriedades elétricas e de condução

Na seção anterior, foram analisadas as propriedades dielétricas das composições estudadas e verificou-se que a resposta dielétrica é fortemente influenciada por mecanismos condutivos originados fundamentalmente pelo acoplamento elétron-fônon (criação e propagação de *polarons*), como consequência da descompensação das cargas elétricas. Do ponto de vista fundamental, este efeito de condução pode afetar as propriedades físicas, uma vez que a inclusão destes ‘defeitos’ quebra a interação de longo alcance, comprometendo as principais propriedades características destes sistemas, tais como a ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade. No entanto, do ponto de vista prático, a influência desta contribuição condutiva nas amostras pode trazer grandes benefícios, uma vez que o sistema se torna um ferroelétrico ‘semicondutor’ com possibilidade de aplicação prática para uso em componentes eletrônicos semicondutores (HUYBRECHTS, 1995). Destacam-se, por exemplo, os termistores, onde a dependência da resistividade (ou condutividade) com a temperatura desempenha um papel fundamental para o funcionamento de determinados dispositivos, dentre eles sensores de temperatura, fornos de micro-ondas, etc. (SABURI, 1963; HEYWANG, 1971). Neste contexto, deve-se dar uma especial atenção à investigação das propriedades condutivas nestes sistemas, com vistas à integração dos mesmos em dispositivos que envolvem a tecnologia de semicondutores (SABURI, 1963).

Desta forma, as propriedades elétricas das cerâmicas analisadas foram investigadas a partir da medida da resistência em resposta às variações térmicas externas. A resistividade foi, portanto, determinada considerando os fatores geométricos das amostras a partir da resistência do material, considerando a relação $\rho = \frac{RA}{h}$, onde R é a resistência e A e h representam a área das faces das amostras e a espessura, respectivamente. A figura 45 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para as composições de BGT00x em estudo.

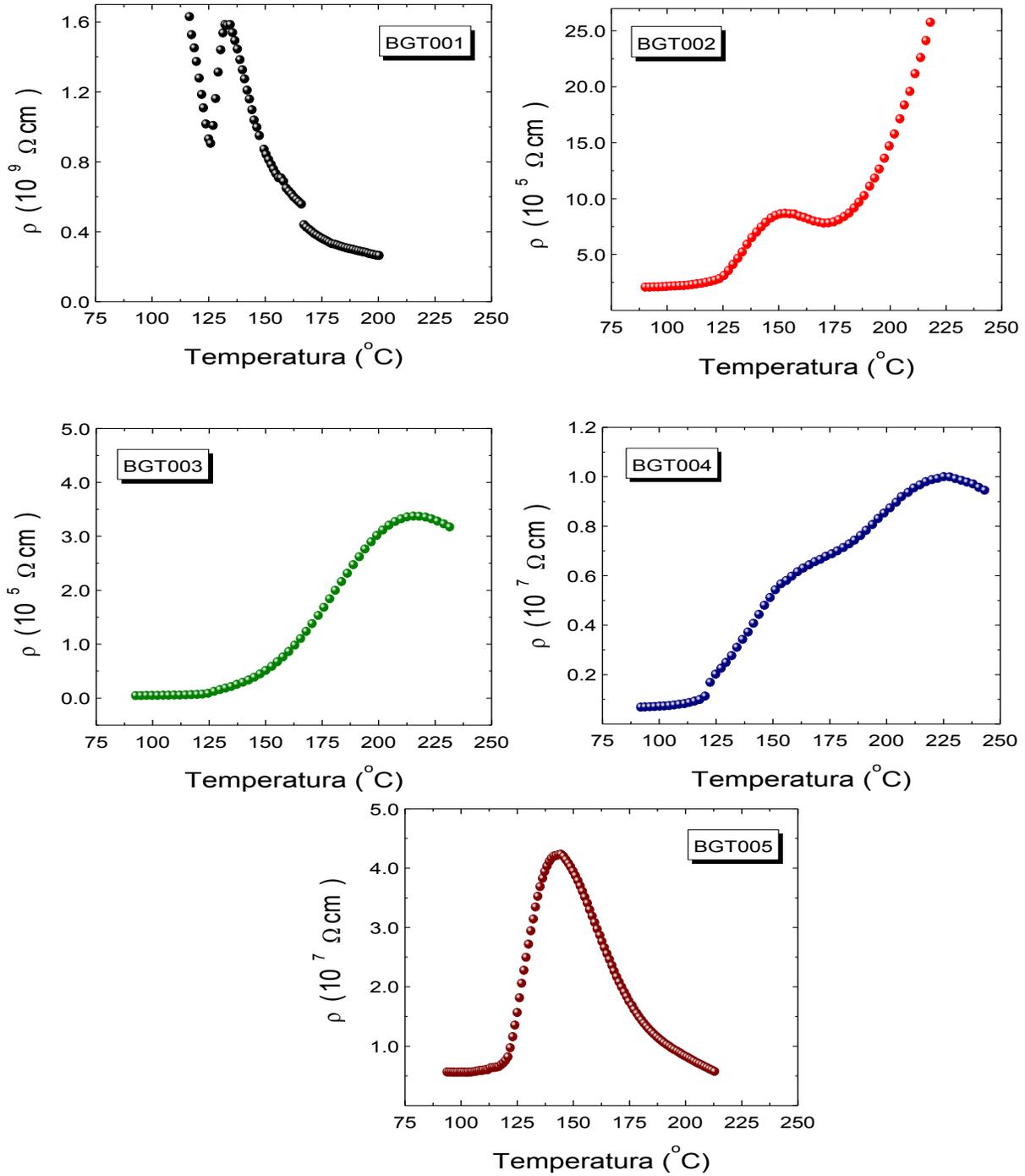


Figura 45. Dependência da resistividade com as temperaturas para as cerâmicas de BT modificadas com composições BGT001, BGT002, BGT003 BGT004 e BGT005.

Pode ser notado que, para temperaturas até aproximadamente 125 °C, os valores obtidos para a resistividade em todas as composições dopadas com gadolínio oscilam entre 10^5 – 10^8 $\Omega\cdot\text{cm}$, revelando um aumento da condutividade em relação ao sistema BaTiO₃ puro. Valores reportados na literatura da resistividade para o BaTiO₃ estão da ordem de 10^{10} – 10^{11} $\Omega\cdot\text{cm}$ (NOWOTNY, 1990), o que mostra as características semicondutoras das amostras analisadas.

Para todas as composições analisadas, além das propriedades semicondutoras, foi possível observar um aumento abrupto da resistividade em temperaturas próximas à temperatura de Curie, revelando um comportamento típico de PTCR para o sistema BaTiO₃ modificado com pequenas quantidades de gadolínio. Este comportamento é típico de ferroelétricos semicondutores que se tornam altamente condutivos para temperaturas abaixo de T_C , devido à carga superficial da polarização introduzida por defeitos (BRZOZOWSKI, 1999), apresentando uma anomalia na resistividade para temperaturas próximas à temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica. De acordo com a literatura, o efeito PTCR está associado com a quimi-absorção de oxigênio provenientes da atmosfera durante o processo de síntese do material (MIKI, 1998), sendo reportada uma dependência direta entre a intensidade do efeito PTCR e a presença de poros no material. Ou seja, materiais com baixa densidade (ou com presença dos poros) tem maior facilidade da absorção do oxigênio que se acumula em regiões do contorno de grão (KIM, 2003). Observa-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho, que foi justamente a composição BGT003 que revelou maior intensidade PTCR e ao mesmo tempo mostrou a menor densidade relativa com valor de 81.75 %, resultado este que está em correspondência com os trabalhos reportados na literatura.

A intensidade deste efeito anômalo pode ser medida pelo incremento da resistividade na região de interesse prático (SILVA, 2009) a partir da relação $\Delta\rho/\rho_0$, onde ρ_0 representa o valor da resistividade na temperatura crítica (T_C), na qual o salto da resistividade começa a acontecer, e o termo

$\Delta\rho$ representa a diferença entre a máxima ($\rho_{\text{máx}}$) e mínima (ρ_0) resistividade. Desta forma, a intensidade do efeito PTCR ($\Delta\rho/\rho_0$) é uma grandeza adimensional. Em termos de aplicação, a otimização do parâmetro $\Delta\rho/\rho_0$ é um passo de fundamental importância, pois o mesmo está associado com a sensibilidade de dispositivos comerciais projetados para fins práticos como, por exemplo, os termistores. Os resultados correspondentes à variação deste parâmetro ($\Delta\rho/\rho_0$) em função da concentração de gadolínio são ilustrados na figura 46.

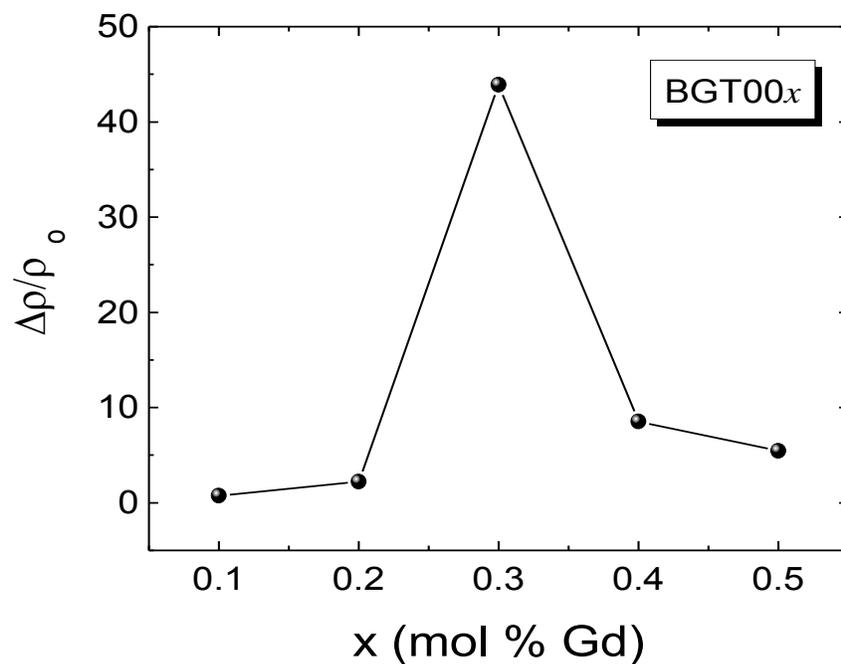


Figura 46. Variação da intensidade PTCR ($\Delta\rho/\rho_0$) com a concentração de gadolínio para as cerâmicas de BGT00x.

Pode ser notado da figura 46 que, com o aumento da concentração de gadolínio, a intensidade PTCR aumenta, apresentando um máximo na composição BGT003, e logo diminui para maiores concentrações de gadolínio. Conforme reportado na literatura, a intensidade PTCR está atrelada à porosidade do material, mostrando que cerâmicas de BaTiO_3 modificadas, com altos grau de

porosidade manifestam um aumento na intensidade do efeito PTCR (KIM, 2003). A presença dos poros facilita absorção do oxigênio da atmosfera entre as regiões do grão e contorno de grão. Um fato interessante é que a diminuição da intensidade PTCR para altas concentrações de gadolínio é um indicativo de que o material tende a perder as suas propriedades semicondutoras, condição necessária para o desenvolvimento das barreiras de potencial, e está em concordância com trabalhos reportados na literatura (SCHMELZ, 1969). A modo de exemplo, a figura 47 mostra a dependência da resistividade, à temperatura ambiente, com a concentração de gadolínio, mostrando um mínimo da resistividade para composição BGT003, ou seja, indicando condutividade tem seu valor máximo justamente para esta composição (ver figura 47 inserida), a partir da qual a resistividade aumenta ou seja diminuindo a condutividade.

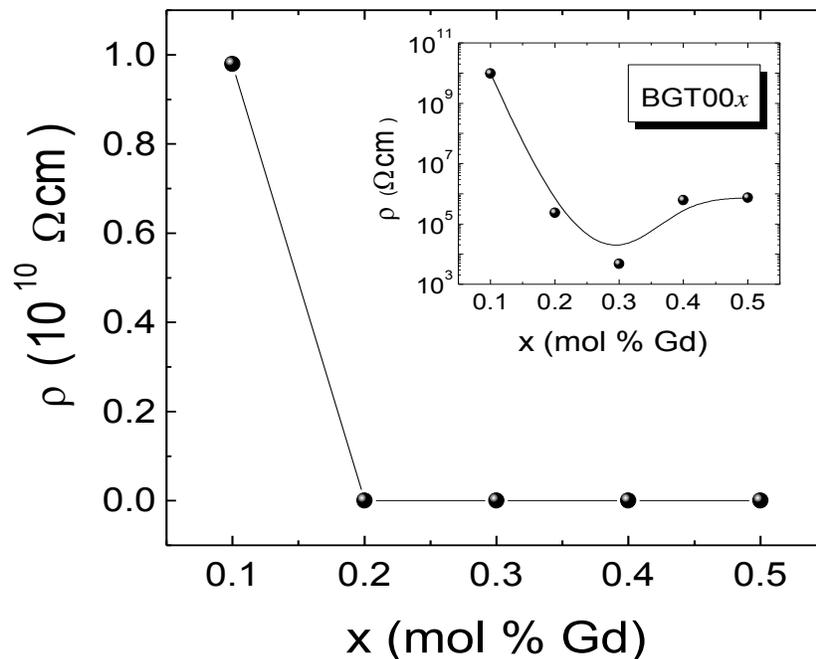


Figura 47. Dependência da resistividade (ρ) obtida à temperatura ambiente com a concentração de gadolínio, para as amostras de BGT00x.

Trabalhos reportados na literatura mostram um comportamento similar para o BaTiO_3 quando dopado com outros elementos, com um máximo valor de intensidade PTCR em torno 0.3–0.5 mol % de dopagem (HEYWANG, 1971; ULE, 2000; BUSCAGLIA, 2000), sendo esta condução predominantemente eletrônica. Acima dessas concentrações os defeitos químicos começam a aumentar (BEN, 2011). Este comportamento da diminuição da condutividade para maiores composições ($x > 0.3$ mol % de dopagem) tem sido explicado considerando mecanismos de compensação catiônica (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 (HWANG, 2001; LEWIS, 1986) e tendem a diminuir as propriedades semicondutoras (PETROVIĆ, 2013). É esse o motivo fundamental pelo qual deve-se dopar com concentrações muito baixas de íons de terras-raras para promover o caráter semicondutor das eletro-cerâmicas (CHIANG, 1990).

4.2 Substituição do sítio B – Sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

A partir desta seção serão abordadas as propriedades físicas do sistema BaTiO_3 , agora modificado no sítio B da estrutura com o íon nióbio (Nb^{5+}), para as mesmas concentrações do elemento dopante ($\text{BNT00}x$). No intuito de evitar repetições, em relação a alguns pontos em comum com os resultados obtidos para o sistema $\text{BGT00}x$, serão discutidos os aspectos mais relevantes. Neste sentido, será dado ênfase naqueles resultados que apresentam diferenças notáveis em relação às dopagens no sítio A.

4.2.1 Propriedades estruturais

A figura 48 apresenta os padrões de difração de raios-x obtidos para os pós-precursores das amostras de BNT00 x , obtidos a partir do método de Pechini. Estes pós representam os precursores para produção das amostras cerâmicas. Pode-se observar para todos os casos que os padrões apresentam uma fase amorfa, como era de se esperar para as amostras nesta etapa, uma vez que a fase cristalina desejada ainda não está formada nesta etapa. Diferentemente das amostras de BGT00 x , neste caso observam-se poucos picos característicos de cristalinidade, nas mesmas condições de preparação (350 °C / 4 h), o que mostra que aparentemente o tipo de íon usado como dopante, bem como o sítio hospedeiro, exercem uma forte influência na formação destes precursores.

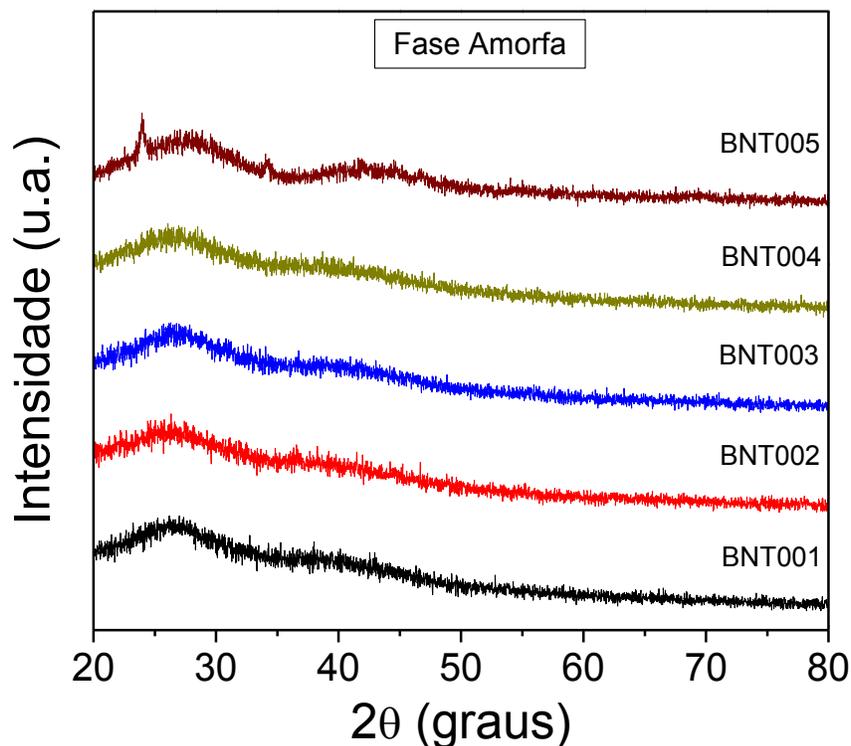


Figura 48. Padrão de difração de raios-x para as composições de BNT00 x em suas fases amorfas, obtidos à temperatura ambiente

Os resultados de DRX obtidos para as amostras calcinadas de BNT00x são apresentados na figura 49. Pode ser notado que já após o processo de calcinação, todas as amostras apresentam uma fase cristalina bem definida, que se corresponde com a fase esperada do BT com estrutura perovskita (ficha cristalográfica ICSD-67520). Este resultado mostra que, embora os pós-precursores não tenham mostrado indícios de cristalinidade, as condições usadas para a sua obtenção estavam próximas das ideais. Algumas reflexões adicionais foram observadas, no entanto, representadas pelo símbolo (*), e foram identificadas também como fase de BaCO₃ (ficha CAPES ICSD-15196) (VILLIERS, 1091; TOMASZEWSKI, 1992), Esta fase secundária tem sido frequentemente reportada na literatura (FANG, 2001; STOJANOVIĆ, 2004) na síntese do BaTiO₃ por diferentes métodos de obtenção e diferentes condições de calcinação, onde se destaca que o fato de ser uma característica comum nesta etapa do processo, devido às características do material e condições de preparação em temperaturas muito elevadas (LI, 2012; SABURI, 1963).

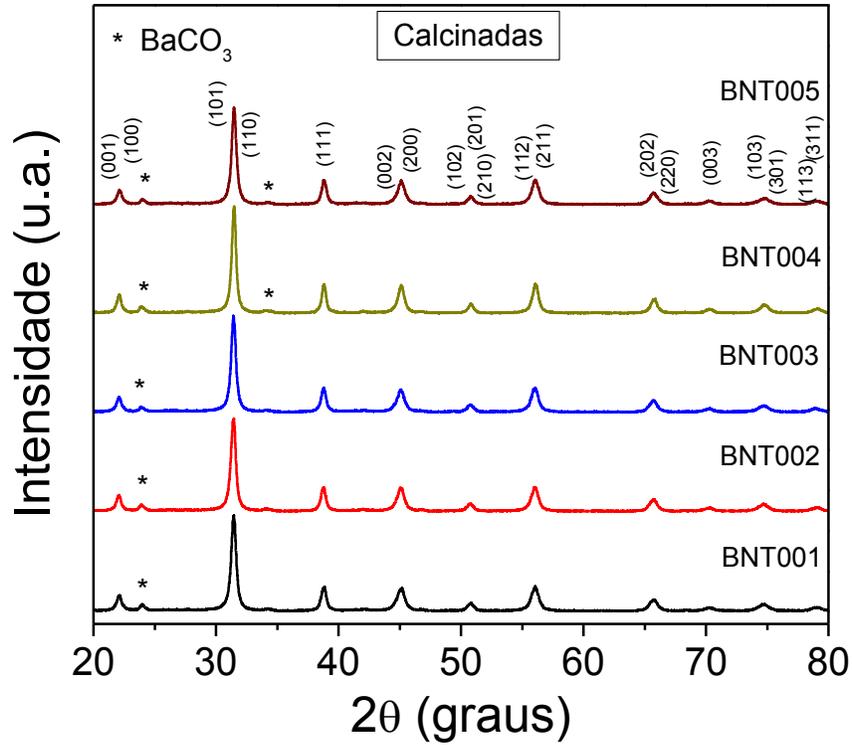


Figura 49. Padrões de difração de raios-x para as composições de BNT00x calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (*) foram identificados como fases de BaCO_3 .

A figura 50 mostra os resultados de DRX obtidos agora para as amostras de BNT00x sinterizadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 h. Os resultados revelam claramente a formação da fase ferroelétrica, praticamente pura, para todas as composições analisadas, sugerindo eliminação quase total da fase secundária de BaCO_3 .

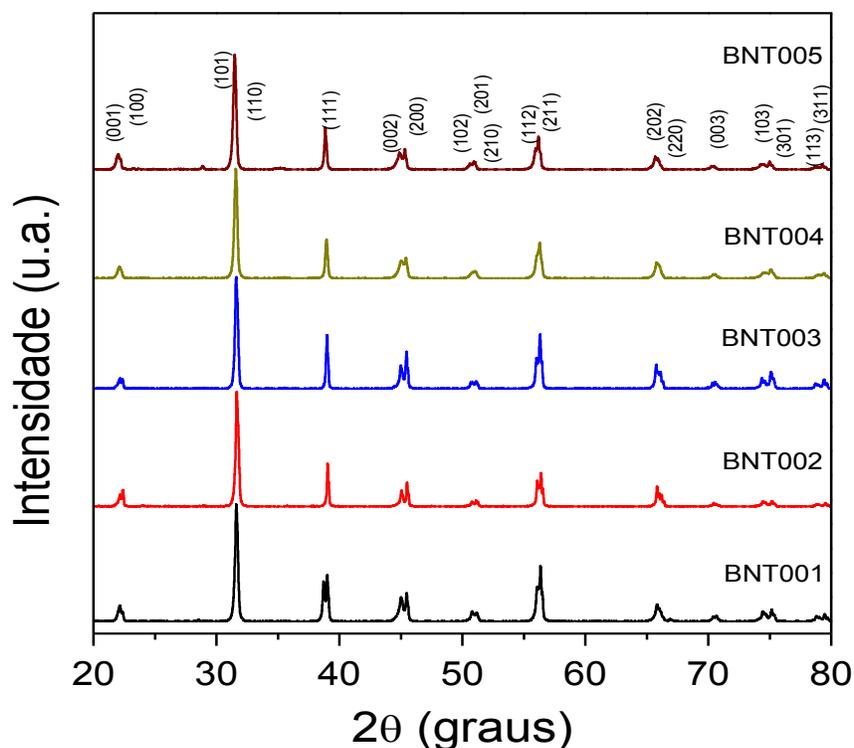


Figura 50. Padrões de difração de raios-x para as composições de BNT00x sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.

Através dos resultados mostrados na figura 50 pode se afirmar que a inclusão do nióbio na estrutura perovskita do BaTiO_3 não provocou mudanças estruturais significativas ‘aparentes’, quando comparado com o padrão teórico do BT (mostrado na figura 9), confirmando assim a solubilidade do Nb^{5+} na estrutura do BaTiO_3 para pequenas quantidades de dopante. Pode-se observar ainda um pequeno pico em torno da reflexão $2\theta=29.5^\circ$, que se manifestam principalmente para as composições BNT004 e BNT005 e foram identificadas como sendo uma fase minoritária de BaCO_3 (ISCD-15196), cuja contribuição é muito pequena (VILLIERS, 1091; TOMASZEWSKI, 1992).

Novamente, no intuito de melhor investigar as propriedades microestruturais, os padrões de difração das amostras de BNT00x foram analisados por refinamento usando o método de Rietveld, e cujos resultados serão abordados a seguir.

Refinamento estrutural (Análise de Reitveld)

A figura 51 mostra os resultados do refinamento estrutural dos padrões de difração experimentais. Os símbolos de cor vermelha representam os dados experimentais; a linha contínua de cor preta corresponde aos dados teóricos (calculados); a linha inferior de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e os teóricos, em quanto às barras verticais de cor azul, representam as reflexões de Bragg. Para todos os casos, os dados experimentais foram analogamente refinados considerando uma estrutura com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ (ficha cristalográfica ICSD-15453). Os resultados mostram um bom ajuste entre os dados experimentais e os teóricos. A tabela 7 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do refinamento: parâmetros de rede ($a=b$ e c) o volume da célula unitária (V), a tetragonalidade (c/a) e os valores do parâmetro χ^2 . Os valores obtidos para χ^2 estão novamente da ordem dos reportados na literatura para refinamentos de boa qualidade, mostrando que o refinamento foi bem-sucedido para todas as composições analisadas.

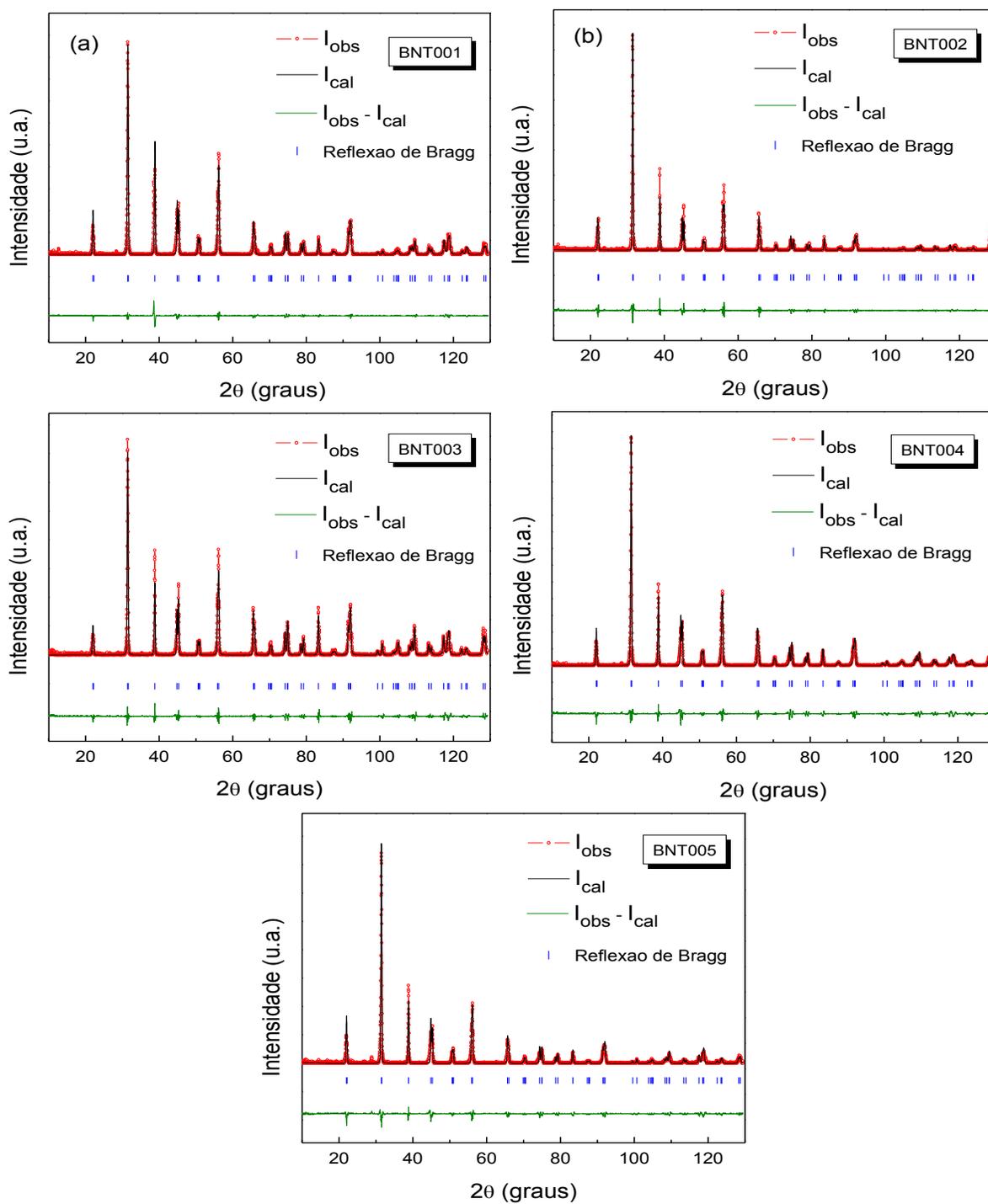


Figura 51. Refinamento de estrutural pelo método de Reitveld para as composições de BNT00x estudadas.

Tabela 7. Parâmetros obtidos do refinamento estrutural a partir das medidas de DRX para as amostras de BNT00x.

	BNT001	BNT002	BNT003	BNT004	BNT005
a (Å)	3.999(5)	3.999(3)	4.001(9)	3.998(3)	4.001(5)
c (Å)	4.037(0)	4.037(9)	4.040(1)	4.031(8)	4.035(0)
c/a	1.009(3)	1.009(6)	1.009(5)	1.008(3)	1.008(3)
V (Å ³)	64.57(8)	64.58(3)	64.70(3)	64.45(4)	64.60(8)
χ^2	17.4	11.1	14.3	12.1	13.1

Fonte: Elaboração do próprio autor

Pode-se observar, a partir dos dados reportados na tabela, que o volume da célula unitária aumentou com o aumento da concentração de nióbio, comportamento que pode ser explicado em função do raio iônico dos elementos envolvidos, conforme discutido na seção 4.1.1 (SHANNON, 1976). O íon de nióbio, dado seu tamanho relativamente pequeno, quando comparado com os íons de terras raras, por exemplo, tende a ocupar o sítio B da estrutura perovskita, substituindo o titânio, para estabelecer a estabilidade da estrutura cristalina (TSUR, 2001; BEN). Neste sentido, como o raio iônico do Nb⁵⁺ (0.64 Å) é maior que o raio iônico do Ti⁴⁺ (0.61 Å) é de se esperar que o volume da célula unitária aumente, em conformidade com os modelos teóricos reportados na literatura (DENTON, 1991). Observa-se, no entanto, o aumento do volume da célula unitária acontece somente até a composição BNT003, diminuindo para as composições de BNT004 e BNT005. Este comportamento anômalo pode ser explicado devido à presença de defeitos estruturais que começam a exercer uma maior influência para concentrações do dopante superiores a $x=0.003$ (MORRISON, 2001). Conforme reportado na literatura, que para dopagens do BaTiO₃ com nióbio a razão com uma razão de Ba/Ti aumenta (>1), o que tende a promover vacâncias de titânio (KOWALSKI, 2001) na estrutura, devido ao

excesso de cargas positivas introduzidas pelo íon Nb^{5+} . Estes defeitos tendem a destruir as ligações de Ti–O–Ti, tornando assim a tetragonalidade mais fraca e, conseqüentemente, provocando uma diminuição do volume da célula unitária (PETROVIĆ, 2013). Esta tendência de diminuição da tetragonalidade (c/a) pode ser observada na mesma tabela 6, mostrando uma variação de 1.009, para a composição BNT003, para 1.008, para a composição BNT004.

4.2.2 Propriedades microestruturais

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de BNT00x são mostradas na figura 52. Novamente, as imagens revelaram morfologia e tamanho de grãos homogêneos, com um certo grau de porosidade. Os valores obtidos para o tamanho médio de grão (ϕ), calculados também pelo método dos interceptos utilizando programa “*Image J*”, são apresentados na tabela 8. Novamente, para facilitar a análise, o tamanho de grão e a densidade obtida para cada composição foram plotados no mesmo gráfico, e mostrados na figura 53. Obtiveram-se valores de tamanho médio de grãos entre 1.48 μm e 5.22, observa-se um aumento do tamanho do grão com o aumento do conteúdo de nióbio até a composição BGT003, a partir da qual ϕ diminui.

A diminuição de ϕ para as maiores concentrações de nióbio está em correspondência com a literatura, onde se reporta que para altas concentrações de dopagem com íons de nióbio ocorre uma diminuição dramática no tamanho do grão, acompanhada de uma diminuição em suas propriedades semicondutoras (PAUNOVIC, 2004). Um fato importante a ser destacado é que a inibição do tamanho do grão coincide com a concentração a partir da qual pode se ter uma mudança no modo de compensação de cargas, de um mecanismo eletrônico para um mecanismo de vacâncias de titânio, em correspondência com os resultados revelados pela variação do volume a partir do refinamento de Rietveld. Desta forma, pode-se inferir que para composições a partir de BNT004 as vacâncias de titânio

são a responsáveis pela inibição do tamanho de grão, que conforme reportado na literatura tendem a aumentar a medida $Ba/Ti > 1$ vai aumentando (CHAN, 1986; KOWALSKI, 2001).

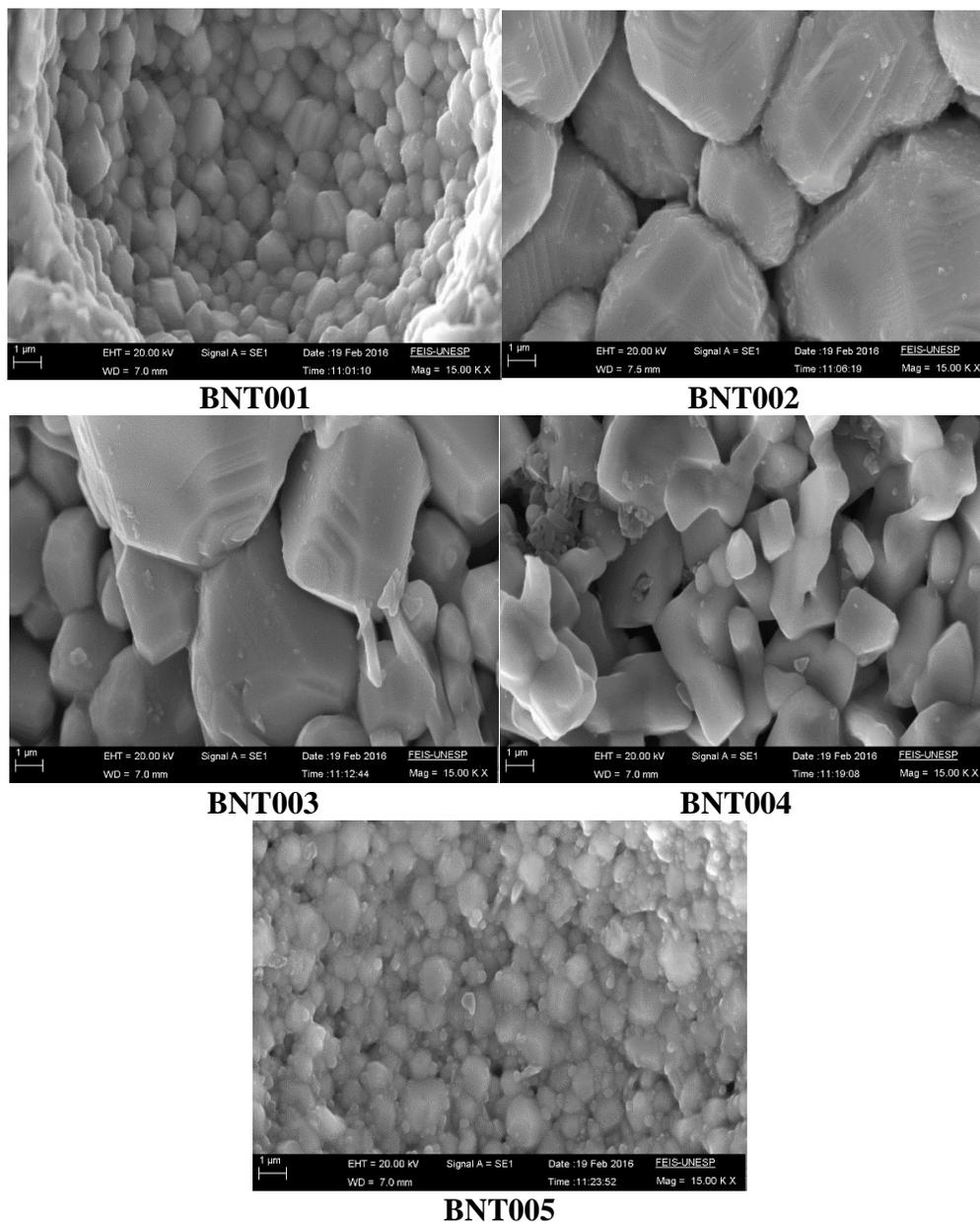


Figura 52. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as composições de BNT00x estudadas.

Tabela 8. Valores dos tamanhos médios dos grãos (ϕ), obtidos para as amostras de BNT00x estudadas.

Composição	ϕ (μm)
BNT001	1.48
BNT002	4.77
BNT003	5.22
BNT004	3.83
BNT005	1.50

Outra característica importante a destacar a partir das micrografias mostradas na figura 52 é o aumento da porosidade para as composições de BNT003 e BNT004, em correspondência com os valores de densidade obtidos para as mesmas composições, apresentando os valores mais baixos (83.87 % para composição BNT003 e 87.88 % para a BNT004). Já as composições BNT001, BNT002 e BNT005 apresentaram densidades relativas superiores a 90 % ficando pouco evidente a presença de poros para estes casos.

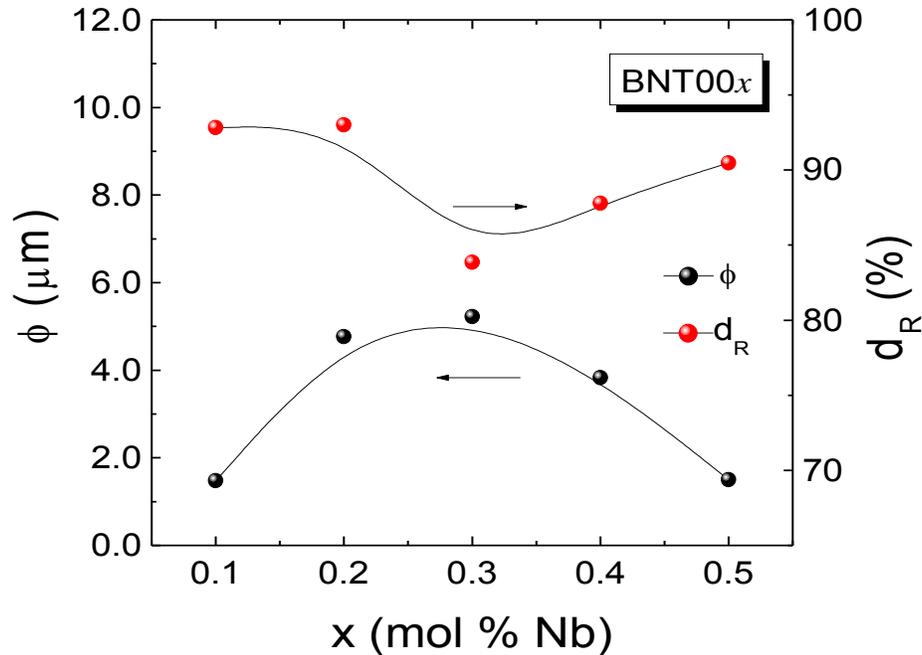


Figura 53. Comportamento da densidade relativa (d_R) e do tamanho do grão médio (ϕ) em função da concentração de dopante para as amostras de BNT00x.

É importante salientar que o aumento da densidade para as composições maior concentração de nióbio (BNT004 e BNT005), pode ser devido à presença de uma pequena quantidade de fase líquida, conforme pode ser confirmado na figura 52. No entanto, a presença desta fase líquida não contribui para o aumento do tamanho do grão, conforme observado para o sistema BGT00x, uma vez que, além da presença do mecanismo de vacâncias que tende a inibir o crescimento do grão, existe um fator importante relacionado ao fato de que a fase líquida pode não penetrar totalmente no contorno dos grãos, inibindo também o crescimento dos mesmos, conforme reportado por Yoon e colaboradores (YOON, 2003).

4.2.3 *Propriedades dielétricas*

4.2.3.1 Resposta dielétrica com temperatura

A figura 54 mostra a dependência de ϵ' e ϵ'' com a temperatura, para cinco valores de frequência analisada, para as amostras de BNT00x. Pode ser observado que todas as amostras também mostraram um pico de máxima permissividade dielétrica real, característico da transição de fases ferroelétrica–paraelétrica, em torno 130 °C, próxima aos valores reportados na literatura (KINOSHITA, 1976; PU, 2005). A temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica, cuja dependência com a concentração de nióbio é mostrada na figura 55, revelou um ligeiro aumento com a concentração de nióbio e diminuindo para altas concentrações. Este resultado pode ser associado à diminuição do volume da célula unitária, tornando o sistema mais centrossimétrico e, conseqüentemente, diminuindo a T_C .

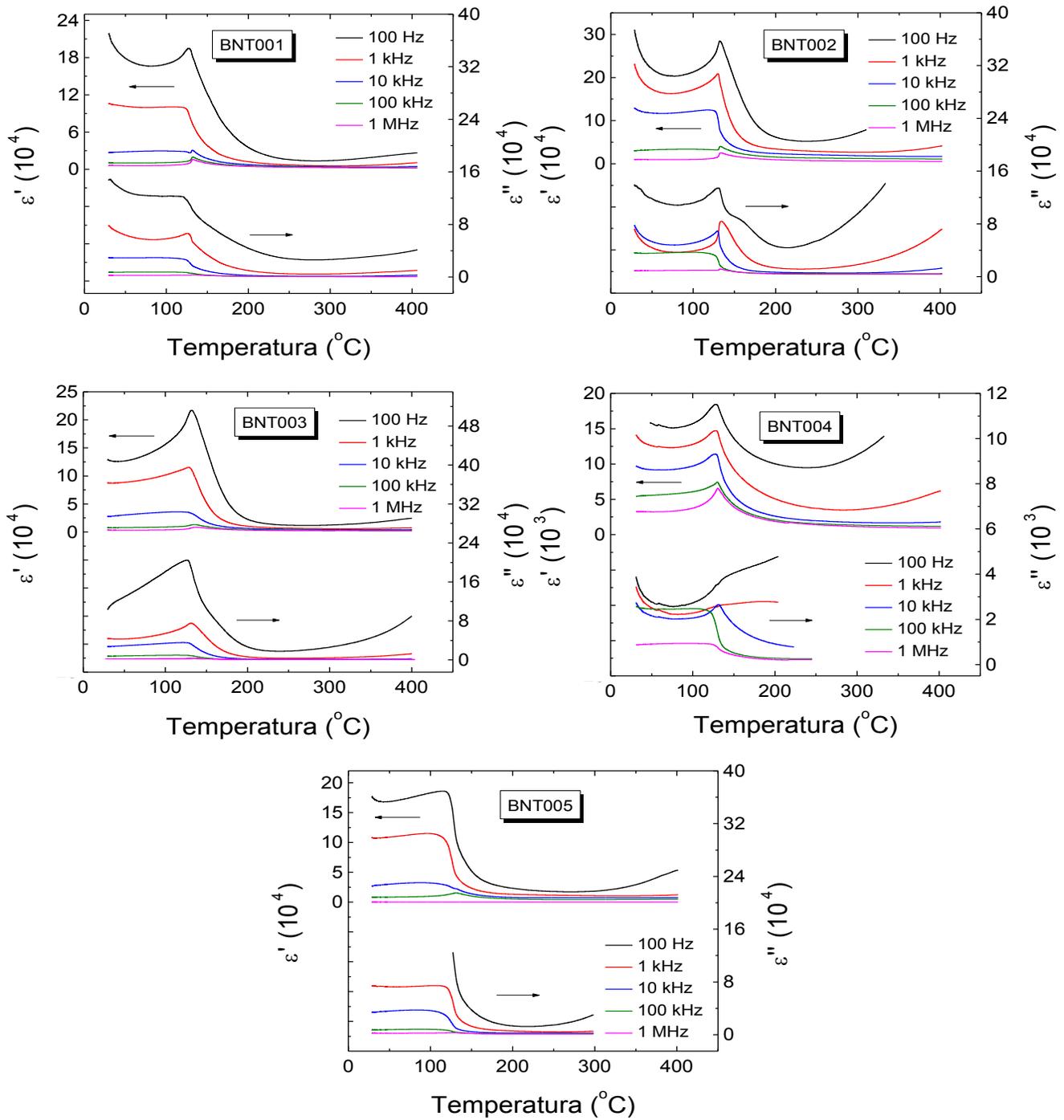


Figura 54. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para cinco frequências selecionadas, das amostras de BNT00x.

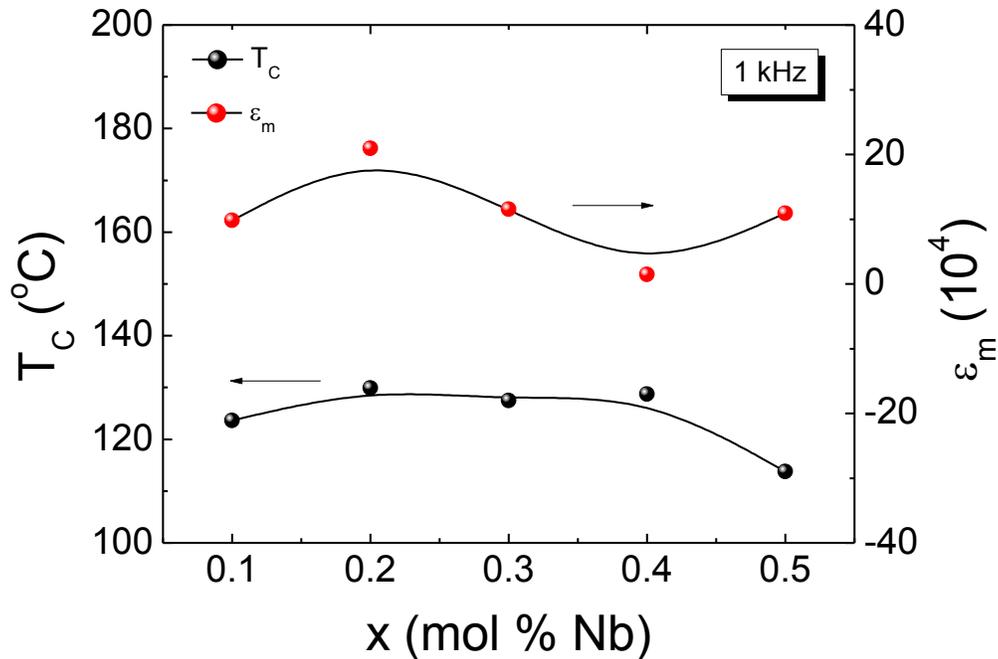


Figura 55. Dependência da temperatura de Curie (T_C) em função concentração de Nb⁵⁺.

No entanto, observam-se valores de permissividade dielétrica muito superiores aos obtidos para as amostras de BGT00 x , e aos reportados na literatura para o BT puro. Estes altos valores de permissividade dielétrica são característicos de sistemas com uma elevada componente condutiva, que contribui para mascarar a polarização dipolar do sistema ferroelétrico (LEYET, 2009). A presença destes mecanismos pode ser confirmada pela grande dispersão com a frequência, principalmente para temperaturas abaixo de T_C , que contribuem para um alargamento do pico em torno de T_C (MOULSON, 2003). Este comportamento condutivo se observa também de forma nítida nas curvas da componente imaginária com temperatura, que está diretamente relacionada com as perdas dielétricas do sistema, e pode estar associado à presença de defeitos introduzidos por cargas em excesso (ou defeito), conforme discutido na seção 4.1.3.1. No intuito de melhor entender a origem dos efeitos condutivos que afetaram a resposta dielétrica das amostras de BNT00 x estudadas, foi analisada a resposta dielétrica com a frequência do campo aplicado, cuja abordagem será apresentada na próxima seção.

4.2.3.2 Resposta dielétrica com frequência

A partir dos resultados obtidos para a permissividade dielétrica com temperatura e frequência mostrados na figura 54, foram plotados os gráficos de dispersão dielétrica com a frequência, para temperaturas fixas. As figuras 56 a 60 mostram a dependência da permissividade dielétrica real em função da frequência para as composições estudadas, para quatro valores de temperaturas selecionados abaixo da temperatura de transição de fases ferroelétrica–paraelétrica (T_C). Os dados experimentais obtidos para a resposta dielétrica foram ajustados usando a equação de Cole-Davidson (Eq. 41), em todo o intervalo de frequência analisado, revelando uma boa aproximação entre os dados experimentais e os teóricos.

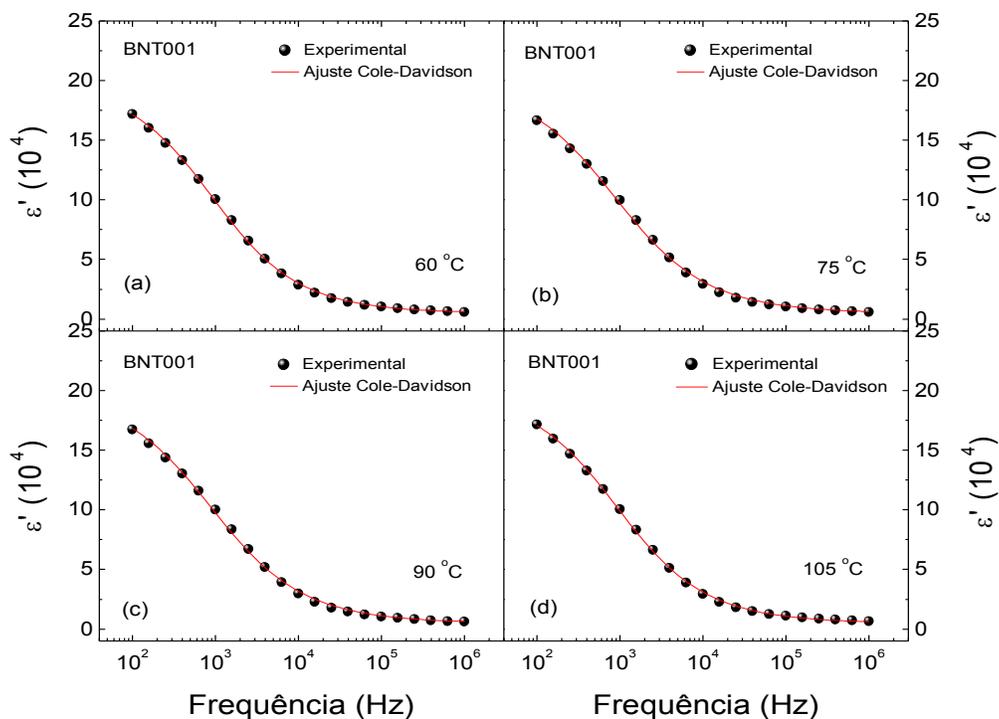


Figura 56. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT001.

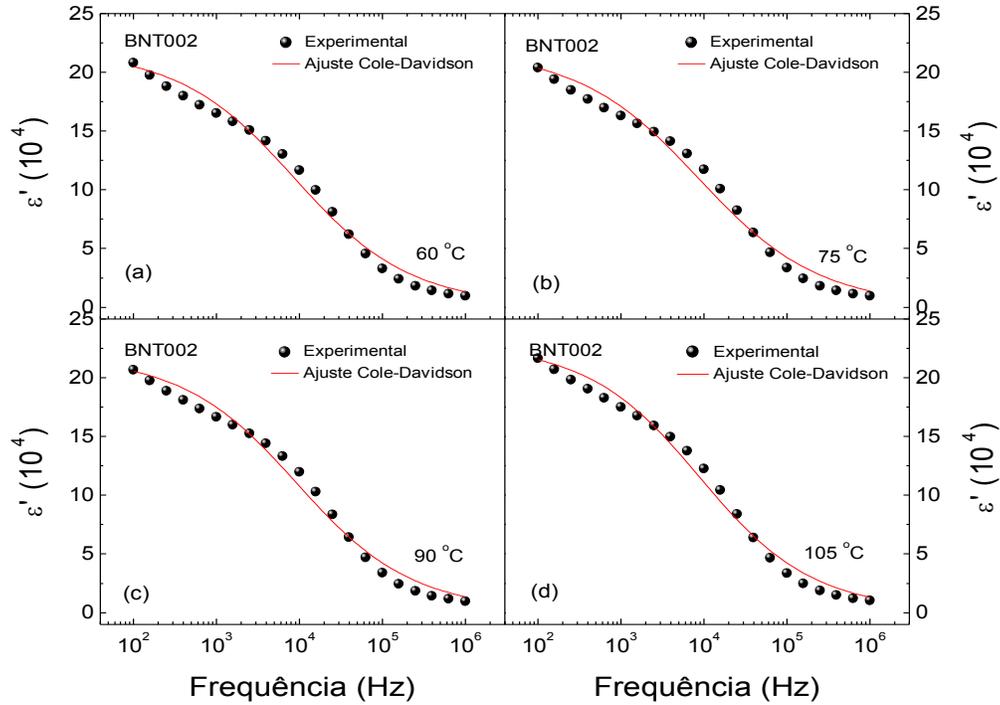


Figura 57. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT002.

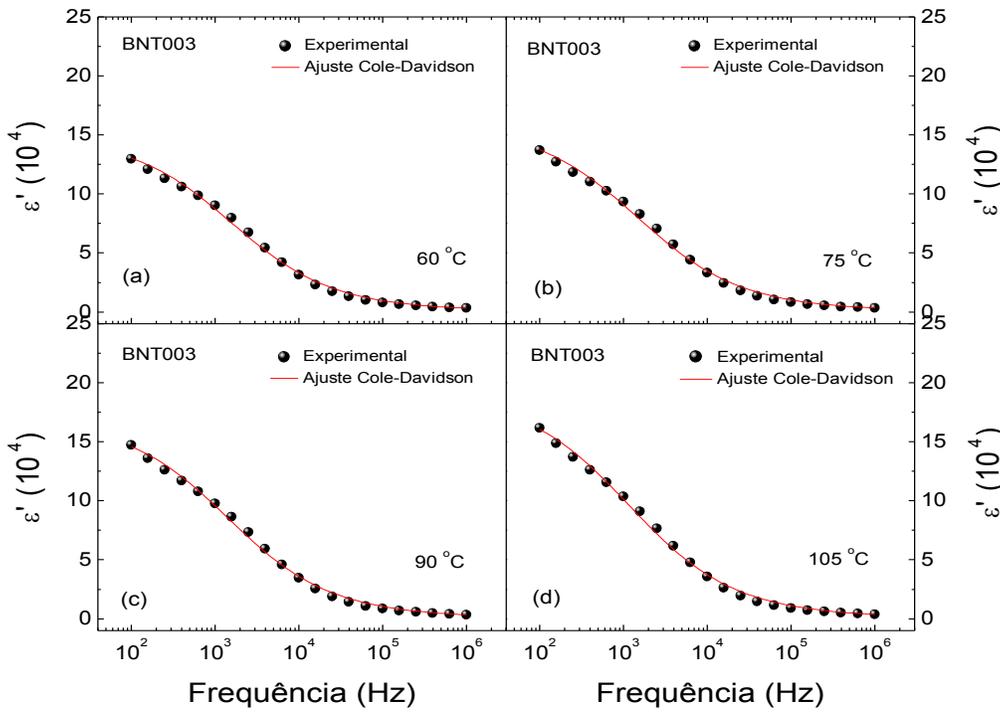


Figura 58. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT003.

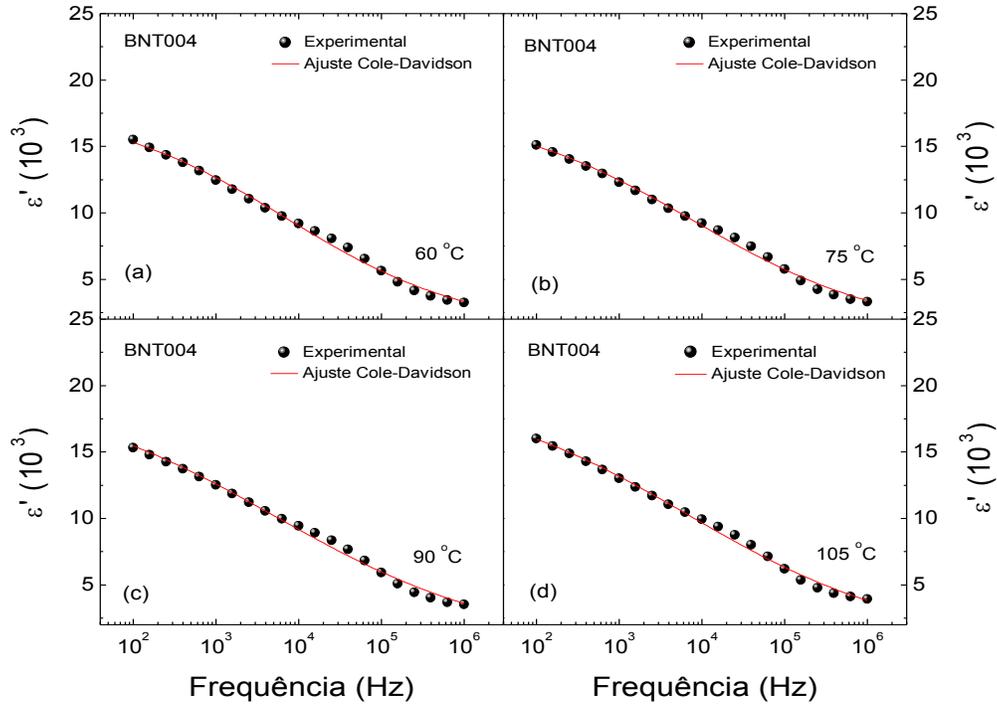


Figura 59. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT004.

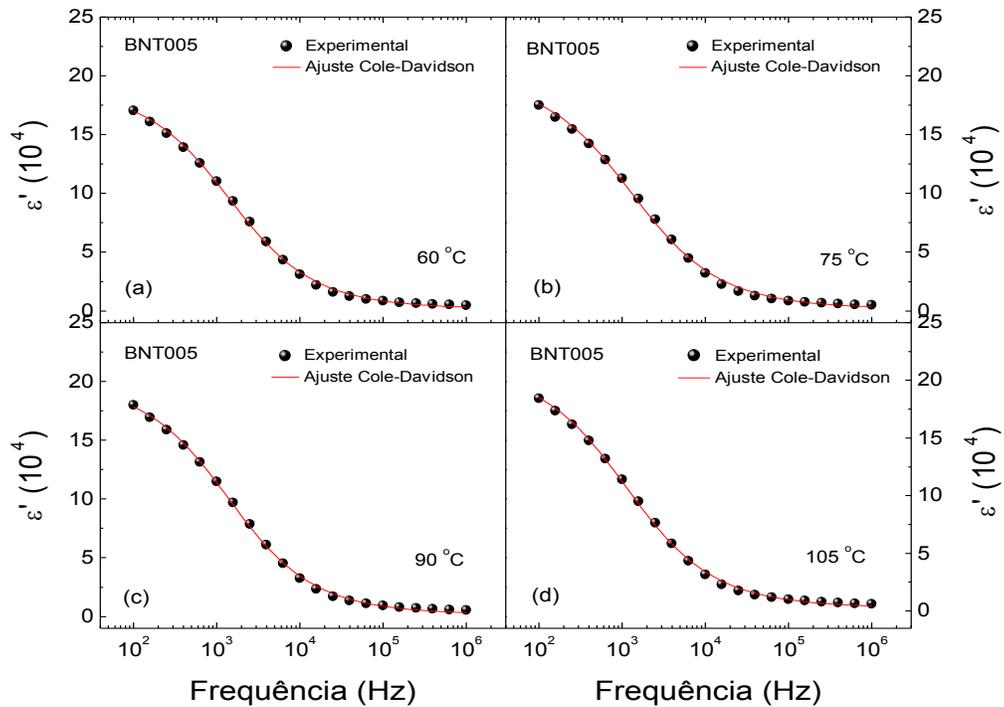


Figura 60. Dispersão com frequência da permissividade dielétrica para várias temperaturas do sistema BNT005.

A partir do ajuste dos dados das figuras 56 a 60 com a equação teórica, foram determinados os tempos de relaxação para cada temperatura, no intuito de analisar a origem do efeito condutivo. A figura 61 mostra a dependência do tempo de relaxação ($\ln\tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 56 a 60, para as composições de BNT001 a BNT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41). Os resultados obtidos foram ajustados novamente usando a equação de Arrhenius (Eq. 36). A partir deste ajuste, foram determinadas as energias de ativação do processo de condução envolvido para cada composição, cujos valores são mostrados nas figuras (a) a (e), para as composições BNT001 a BNT005, respectivamente.

A figura 62 mostra a dependência da energia de ativação em função da concentração de Nb. Os valores obtidos para E_a encontram-se na faixa de 0.05–0.07 eV, muito inferiores aos obtidos para o sistema BGT00 x , que foram da ordem de 0.19–0.31 eV. Diferentemente do mecanismo de condução obtido para a dispersão dielétrica do sistema BGT00 x , as composições de BNT00 x revelaram valores de energia de ativação relacionados com mecanismos de movimento (*hopping*) de portadores de cargas (tipo n), que podem estar associados principalmente com os processos de redução do íon titânio (Ti^{4+} – Ti^{3+}). Este mecanismo se manifesta no intuito de atingir a neutralidade da carga, devido ao excesso de cargas positivas introduzidos pela substituição do íon Ti^{4+} pelo íon Nb^{5+} . Desta forma, os valores inferiores obtidos para o sistema BT quando dopados no sítio B da estrutura perovskita, em relação à substituição no sítio A, é um indicativo de uma diminuição do acoplamento da interação elétron-fônon originários dos *polarons*. Um comportamento similar foi reportado por Liu e colaboradores (LIU, 2005) para filmes finos de BaTiO_3 modificado com nióbio, para concentrações superiores a $x = 0.01$.

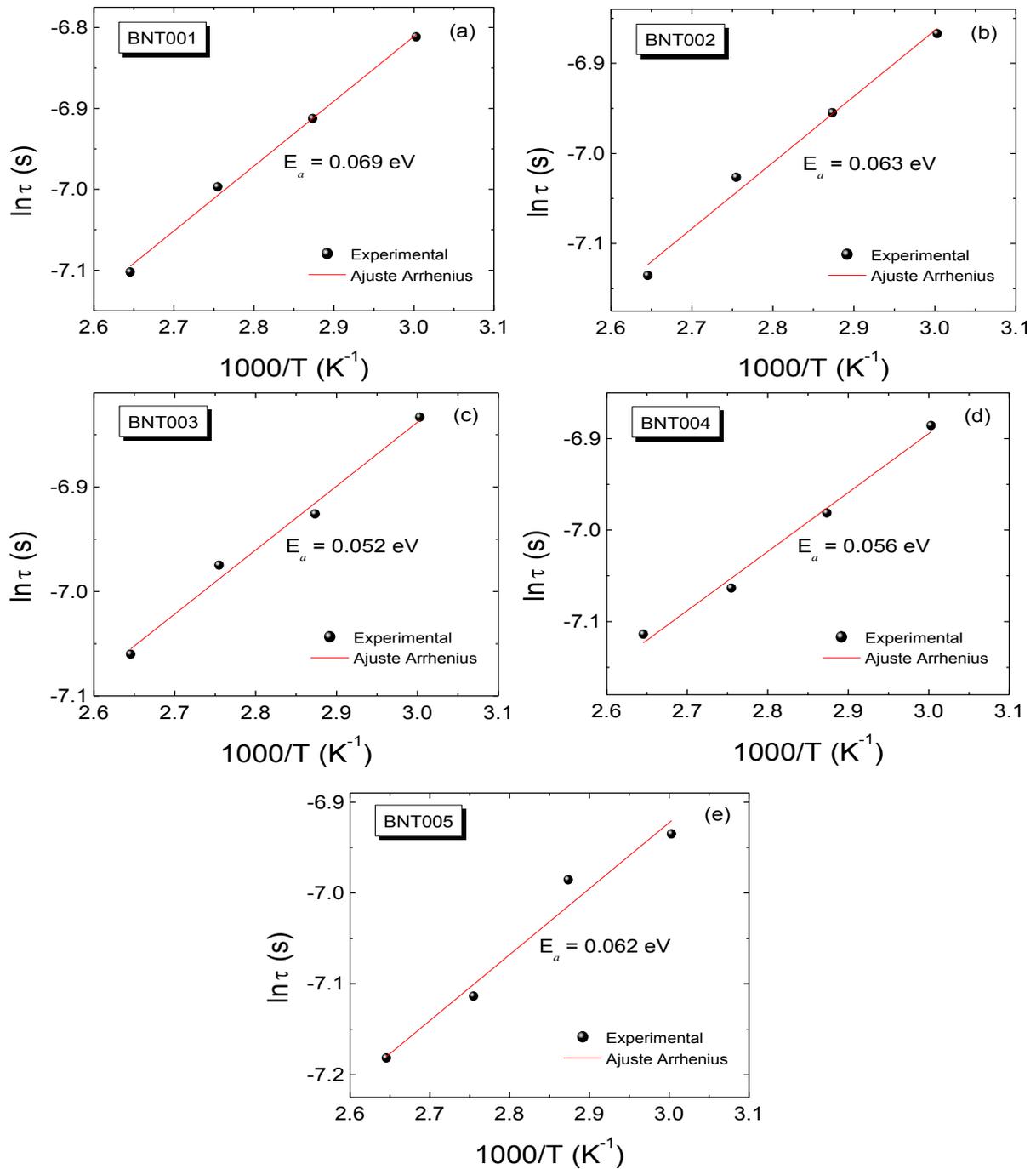


Figura 61. Dependência do tempo de relaxação ($\ln \tau$) com o inverso da temperatura, obtida a partir do ajuste dos dados experimentais das figuras 56 a 60, para as composições de BNT001 a BNT005, respectivamente, com a equação de Cole-Davidson (Eq. 41).

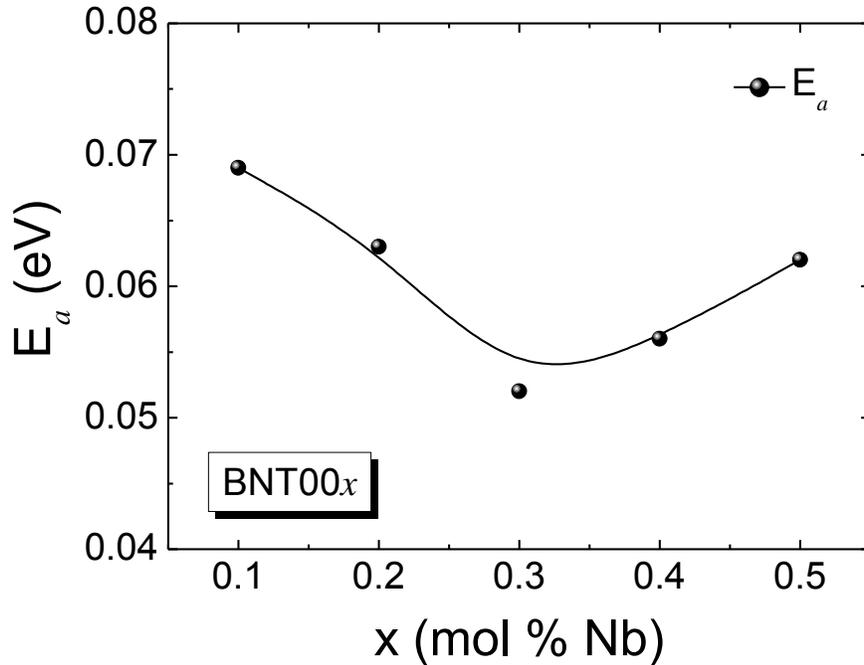


Figura 62. Dependência da energia de ativação (E_a) com a composição para as amostras de BNT00x.

Por outro lado, observa-se na figura 62 uma anomalia na tendência de variação de E_a com o incremento da concentração de Nb^{5+} , mostrando um mínimo para a composição BNT003. Este comportamento pode estar associado com a inclusão de defeitos químicos na estrutura cristalina que se tornam mais relevantes para altas concentrações do dopante (MORRISON, 2001). É conhecido na literatura (KOWALSKI, 2001) que para altas concentrações de íons doadores usados como modificadores no sistema BaTiO_3 , que tendem a ocupar o sítio B do íon titânio, são criadas vacâncias de titânio, no intuito de atingir a neutralidade da carga. Destacamos que neste caso, o nióbio possui valência 5+ e está sendo acrescentado no sítio B, substituindo o íon titânio com valência 4+. Este mecanismo de vacâncias, observado comumente para razão $\text{Ba/Ti} > 1$, pode influenciar diretamente a dinâmica de movimento (*hopping*) de portadores de carga, bem como a criação e propagação de *polarons* ao longo da rede cristalina. Desta forma, a anomalia observada na energia de ativação para a

composição BNT003 pode ser o resultado da influência da criação de vacâncias de titânio na condução por *hopping* dos portadores de carga, promovendo assim uma diminuição da condução por *hopping* e, conseqüentemente, um aumento da energia de ativação. Para baixas concentrações do dopante (BNT001, BNT002 e BNT003) a condução por *hopping* dos portadores de carga é relevante uma vez que a neutralidade da carga se dá pelo mecanismo de redução $Ti^{4+}-Ti^{3+}$, cujos elétrons interagem menos com a rede cristalina e podem se movimentar mais facilmente. Por outro lado, para altas concentrações do dopante (BNT004 e BNT005) observa-se que a condução é afetada pela criação de vacâncias de íons de titânio, que contribui para obstruir a ligação da cadeia $Ti^{4+}-O-Ti^{3+}$.

Observa-se, por fim, uma concordância entre os resultados obtidos da análise do mecanismo de condução e as propriedades estruturais obtidas pelo método de Rietveld, onde foi proposto que a diminuição do volume da célula unitária para composições a partir de BNT004 é uma consequência da influência de criação de vacâncias de titânio que tendem a destruir as ligações Ti-O-Ti, tornando assim a tetragonalidade mais fraca, e inibindo a expansão da rede cristalina para razões $Ba/Ti > 1$. Este resultado confirma, portanto, que a resposta dielétrica para o sistema BNT00x pode estar afetada por mecanismos associados com movimentos de portadores de cargas e vacâncias de titânio, no intuito de se obter a neutralidade da carga. É importante salientar que, embora este mecanismo de criação de vacâncias de titânio, cuja energia de ativação tem sido reportada em torno de 1.98 eV (GUERRA, 2014), não tenha sido detectado pelo método utilizado, não implica que ele não esteja presente. Neste sentido, para poder identificar este mecanismo é necessário realizar um estudo mais detalhado dos mecanismos de condução envolvidos considerando, por exemplo, o modelo teórico proposto por Jonscher (JONSCHER, 1996; JONSCHER, 1999), que considera a Lei de Relaxação Universal (LRU) para investigar efeitos condutivos em materiais sólidos. Esta análise será abordada em trabalhos futuros.

2.1.1 Propriedades elétricas e de condução

Novamente, as propriedades elétricas das cerâmicas analisadas foram investigadas a partir da medida da resistividade elétrica, cuja dependência com a temperatura é mostrada na figura 63.

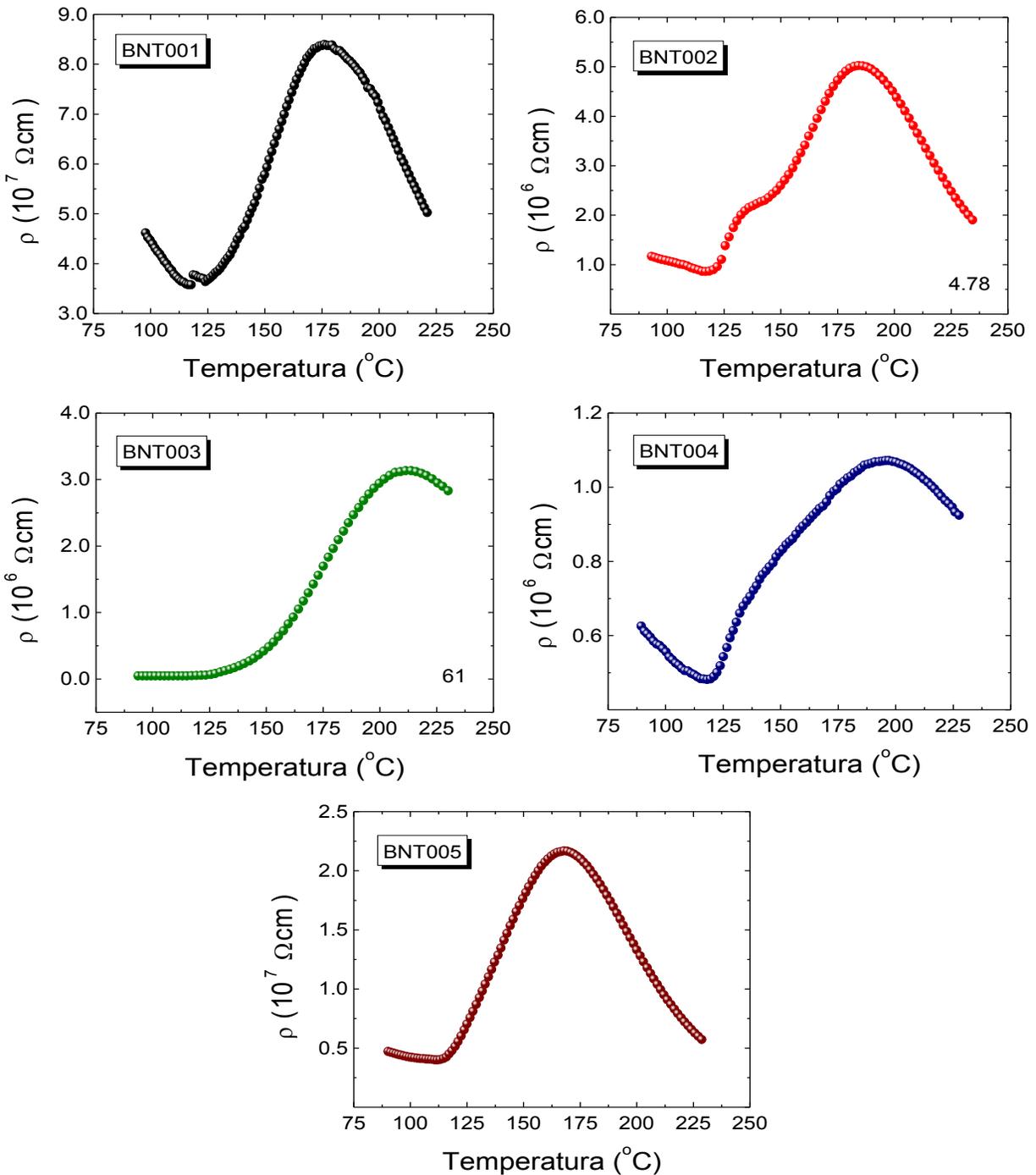


Figura 63. Dependência da resistividade com a temperatura para as cerâmicas de BNT00x estudadas.

Pode ser notado que na temperatura ambiente os valores obtidos para a resistividade em todas as composições dopadas com nióbio estão na ordem $10^7-10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, muito inferiores às obtidas para as amostras de BGT00x, revelando um aumento da condutividade em relação ao sistema BaTiO_3 puro, e quando modificado com íons doadores no sítio A. Este resultado revela um comportamento semicondutor muito mais proeminente para as composições de BaTiO_3 dopadas com Nb^{5+} .

Para todas as composições analisadas, além das propriedades semicondutoras, foi possível observar um aumento abrupto da resistividade em torno temperatura de Curie, característico do efeito PTCR, conforme discutido na seção 4.1.4. Este resultado é de extrema relevância pois observa-se na literatura que não tem sido reportado efeito PTCR para cerâmicas de BT modificadas com nióbio. Embora muitos autores tenham tentado promover este efeito de PTCR, tudo parece indicar que as condições de síntese das amostras é de fundamental importância, quando modificado o sistema BT com íons doadores no sítio B, mostrando a necessidade de otimizar os parâmetros de síntese para concentrações muito baixas. A maioria dos trabalhos reportados, revelam cerâmicas de BT modificadas com nióbio com propriedades puramente ferroelétrica ou com características semicondutoras, porém sem efeito PTCR (GILLOT, 1992; LIU, 2005; BARRIENTOS, 2016; AHMED, 2017).

Como citado anteriormente, intensidade do efeito PTCR pode ser medido pelo incremento da resistividade na região de interesse prático ($\Delta\rho/\rho_0$). Os resultados correspondentes à variação deste parâmetro em função da concentração de nióbio são ilustrados na figura 64.

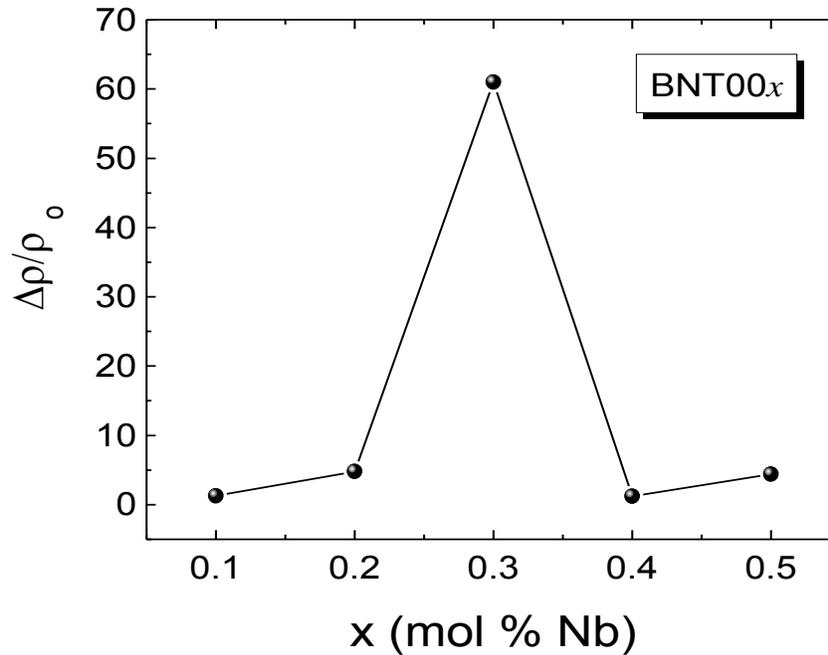


Figura 64. Variação da intensidade PTCR ($\Delta\rho/\rho_0$) com a concentração de gadolínio para as cerâmicas de BNT00x.

Pode se observar na figura 64 que ao aumentar a concentração de nióbio a intensidade PTCR aumenta, apresentando um máximo na composição BNT003, e logo diminui para maiores concentrações. Conforme discutido anteriormente, o nível de porosidade pode facilitar a intensificação do efeito PTCR (SIM, 2003), e este resultado está, portanto, em concordância com os resultados de densidade mostrados na figura 53, que revela justamente a composição BNT003 que apresentou o menor valor de densidade relativa sendo, conseqüentemente, a de maior porosidade. Por outro lado, a diminuição da intensidade PTCR para maiores concentrações é um indicativo de que o material tende a perder as suas propriedades semicondutoras para as mais altas concentrações do dopante, conforme reportado na literatura para outros sistemas com características PTCR (SCHMELZ, 1969; ULE, 2000). A modo de exemplo, a figura 65 mostra a dependência da resistividade, à temperatura ambiente, com a

concentração de nióbio, mostrando que a condutividade tem seu valor máximo justamente para a composição BNT003, a partir da qual diminui.

Conforme discutido anteriormente, a literatura reporta um comportamento similar para o BaTiO_3 quando dopado com outros elementos, com um máximo valor de intensidade PTCR em torno 0.3–0.5 mol % de dopagem (HEYWANG, 1971; ULE, 2000; BUSCAGLIA, 2000), sendo esta condução predominantemente eletrônica. Acima dessas concentrações os defeitos químicos começam a prevalecer (BEN, 2011), de modo que para altas concentrações os mecanismos de compensação catiônica por criação de vacâncias têm seus efeitos mais acentuados, diminuindo a mobilidade de portadores de cargas e, conseqüentemente, a condução eletrônica.

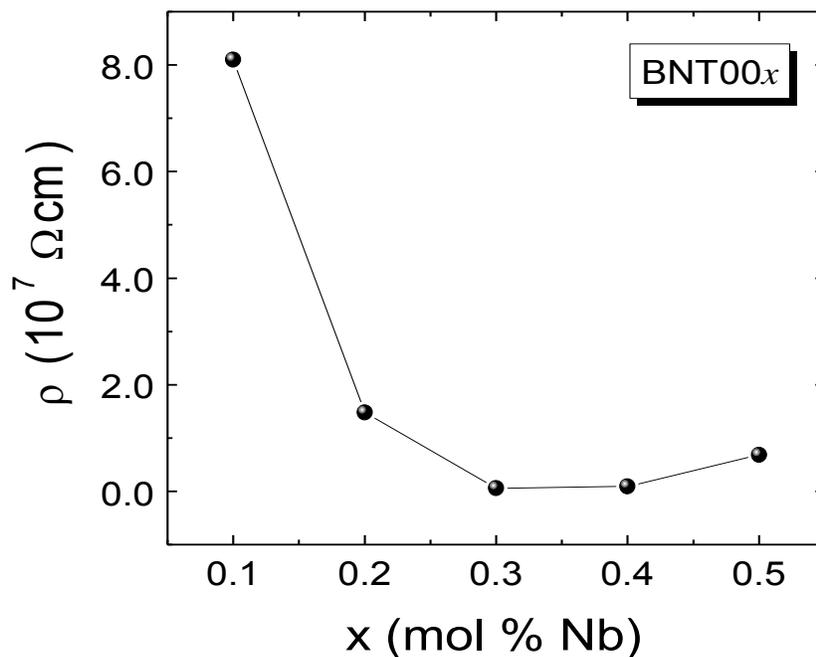


Figura 65. Dependência da resistividade (ρ) obtida à temperatura ambiente com a concentração de gadolínio, para as amostras de BNT00x.

Um resultado importante que deve ser ressaltado são os altos valores de intensidade PTCR obtidos para a amostra com composição de BNT003, sendo muito superior aos reportados na literatura para o sistema BaTiO₃ dopado, tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura perovskita. Este resultado poderia estar associado com o mecanismo de condução que prevalece neste sistema, e revelado pelos ajustes das medidas dielétricas com o modelo teórico de Cole-Davidson, relacionados com o movimento (*hopping*) dos portadores de carga, com mobilidade maior para gerar maior contribuição para a condutividade. No entanto, como mencionado anteriormente, um estudo mais detalhado será realizado posteriormente envolvendo o uso a Lei de Relaxação Universal (LRU) proposta por Jonscher (JONSCHER, 1996; JONSCHER, 1999), que considera os efeitos da condutividade com suas duas contribuições DC e AC.

5. CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho foi desenvolver cerâmicas ferroelétricas com aplicações práticas devido às características apresentadas em suas propriedades físicas em particular suas propriedades condutivas. As amostras de titanato de bário modificadas com gadolínio e nióbio 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. Para o estudo das propriedades elétricas foram realizadas medidas dielétricas, e de resistência em função da temperatura. Todas as técnicas utilizadas confirmaram a eficiência do método de preparação e os objetivos pretendidos. As conclusões dos resultados mais importantes estão inferidas a seguir:

- Os resultados oriundos da técnica de DRX confirmaram a fase ferroelétrica desejada para todas as amostras estudadas, com a presença de fases secundárias de BaCO_3 para as amostras calcinadas, que foram quase totalmente eliminadas após o processo de sinterização.
- Os resultados obtidos do refinamento Reitveld indicaram uma diminuição do volume da célula unitária para as amostras de BGT00x . Tal diminuição está associada à diferença entre os raios iônicos do íon usado como dopante e hospedeiro, promovendo a variação esperada do volume. No entanto, para as amostras de BNT00x o volume aumentou até a composição BNT003 , cuja variação também se associa à diferença entre os raios iônicos dos íons envolvidos, e logo aumenta para maiores concentrações de nióbio (acima da composição BNT004). Este aumento deve-se à presença e aumento das vacâncias de titânio, possivelmente introduzidas pela diferença da valência entre o Nb^{5+} (íon doador) e o Ti^{4+} (íon hospedeiro), no intuito de manter a neutralidade da carga da célula unitária.

- As características microestruturais, obtidas por MEV, revelaram uma diminuição do tamanho médio de grão para as amostras de BGT00x, com o aumento do conteúdo de gadolínio, sendo este efeito associado ao efeito de “*pinning*” (típico das terras raras) devido à criação de fases minoritárias dificilmente detectáveis pelo DRX para baixas concentrações do dopante. Pode se observar, no entanto, que uma porção minoritária de fase de pirocloro ($Gd_2Ti_2O_7$) foi detectada para as maiores concentrações de gadolínio, confirmando assim o resultado esperado. O aumento do tamanho do grão para concentrações acima de 0.003 é atribuída à presença de fase líquida acumulada no contorno dos grãos, conforme revelado pelas imagens de MEV. Por outro lado, as amostras de BNT00x mostraram um aumento do tamanho de grão até a composição BNT00x, a partir da qual diminui. Esta diminuição pode ser atribuída à presença dos defeitos introduzidos por possíveis vacâncias de titânio, induzidas para compensar a diferença de cargas, resultado este que está em consonâncias com a variação do volume da célula unitária.
- No que diz respeito às propriedades dielétricas foram verificados altos valores de permissividades dielétricas, tanto para o sistema $BaTiO_3$ modificado com gadolínio quanto para o modificado com nióbio. Estes altos valores de permissividade, quando comparados com o sistema BT reportado na literatura, são associados à presença de mecanismos condutivos que afetam a polarização do material e podem ser confirmados pela forte dispersão da permissividade dielétrica com frequência em todo o intervalo de temperaturas analisadas. Foram detectados, no entanto, dois tipos de mecanismos de condução como agentes atuantes para o aumento da condutividade. Os ajustes dos resultados experimentais da dispersão dielétrica com a função de relaxação de Cole-Davidson revelaram um mecanismo de condução por *polarons*, para o sistema BGT00x, com energias de ativação em torno de 0.19–0.31 eV, enquanto as amostras de BNT00x revelaram energias de ativação em torno de 0.05–0.07 eV, muito inferiores aos obtidos para o sistema BGT00x, valores estes que estão relacionados com mecanismos de movimento (*hopping*) de

portadores de cargas (tipo n), que podem estar associados principalmente com os processos de redução do íon titânio ($\text{Ti}^{4+}-\text{Ti}^{3+}$). Este mecanismo se manifesta no intuito de atingir a neutralidade da carga, devido ao excesso de cargas positivas introduzidos pela substituição do íon Ti^{4+} pelo íon Nb^{5+} .

- Por outro lado, ambos os sistemas mostraram uma forte dependência da resistividade elétrica com anomalias para temperaturas próximas à T_C , característica do efeito PTCR. Em termos de aplicação este resultado é extremamente relevante, pois mostra as potencialidades do sistema BT como hospedeiro em ambos os sítios cristalográficos (A e B) para aplicações práticas. No entanto, os resultados revelaram valores superiores de intensidade PTCR para ao sistema BNT00x , sendo estes ainda muito superiores aos reportados na literatura para o sistema BaTiO_3 modificado, tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura perovskita. Concluiu-se que este resultado poderia estar associado com o mecanismo de condução que prevalece neste sistema, com energias de ativação muito inferiores às obtidas para o sistema BGT00x , relacionados com o movimento (*hopping*) dos portadores de carga, com mobilidade maior para gerar maior contribuição para a condutividade.
- Por fim, este trabalho de tese de doutorado traz como resultado fundamental, e talvez o mais importante, o fato de ter conseguido obter amostras de BT dopadas com nióbio, substituindo titânio no sítio B da estrutura perovskita, mostrando satisfatoriamente o efeito PTCR e com intensidade ainda maior às reportadas para sistemas típicos usados para dispositivos semicondutores. Este resultado não tem sido reportado na literatura atual e vislumbra o sistema BNT como potencial candidato para aplicações tecnológicas.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados discutidos neste trabalho, algumas propostas foram abertas com perspectivas para novas pesquisas, sugerindo a continuidade desse estudo com enfoques não abordados e que podem contribuir para o melhor entendimento de muitos dos comportamentos aqui observados.

Propõe-se, portanto, como trabalhos futuros as seguintes linhas:

- O estudo de amostras de uma mesma composição sinterizadas em diferentes tempos e temperaturas, e com atmosfera controlada, é uma nova possibilidade de pesquisa, visto que pode-se analisar o efeito da quimi-absorção de oxigênio nas propriedades semicondutoras no sistema BaTiO_3 .
- A dopagem do sistema BaTiO_3 com outros elementos químicos pertencentes ao grupo dos lantanídeos para estudar possíveis mudanças em suas propriedades dielétricas e elétricas, em função do raio iônico dos elementos.
- Propõe-se também efetuar análise mais detalhada da dispersão dielétrica com estudos de condução usando a Lei Universal de Jonscher, de modo a obter informações de ambas as contribuições de condução DC e AC. Mecanismos adicionais não detectados pelo modelo de Cole-Davidson, e talvez detectados pelo modelo de Jonscher, poderiam também contribuir para a forte dispersão observada.
- Estudos de condução por espectroscopia de impedância, poderiam também trazer à luz efeitos oriundos de cargas interfaciais, característicos dos contornos dos grãos e que podem ser detectados por modelamento e análise de circuitos RC em série ou paralelo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A. N.; RASHED, M. M. A. Processing and characterization of calcined and sintered niobium doped barium titanate. **Ferroelectrics**, v. 506, p. 118–126, 2017.

BARRIENTOS-HERNÁNDEZ, F. R. et.al. Synthesis and Characterization of BaTiO₃-Based Ceramics Doped in B Site by BaTi_{1-x}Nb_xO₃. **Ceramic Transactions**, v. 259, p. 81–90, September 2016.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2 ed. New York: John Wiley, 2005.

BEN, L.; SINCLAIR, D. C. Anomalous Curie temperature behavior of A-site Gd-doped BaTiO₃ ceramics: The influence of strain. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 09207/1–09207/3, March 2011.

BERTOTTI, G.; MAYERGOYZ, I. D. **The Science of Hysteresis**, First. ed. San Diego: Elsevier Academic Press, v. 3,chapter 4, 2005.

BIDAULT, O.et.al. Polaronic relaxation in perovskites. **Physical Review B**, v. 52, n.6 p.4191–4197, August 1995.

BIONDO, V. **Produção e caracterização de nanoplacas metálicas obtidas por moagem de alta energia**. 2010.164 f. Tese (Doutorado em Física)- Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

BOBADE, S. M et al. Dielectric properties of A- and B-site-doped BaTiO₃(I) :La- and Al-doped solid solutions. **Jornal of Applied Physics**, v. 97, n. 074105, p. 1–7, March 2005.

BREVIARY Technical Ceramics: Apostila. Disponível em: <
http://www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/2/3_4_2_8.htm>. Acesso em: 13 de junho 2017.

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

BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M. S. Conduction mechanism of barium titanate ceramics. **Ceramics International**, v. 26, p. 265–269, 2000.

BUSCAGLIA, M. T et al. Incorporation of Er⁺³ into BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1569–1575, March 2002.

BUSCAGLIA, M. T. et al. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1997-2007, February 2000.

BUTTNER, R. H.; MASLEN, E. N. Structural Parameters and Electron Difference Density in BaTiO₃. **Acta Crystallographica**, v. B48, p. 764–769, May 1992.

CALLISTER, W. D. **Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7^a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.

CHAN, H. M.; HARMER, M. P.; SMYTH, D. M. Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 6, p. 507–510, 1986.

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

CHIANG, Y.-M.; TAKAGI, T. Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 11, p. 3286–3291, 1990.

COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, p. 136-138, July 1992.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics: I - Alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341–351, April 1941.

CROSS, L. E. Relaxor Ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, p. 241-267, 1987.

CULLITY, B.. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**. London : Addison - Wesley Publishing Company, 1967.

DANIELS, J.; HÂRDTL, K. Electrical conductivity at high temperatures of donor- doped barium titanate ceramics. **Philips research reports**, v. 31, p. 489–504, 1976.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. **Journal of Chemical Physics**, v. 19, n.12, p. 1484–1490, December 1951.

DEBYE, P. **Polar molecules**, New York: Chemical Catalog Company, 1929.

DEMARTIN, M. et al. Dedensification and Anomalous Grain Growth during Sintering of Undoped Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1079–1784, May 1997.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, March 1991.

DESU, S. B.; PAYNE, D. A. Interfacial Segregation in Perovskites: III Microstructure and Electrical Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 11, p. 3407–3415, 1990.

DEVREESE, J. T. Polarons. **Encyclopedia of Applied Physics (VCH)**, v.14, p.383–409, 1996.

DINNEBIER, E.; BILLINGE, J. L. **Powder Diffraction Theory and Practice**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.

DOTSON, T. C. et al. Cole-Davidson dynamics of simple chain models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, 024903/1–024903/9, January 2009.

DROFENIK, M. Grain size and conductivities anomaly in donor-doped barium titanate. **Acta Chimica Slovenica**, v. 46, n. 3, p. 355–364, 1999.

ETZOLD, K. F. **Ferroelectric and Piezoelectric Materials**. *The Electrical Engineering Handbook*, Ed. Richard Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

EVANS, H. T. Jr. An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate. **Acta Cryst**, v.14, p. 1019–1026, 1961.

FANG, T.-T.; TSAY, J. -D. Effect of pH on the Chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2475 – 2478, July 2001.

FRÖHLICH, H.; PELZER, H.; ZIENAU, S. Properties of slow electrons in polar materials. **Philosophical Magazine**, v.41, p. 221–242, 1950.

FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. **Advances in Physics**, v 3, p. 325–361, 1954.

FUJII, I.; UGOREK, M.; MCKINSTRY, S. T. Grain size effect on the dielectric nonlinearity of BaTiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 104116, p. 104116/1–104116/6, May 2010.

GALVÃO, S. B. **Obtenção de nanopartículas de Herrerita de Bário pelo Método Pechini**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010.

GERBASI, R. B. Z. **Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$** . 2012. 157 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

GERMAN, R. **Sintering Theory and Practice**. New York : John Wiley & Sons, 1996

GILLOT, C.; MICHENAUD, J. P. DC electrical resistivity of Nb-doped BaTiO_3 and EPR measurements. **Solid State Communications**, v. 84, n.11, p. 1033–1038, 1992.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **PRACTICAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPY**. New York: Plenum Press, 1975.

GUARANY, C. A. **Estudos de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia de Impedância**. 2009.150f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

GUERRA, J. D. S. **Dispersão Dielétrica em Materiais Ferroelétricos**. 2004.125f. Tese (Doutorado em Física) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos,2004.

GILBERT, S. et al. Electrical transport properties of epitaxial BaTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v.80, n.2, p. 969–977, July 1996.

GUERRA, J. D. S.et al. Investigation of the conduction processes in PZT-based multiferroics: Analysis from Josher's formalism. **Physica Status Solidi B**, v.251, n.5 p. 1020–1027, February 2014.

GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. 1ª. ed. London: British Library , 2007.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal American Ceramics Society**, Clemson, v. 82, n.4 p. 797–818, 1999.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A. Complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. **Journal of Polymer Science: Part C**, v. 14, n. 1, p. 99–117, 1966.

HENNINGS, D. F. K.; JANSSEN, R.; REYNEN, P. J. L. Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 1, p. 23–27, August 1987.

HEYWANG, W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 47, n. 10, p. 484–490, October 1964.

HEYWANG, W. Semiconducting Barium Titanate. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 1214–1226, 1971.

HUFNAGEL, T.C. Amorphous Materials Finding order in disorder. **Nature Materials**, v. 3, p. 666–667, October 2004.

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

HWANG, J. H.; HAN, Y. H. Electrical Properties of Cerium-Doped BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 8, p. 1750–1754, August 2001.

IGUCHI, E. et.al. Polaronic conduction in n-type BaTiO₃ doped with La₂O₃ or Gd₂O₃. **Physical Review B**, v. 43, n.10, p. 8646–8649, April 1991.

JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London-New York: Academic Press, 1971.

JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. 2. ed. New York: Dover Publications, v. I, 1993.

- JONSCHER, A. K. Universal Relaxation Law (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
- JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, p. R57–R70, 1999.
- JONKER, G. H. Some aspects of semiconducting barium titanate. **Solid-State Electronics**, v. 7, p. 895–903, May 1964.
- JULLIAN, C. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**. Compiègne: University of Technology of Compiègne, 2002.
- KNOP, O.; BRISSE, F.; CASTELLIZ, L. Pyrochlores. V. Thermoanalytic, X-ray, neutron, infrared, and dielectric studies of $A_2Ti_2O_7$ titanates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, p. 971–990, 1969.
- KEISER, k.; BURGGRAAF, A. J. Grain size effects on the ferroelectric-paraelectric transition, the dielectric constant, and the lattice parameters in lanthana-substituted lead titanate. **Physica Status Solidi (a)**. v. 26, p. 561–569, December 1974.
- KIM, J. -G.; SIM, J. -H.; CHO, W. -S. Effect of atmosphere on the PTCR characteristics of porous $(Ba(Ti,Sb)O_3)$ ceramics produced by adding corn - Starch. **Journal of Materials Science**, v. 14, p. 109–113, 2003.
- KIM, J. -G. et al. Effects of reducing and oxidizing atmospheres on the PTCR characteristics of porous $n-BaTiO_3$ ceramics by adding polyethylene glycol. **Journal of Materials Science: Materials in electronics**, v. 15, p. 807–811, 2004.
- KINOSHITA, K.; YAMAJI, A. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. **American Institute of Physics**, v. 47, n.1, p. 371–376, January 1976.

KIRBY, K. W.; WECHSLER, B. A. Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1841–1847, August 1991

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 6th Ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

KOHLRAUSCH, R. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. **Annalen der Physik und Chemie**. v. 91, p. 179–213, 1854.

KOTOMIN, E. A.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Quantum chemical modelling of electron polarons and excitons in ABO_3 perovskites. **Journal of Physics:Condensed Matter**, v. 12, p. L557–L562, 2000.

KOWALSKI, K. et al. Electrical properties of Nb-doped $BaTiO_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 543–551, 2001.

LENTE, M. H. et al. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1 - x) [Pb (Mg_{1/3} Nb_{2/3}) O_3] - x Pb Ti O_3$ system. **Journal Applied Physics**, v. 85, n. 6, p. 982–984, August 2004.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system – GSAS**, Report LAUR 86–748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 2004.

LEWIS, G. V.; CATLOW, R. A. Defect studies of doped and undoped barium titanate using computer simulation techniques. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 47, n. 1, p. 89–97, August 1986.

LEYET, Y. et al. Synthesis and dielectric characterization of the pure and Er^{3+} doped barium titanate ferroelectric ceramics. **Revista Cubana de Química**, v. XXI, n. 2, p. 45–50, 2009.

LI, L. et al. Effect of Gd amphoteric substitution on structure and dielectric properties of $BaTiO_3$ -based ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 30, p. 129–132, November 2012.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.

LIU, L. et al. Effects of donor concentration on the electrical properties of Nb-doped BaTiO₃ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 054102/1–054102/5, 2005.

MAHAJAN, R. P. et.al. Conductivity, dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper ferrite–barium titanate composites. *Bulletin of Materials Science*, v. 23, n.4, p.273–279, August 2000.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletronica de Varredura**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Disponível em < http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf> Acesso em 8 Julho, 2017.

MANCINI, M. W.; FILHO, P. I. P. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO₃ dopadas com lantânio. **Cerâmica**, v. 53, p. 147–152, 2007.

MCNEAL, M. P.; JANG, S. -J.; NEWNHAM, R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO₃). **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 6, p. 3288–3297, March 1998.

MIKI, T.; FUJIMOTO A.; JIDA, S. S. An evidence of trap activation for positive temperature coefficient of resistivity in BaTiO₃ ceramics with substitutional Nb and Mn as impurities. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 3, p. 1592–1603, February 1998.

MILLER, L.; MCWHORTER, P. Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor. **Journal of Applied Physics**, Albuquerque, v. 72, p. 5999–6010, September 1992.

MITIC, V. V.; PAUNOVIC, V.; PAVLOVIC, V. Microstructure and Dielectric Properties of Rare - Earth Doped BaTiO₃ Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 470, p. 159 –167, 2014.

MOHAMMADI, V.; MOHAMMADI, S.; BARGHI, F. Piezoelectric Pressure Sensor Based on Enhanced Thin-Film PZT Diaphragm Containing Nanocrystalline Powders. **Edited by Farzad Ebrahimi**, InTech. Chapter 6, p. 113–138, 2013.

MORRISON, F. D. et al. Charge Compensation Mechanisms in La-Doped BaTiO₃. **Journal of Electroceramics**, v. 6, p. 219–232, March 2001.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2^a. ed. Oxford: John Wiley & Sons, 2003.

NOWOTN, J.; REKAS, M. Positive Temperature Coefficient of Resistivity for BaTiO₃-based Materials. **Ceramics International**, v. 17, p. 227–241, 1991.

NUNES, L. M. **Efeito da densidade dos Contornos de Grãos nas Propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, R.G.M. **Estudo das Propriedades Dielétricas e Estruturais das Matrizes Cerâmicas Na₂Nb₄O₁₁ (NN) com aditivo de Bi₂O₃ para aplicações em componentes de Rádio frequência e Microondas**. 2012. 134 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

PATANKAR, K. K. et al. Electrical Conduction and Magnetoelectric Effect in CuFe_{1.8}Cr_{0.2}O₄-Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ Composites. **Journal of Electroceramics**, v. 6, p. 115-122, 2001.

PAUNOVIC, V. et al. The Effects of Additive on Microstructure and Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics. **Serbian Journal of electrical engineering**, v. 1, n. 3, p. 89–98, November 2004.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S patent. 3.330.697, July 1967.

PETROVIĆ, M. M. V. et al. La-doped and La/Mn-co-doped Barium Titanate Ceramics. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, v. 124, n.1, p. 155–160, 2013.

PETROVIĆ, M. M. V.; BOBIĆ, J. D.; STOJANOVIĆ, B. D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I. **Science of Sintering**, v. 40, p. 155–165, 2008.

PORTUGAL, R. J. **Síntese e Caracterização do Sistema Multiferroíco PZT-BaM**. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

PRADO, L. R. et al. Influência do método de síntese para preparação de nanopartículas de titanato de Bário. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 1–8, Fevereiro 2014.

PRASAD, N. V. et al. Synthesis, impedance and dielectric properties of $\text{LaBi}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$. **Bulletin of Materials Science**, v.24, n.5, p. 487–495, October 2001.

PU, Y. et al. Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. **Cerâmica**, v. 51, p. 214–218, 2005.

RASE, D. E.; ROY, R. Phase equilibria in the System BaO-TiO_2 . **Journal of The American Ceramic Society**, v. 38, n. 3, p. 102–113, March 1955.

RAYMOND, O. et al. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization. **Journal of Applied Physics**. v.9, p. 084107/1–084107/8, 2005.

REIS, I.C. **Estudo das propriedades físicas de sistema ferroelétricos com estrutura tipo Aurivillius**. 2015. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.

REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos, 3ª Ed. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2014.

RIEDEL, R. et al. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures, **Nature**, v. 355, p. 714–717, 1992.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 2, p. 65–71, 1969.

RING, T. A. **Fundamentals of Ceramic Processing and Synthesis**. San Diego: Academic Press, 1996.

SABURI, O.; WAKINO, K. Processing Techniques and Applications of Positive temperature coefficient thermistors. **IEEE Transactions on Component Parts** , v. 10, p. 53–67, June 1963.

SALJE, E. K. H. et al. Elastic excitations in BaTiO₃ single crystals and ceramics: Mobile domain boundaries and polar nanoregions observed by resonant ultrasonic spectroscopy. **Physical Review B**.v. 87, p. 014106/1–014106/10, 2013.

SALMAZO, O. L.; ALVES, W.; NOBRE, A. **Materiais Dielétricos - Correlação : Propriedades e defeitos**. 2006. 116 f. Apostila. Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2006. Disponível em < <https://pt.scribd.com/document/209329120/Apostila-Materiais-Dieletricos-Parte-A>> Acesso em 7Julho, 2017

SAMARA, G. A. Pressure and Temperature Dependences of the Dielectric Properties of the Perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physical Review**, v. 151, p. 378–386, November 1966.

SAMPAIO, D.V. et al. Síntese de BaTiO₃ e Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃ pelo método sol-gel protéico. **Scientia Plena**, v. 5, n.11, p. 114803/1–114803/6, Novembro 2009.

- SÁNCHEZ, F. G. et al. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062–1073, September 2003.
- SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 13, p. 11733–11740, November 2001.
- SANTOS, I. A. et al. Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de (Pb, Ba)Nb₂O₆. **Materials Research**, v. 5, n.1, p. 13–19, 2002.
- SCHMELZ, H. Conducting and Insulating Incorporation of Antimony into the BaTiO₃ Lattice. *Physica status Solid* , v. 35, p. 219 –225, 1969.
- SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta crystallographica**, v. A32, p. 751–767, March 1976.
- SILVA, A. C. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT – Análise Composicional e Mecanismos de Vacâncias**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- SILVA, R. S. **Síntese e Propriedades dielétricas de cerâmicas nanostruturadas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.30)** . 2006. 185 f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós- Graduação em Física, Universidade de São Paulo , São Carlos, 2006.
- SILVA, R. et al. Cation Size Effects-Modified Phase and PTCR Development in Er³⁺ and Ca²⁺ Co-Doped BaTiO₃ Ceramics During Sintering. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 1– 4, 2009.
- SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric Polarization and losses of some complex compounds. **Soviet Physics-Technical Physics**, v. 3, p. 1380–1389, 1958.

STOJANOVIĆ, B. D. et al. Structure Study of Donor Doped Barium Titanate Prepared From Citrate Solutions. **Science of Sintering**, v.36, p. 179–188, 2004.

TING, C.-J. et al. Lanthanum-Magnesium and lanthanum-Manganese Donor-Acceptor-Codoped Semiconducting Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 329–334, June 1990

TOMASZEWSKI, P. E. Structural phase transition in crystals I. Database. **Phase Transitions**, v. 38, p. 127–220, 1992

TSUR, Y.; DUNBAR, T. D.; RANDALL, C. A. Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO₃. **Journal of Electroceramics**, v. 7, p. 25–34, 2001.

ULE, N.; MAKOVEC, D.; DROFENIK, D. Electrical properties of undoped BaTiO₃ ceramics annealed in a fluorine containing atmosphere. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1899–1903, 2001.

UREK, C.; DROFENIK, M. PTCR Behaviour of Highly Donor Doped BaTiO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 913–916, 1999.

VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E. et.al. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. **Materials**, v. 9, p. 1–27, 2016.

VILLIERS, J. P. R. D. Crystal Structures of Aragonite, Strontianite, and Witherite. **The American Mineralogist**, v. 56, p. 758–767, JUNE 1971.

VVON HIPPEL, R. **Dielectrics and Waves**. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 1954.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. Sendai: Springer, 2011.

WERNICKE, R. PART IV. The kinetics of equilibrium restoration in barium titanate ceramics.

Philips research reports, v. 31, p. 526–543, 1976.

WILLIAMS, G.; WATTS, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behavior Arising from a Simple Empirical Decay Function. **Transactions of the Faraday Society**, v. 66, p. 80–85, 1970.

XU, Y. **Ferroelectric Materials and their Applications**. Netherlands: Elsevier Science Publisher, 1991.

YOON, S.-H. et al. Effect of the Liquid-Phase Characteristic on the Microstructures and Dielectric Properties of Donor- (Niobium) and Acceptor- (Magnesium) Doped Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, p. 88–92, January 2003

YOU, H.; ZHANG, Q. M. Diffuse X-Ray Scattering Study of Lead Magnesium Niobate Single Crystals. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 20, p. 3950– 3953, November 1997.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. London: Oxford University Press, v. 5, 1993.

ZAMBRANO, M. V. **Obtenção das das Propriedades e fenomenologia de Materiais ferroelétricos com Estrutura Tungstenio bronze**. 2007. 131f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2007

ZHANG, L.; TANG, Z.-J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v.70, p. 174306/1–174306/6, 2004.