

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO PTCR EM CERÂMICAS DE BCT DOPADAS COM ÍONS TERRAS RARAS

Jerre Cristiano Alves dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos" São Cristóvão – SE – Brasil

ESTUDO DO COMPORTAMENTO PTCR EM CERÂMICAS DE BCT DOPADAS COM ÍONS TERRA RARAS

Jerre Cristiano Alves dos Santos

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão 2012

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação presente, participativa e competente e também pela confiança.

Aos Professores do DFI/UFS que contribuíram para minha formação, em especial aos professores Mário Ernesto, Zélia Soares, Cláudio Macêdo e Marcos Couto. Aos técnicos do DFI por toda ajuda.

Aos amigos da sala 9, David, Thiago Xavier, Luiza, Keiko, Raimundo, Laís, João e Guilherme e também à Claudiane, Bruno, Karol, Adriano, Tiago Cordeiro, Marcelo, Marcos Vinícius, que estiveram presente em todos os momentos e principalmente na hora do almoço no RESUN.

À minha mãe Elisabete e à minha irmã Crislaine por todo o incentivo.

À minha namorada Fabiana pela paciência e apoio.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao CETENE pelas medidas de MEV.

 \dot{A} todos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Introdução	2
1.2 - Objetivos	3
2 - REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 - Ferroeletricidade	5
2.2 - Estrutura perovskita	7
2.3 - Titanato de bário e titanato de bário e cálcio	9
2.3.1 - Titanato de bário	9
2.3.2 - Titanato de bário e cálcio	11
2.4 – Íons Terras Raras	12
2.5 - Termistores e o efeito PTCR	13
2.6 - Espectroscopia de Impedância [6,]	17
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 - Método Pechini	23
3.2 - Termogravimetria (TG)	24
3.3 - Análise Térmica Diferencial (DTA)	24
3.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	24
3.5 - Sinterização	25
3.6 - Medidas de densidade	26
3.7 - Difração de Raios X	27
3.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
3.9 - Espectroscopia de Impedância	
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 - Síntese dos pós	31
4.2 - Caracterização estrutural	33
4.3 - Caracterização microestrutural	
4.4 - Caracterização dielétrica e determinação da temperatura de Curie	
4.5 - Estudo do comportamento PTCR	42
4.5.1 - Cerâmicas dopadas com Eu	42
4.5.2 - Influência do dopante e da atmosfera de sinterização	44
4.5.3 - Separação das contribuições de grão e contorno de grão	48
5 - CONCLUSÕES	
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

Resumo

O titanato de bário (BaTiO₃ - BT) é um material ferroelétrico com importantes aplicações tecnológicas. Quando dopado com íons trivalentes no sítio do bário ou pentavalentes no sítio do titânio, cerâmicas de BaTiO₃ exibem um caráter semicondutor, acompanhado por um coeficiente positivo da resistência com o aumento da temperatura (PTCR). Diversas formas de modificação do BT têm sido sugeridas na literatura, por exemplo, a utilização de diferentes métodos de síntese e a dopagem com diferentes íons. Dessa forma, no presente trabalho tivemos como objetivo a síntese, a sinterização e a caracterização elétrica de cerâmicas de titanato de bário e cálcio (Ba_{0.77}Ca_{0.227}RE_{0.003}TiO₃ – BCT RE) dopados com íons terras raras $(RE = La^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+} e Eu^{3+})$, visando principalmente o estudo do comportamento PTCR. A síntese dos pós foi realizada pelo método dos precursores poliméricos, seguido pela sinterização em atmosfera redutora durante o aquecimento e diferentes atmosferas no resfriamento com o intuito de investigar a influência da atmosfera e do dopante no comportamento PTCR. A caracterização foi feita utilizando as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Impedância. Os pós calcinados a 600 °C/4h apresentaram fase majoritária BCT e após sinterizados a 1350 °C/6h foi observada a presença da fase Ba₆Ti₁₇O₄₀. As cerâmicas sinterizadas apresentaram uma distribuição homogênea de tamanho de grão, porém com a presença de uma segunda fase na região de contorno de grão para todas as composições, com temperatura de Curie em torno de 120 °C. As características PTCR das cerâmicas foram estudadas em função da atmosfera de sinterização e do tipo do dopante. Em resumo, todas as amostras, com exceção das dopadas com Eu, apresentaram comportamento PTCR para todas as condições estudadas.

Palavras Chaves: Titanato de bário e cálcio, cerâmicas, efeito PTCR, espectroscopia de impedância.

Abstract

v

Barium titanate (BaTiO₃ - BT) is a ferroelectric material with important technological applications. When partially doped with trivalent cations at the barium sublattice or pentavalent at the titanium sublattice, BaTiO₃-based ceramics exhibit a semiconductive character, accompanied by a Positive Temperature Coefficient of Resistivity (PTCR). Several ways of BT modifications have been proposed in literature, as example, the use of different synthesis methods and the doping with different ions. Therefore, in the present work we have as objective the synthesis, sintering and electrical characterization of the rare earth ions (RE = La³⁺, Y³⁺, Er³⁺, Nd³⁺ e Eu³⁺) doped barium calcium titanate ceramics (Ba_{0,77}Ca_{0,227}RE_{0,003}TiO₃ - BCT RE) in order to study mainly the PTCR behavior. The powder synthesis was done by the polymeric precursor method followed by the sinterization at reducing atmosphere during the heating up ramp and different atmosphere during cooling down ramp in order to investigate the atmosphere and dopant effect on PTCR behavior. The characterization was done using the Differential Thermal Analysis, Thermogravimetry, Scanning Differential Calorimetry, X-ray Powder Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Impedance Spectroscopy techniques. The calcined powder at 600 °C/4h presented majority BCT phase and after sintering at 1350 °C/6h, a small amount of Ba₆Ti₁₇O₄₀ phase was observed. The sintered ceramics presented a homogeneous grain size distribution but with the presence of a secondary phase at the grain boundary for all compositions, and Curie temperature at about 120 °C. The PTCR characteristics of the ceramics were studied as a function of the sintering atmosphere and dopant type. In summary, all the samples, exception of the Eu doped samples, presented PTCR behavior in all the studied conditions.

Keywords: Barium calcium titanate, ceramics, PTCR effect, impedance spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 4.6: Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/6h. a) BCT_Er; b)
BCT_Eu; c) BCT_Y; d) BCT_Nd; e) BCT_La
Figura 4.7: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em O ₂ . a)
BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd
Figura 4.8: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em ar. a)
BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd40
Figura 4.9: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em H2-
N ₂ . a) BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd40
Figura 4.10: Análise de DSC das cerâmicas de BCT dopadas com La, Nd, Y, Er e Eu41
Figura 4.11: Diagramas de impedância do BCT dopado com Eu ³⁺ em diferentes temperaturas;
a) resfriamento em ar; b) resfriamento em H_2/N_2 ; c) resfriamento O_2 43
Figura 4.12: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com
Er^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} e La^{3+} . a) restriamento em ar; b) restriamento em O ₂ e c) restriamento em
H ₂ /N ₂
Figura 4.13: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com
Er ³⁺ , Y ³⁺ , Nd ³⁺ e La ³⁺ em diferentes atmosferas durante o resfriamento
Figura 4.14: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com,
Er ³⁺ , Y ³⁺ , Nd ³⁺ e La ³⁺ variando atmosferas durante o resfriamento48
Figura 4.15: Espectro de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT:Y medida a
360°C49
Figura 4.16: (lado esquerdo, a), c) e e)) Resistividade versus temperatura para região do
contorno de grão, (lado direito, b), d) e f)) resistividade versus temperatura para região do
grão50
Figura 4.17: Representação esquemática da microestrutura elétrica de cerâmica PTCR-
BaTiO ₃ [64]51

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de BCT	32
Tabela 4.2: Densidade relativa e tamanho médio de grão das amostras cerâmicas sinteriz	adas.
	38
Tabela 4.3: Principais valores das curvas da resistividade	47
Tabela 4.4: Salto PTCR para cerâmicas de BCT dopadas	47

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução

O titanato de bário (BaTiO₃ - BT) foi o primeiro material ferroelétrico descoberto na forma de cerâmica, apresentando uma estrutura tetragonal (ferroelétrica) à temperatura ambiente e cúbica do tipo perovskita (paraelétrica) para temperaturas superiores a ~125°C, sendo esta sua Temperatura de Curie (T_c) [1]. Desde então, o BT tem sido usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área das eletrocerâmicas, como capacitores cerâmicos multicamadas devido sua alta constante dielétrica e termistores [2,3].

Cerâmicas à base de titanato de bário exibem uma grande variedade de fenômenos elétricos e são comumente empregadas como sensores. Quando dopado com diferentes íons (trivalentes ou pentavalentes), o titanto de bário pode apresentar um comportamento do tipo NTCR (coeficiente negativo resistência com o aumento da temperatura) ou PTCR (coeficiente positivo de resistência com o aumento da temperatura) [2]. Estes dispositivos são conhecidos na indústria eletro-eletrônica como termistores e possuem uma larga produção industrial com aplicação em praticamente todos os dispositivos eletrônicos, atuando desde componentes na proteção dos circuitos até mesmo no controle e monitoramento da temperatura em veículos, UTI neonatal, etc.

Problemas relacionados com a oxidação de eletrodos de baixo custo [4] e possibilidade de obtenção de dispositivos termistores com novas características tem incentivado a incorporação de dopantes na matriz do BT. Em particular, a introdução de cálcio (Ba₁. $_xCa_xTiO_3$ - BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente, aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal [5] e reduz a oxidação de eletrodos metálicos de baixo custo [6,7,8]. Adicionalmente, alguns trabalhos recentes têm reportado um comportamento semicondutor no titanato de bário e cálcio dopado com diferentes íons, apresentando um coeficiente positivo de resistência com o aumento da temperatura, caracterizando um sensor do tipo termistor [9-12]. Dessa forma, a adição de Ca na matriz do BT pode gerar novas características para a confecção de dispositivos termistores.

O interesse em se obter materiais com propriedade PTCR com diferentes características está centrado na gama de aplicações relacionadas com este efeito, que vai de um simples aquecedor com controle de temperatura constante até circuitos para desmagnetização de tubos de televisores, totalizando uma produção mundial em torno de 4,5· 10^8 peças/ano (três décadas atrás) somente por um fabricante [13].

Durante o processo de produção de corpos cerâmicos com propriedade PTCR é importante que o íon dopante mantenha a valência desejada, ou seja, trivalente se a dopagem

for realizada no sítio do Ba^{2+} e pentavalente se a ocupação for no sítio do Ti^{4+} . Nos dois casos, o mecanismo de compensação de cargas propicia um aumento da condutividade na região intra-grão, fato esse indispensável para o surgimento da propriedade estudada. Por outro lado, é bastante conhecido na literatura que diversos íons terras raras possuem boa estabilidade com valência 3+ [14], podendo, dessa forma, ser um bom candidato como dopante trivalente ocupando o sítio do Ba^{2+} .

Adicionalmente, a garantia de boa homogeneidade na distribuição dos dopantes (sem a formação de *clusters*) e formação da fase cristalina desejada dependem fortemente do método de síntese dos pós cerâmicos. Dentre as diversas técnicas para a síntese presentes na literatura, o método dos precursores poliméricos ou Pechini [6,15,16] tem se destacado por ser simples, de baixo custo e ser de fácil implantação, e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica, possibilitando assim uma boa homogeneidade a nível atômico.

1.2 - Objetivos

Os objetivos desse trabalho foram a síntese de pós de titanato de bário e cálcio dopados com íons de La³⁺, Er³⁺, Nd³⁺, Y³⁺ e Eu³⁺ pelo método dos precursores poliméricos, a sinterização e a caracterização do comportamento PTCR dos corpos cerâmicos, com intuito de verificar a influência dos dopantes e da atmosfera utilizada durante a sinterização.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Ferroeletricidade

O descobrimento da ferroeletricidade teve início com intensos e consecutivos estudos das propriedades dielétricas e piezelétricas em cristais polares. A verificação de certas anomalias nestas propriedades físicas incentivou estudos mais profundos, os quais culminaram com a descoberta da ferroeletricidade. Embora descoberta no início do século passado, esta propriedade física já possui relevante importância no meio acadêmico, a qual foi impulsionada principalmente nas últimas décadas pelos crescentes interesses tecnológicos [17]. O termo ferroelétrico é designado aos materiais isolantes que apresentam uma polarização espontânea reversível pela ação de um campo elétrico externo.

Os primeiros estudos de ferroeletricidade datam de 1921 quando foi identificada uma polarização espontânea no tartarato tetra hidratado de sódio e potássio (NaKC₄H₄O₆.4H₂O), mais conhecido como o sal de Rochelle, no qual a polarização podia ser revertida com a aplicação de um campo externo [18]. Entretanto, o estudo dos materiais ferroelétricos permaneceu latente até a descoberta do composto titanato de bário (BaTiO₃) em 1945 quando ocorreu um grande avanço na compreensão das propriedades físicas fundamentais desta classe de materiais e a possibilidade de aplicações tecnológicas. O titanato de bário é até hoje um dos materiais mais estudados por ter uma estrutura simples e alta constante dielétrica.

A motivação para estudar os ferroelétricos está centrada no grande espectro de aplicações tecnológicas, que vai de um simples capacitor dielétrico até memórias não-voláteis, as FRAMs (memórias de acesso randômico ferroelétrico). Na indústria eletro-eletrônica, os ferroelétricos estão presentes em mais de 70% dos sensores e atuadores. Recentes estudos de suas propriedades dielétrica, piroelétrica, piezelétrica e óptica têm ampliado cada vez mais o potencial tecnológico dessa classe de materiais [19].

A principal característica dos materiais ferroelétricos é possuir uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo, devido a uma transformação estrutural em todo o cristal, gerando microrregiões polares chamadas domínios ferroelétricos. A polarização espontânea dos ferroelétricos explica sua resposta pouco comum (relativamente aos dielétricos) a um campo elétrico aplicado. Um domínio com polarização em uma direção tem domínios vizinhos polarizados em outras direções, geralmente a 180° ou a 90° com o primeiro domínio, como ilustrado na Figura 2.1. Cada material ferroelétrico tem uma temperatura característica, chamada de temperatura de Curie (T_C) [20], na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Acima dessa temperatura o material deixa de apresentar polarização espontânea.



Figura 2.1: Esquema ilustrando os domínios ferroelétricos de 180° e 90° no BaTiO₃ [2].

Outra característica importante dos materiais ferroelétricos é a Histerese Ferroelétrica, ou seja, a polarização (P) é uma função de duplo valor do campo elétrico aplicado (E). Por apresentar uma polarização espontânea, os domínios ferroelétricos tendem a se orientar na direção do campo elétrico aplicado, e, para campos suficientemente altos, se manter orientados quando este for retirado.

Uma típica curva de histerese está na Figura 2.2. Se aplicarmos um pequeno campo elétrico, observamos apenas uma relação linear entre P e E, porque o campo aplicado não é suficientemente grande para alinhar os domínios e o cristal se comportará como um material paraelétrico (seguimento AO). À medida que o campo aumenta, os domínios se alinham na direção de E, e a polarização aumenta rapidamente (seguimento AB) até que todos os domínios estejam alinhados (BC). A extrapolação do segmento BC em direção ao eixo das ordenadas (BE) representa o valor da *Polarização de Saturação* (P_s).



Figura 2.2: Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado.

Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização (ponto *D*) chamado de *Polarização Remanescente* (P_r). Invertendo-se o campo, a polarização reduz-se a zero (*DF*) e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação (*FG*). O campo necesário para anular a polarização é conhecido como *Campo Coercitivo* (E_c). Revertendo o campo mais uma vez, o ciclo pode ser completado. A curva *CDFGHC* é a chamada curva de hiterese e mostra a relação entre *P* e *E* [6].

2.2 - Estrutura perovskita

Alguns dos cristais ferroelétricos mais importantes apresentam uma estrutura cristalina simples denominada perovskita, cujo nome é derivado do mineral titanato de cálcio (CaTiO₃) [21], conhecido como perovskita. Entre algumas propriedades físicas interessantes que materiais com esta estrutura apresentam, podemos destacar a ferroeletricidade, o ferromagnetismo, a supercondutividade, entre outras [22].

A estrutura perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico e possui fórmula química ABO_3 , em que os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos O são ânions não metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente e trivalente e o átomo B trivalente, tetravalente e pentavalente [23]. A célula unitária típica da perovskita pode ser visualizada na Figura 2.3(a), em que os cátions A ocupam o vértice do cubo, o cátion B ocupa o centro e os ânions O ocupam as faces.



Figura 2.3: a) Célula unitária de uma estrutura perovskita; b) a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 .

Às vezes é conveniente visualizar a estrutura do ponto de vista do cátion A, como ilustra a Figura 2.3(b), na qual podem ser visualizados os octaedros BO_6 compartilhando os vértices. Os octaedros têm seus eixos orientados ao das arestas da célula e estão unidos pelos

vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes buracos que são preenchidos por átomos A. O cátion A é o maior dos dois cátions e ocupa a posição de corpo centrado, rodeados por 12 ânions numa coordenação dodecaédrica, enquanto cada átomo B está rodeado por 6 ânions e 8 cátions A.

A responsável pela estabilidade das estruturas do tipo perovskita ABO_3 é a energia eletrostática que é atingida se os cátions ocupam posições do octaedro unidas pelos vértices. Assim, como primeiro pré-requisito para uma estrutura ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais. Isto implica que o cátion *B* deve ter uma prédisposição ao arranjo octaédrico. Como o cátion *A* deve ocupar os interstícios criados pelos octaedros, o segundo pré-requisito é que este tenha o tamanho adequado. Quando o cátion *A* for grande demais, o comprimento de enlace *B-O* não pode ser otimizado gerando arranjos concorrentes ou, até mesmo, "destruindo" a estrutura. Embora exista um grande número de perovskitas simples ABO_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos, esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo enorme de compostos conhecidos como perovskita composta com formula química $AA'BB'O_3$ e o Titanato de Bário e Cálcio- BCT [24,25].

Devido a uma variedade de cátions de diferentes raios iônicos poderem ser substituídos na rede perovskita, um fator de tolerância (*t* - fator de tolerância de Goldschmidt) pode ser atribuído para predizer os limites toleráveis destes. Goldschmidt mostrou através de cálculos que a estabilidade da estrutura pode ser prevista, baseada no raio iônico. O cálculo para o fator de tolerância é mostrado na Equação 2.1 [26]:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_B)}{(R_B + R_O)}$$
(2.1)

em que R_A , R_B e R_O são os raios iônicos dos íons A, B e O respectivamente. Quando t é igual a 1, o empacotamento é dito ideal, e corresponde ao ponto em que cátions e ânions estão em contato entre si e todas as distâncias entre os íons A e O são iguais a $\sqrt{2}$ das distâncias entre os íons B e O. Quando t > 1 há sobra de espaço no sítio B e, portanto, os íons nessa posição podem se mover dentro do octaedro [27].

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas *ABO*³ apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância

para ferroeletricidade, já que justamente estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irão proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade.

2.3 - Titanato de bário e titanato de bário e cálcio

2.3.1 - Titanato de bário

O titanato de bário (BaTiO₃-BT) foi o primeiro material cerâmico no qual o comportamento ferroelétrico foi observado, por volta dos anos 40 [28]. Ele tem sido bastante estudado nas últimas décadas devido àlgumas características como ferroeletricidade a temperatura ambiente, alta constante dielétrica e boa estabilidade com a temperatura. O BaTiO₃ pode ser encontrado em diversas aplicações tecnológicas, tais como capacitores cerâmicos multicamadas (MLCC), termistores (PTC) e dispositivos eletro-ópticos.

O titanato de bário pertence à família das perovskitas, em que os íons de bário estão localizados nos vértices do cubo, o íon de titânio está localizado no centro e os íons de oxigênio estão no centro das faces da célula unitária cúbica, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os cátions de Ti no centro (Figura 2.3).

O BT exibe a fase ferroelétrica com simetria tetragonal na faixa de temperatura entre 0°C e 120°C com polarização espontânea ao longo do eixo c, acima de 120 °C o BT possui simetria cúbica e se encontra na fase denominada paraelétrica e esta temperatura é conhecida como o ponto Curie do material. Entre 0 e -90 °C uma nova fase com simetria ortorrômbica torna-se estável e esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea paralela a direção [110]. Abaixo de -90 °C uma nova transição de fase ocorre e a simetria muda de ortorrômbica para romboédrica, essa fase é ferroelétrica com polarização espontânea paralela a direção [111] (Figura 2.4) [1,19].



Figura 2.4: Transições estruturais no BaTiO₃ com a variação da temperatura.

É de particular interesse no titanato de bário transição fase а da ferroelétrica/paraelétrica que acontece a aproximadamente 120 °C. A polarização espontânea observada abaixo dessa temperatura é uma consequência das posições dos íons Ba²⁺, Ti⁴⁺ e O^{2-} na estrutura da célula unitária, como representado na Figura 2.5. Abaixo de T_C a estrutura é ligeiramente deformada, com íons de Ba²⁺ e Ti⁴⁺ deslocado relativamente aos de O²⁻. Os íons de O²⁻ estão localizados próximos, mas um pouco abaixo dos centros de cada uma das seis faces da célula unitária, enquanto os íons Ti⁴⁺ são deslocados para cima do centro desta. Este comportamento resulta na separação do centro de cargas positivas do centro de cargas negativas e origina um momento dipolo elétrico no BaTiO₃ tetragonal. Acima dessa temperatura, a célula unitária passa a ser cúbica e todos os íons adotam posições simétricas em seu interior, gerando uma célula centrossimétrica, portanto, destruindo comportamento ferroelétrico [29].



Figura 2.5: Deslocamento dos íons devido distorção tetragonal-cúbica no BaTiO₃.

Devido ao seu band gap de cerca de 3 eV [30], o titanato de bário puro é um material isolante com alta resistividade (>10¹⁰ Ω ·cm) à temperatura ambiente, e pode ser transformado em um semicondutor do tipo *n* quando submetido à atmosfera redutora (baixa pressão parcial de oxigênio) devido à formação de vacâncias de oxigênio, de acordo com a relação:

$$O_o \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2e' \tag{2.2}$$

ou utilizando pequenas quantidades de dopantes doadores trivalentes (La³⁺, Y³⁺) no sítio do Ba²⁺ (Equação 2.3) ou pentavalentes (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) no sítio do Ti⁴⁺ [31].

$$La_2O_3 + 2TiO_2 \rightarrow 2La^{\bullet}_{Ba} + 2Ti_{Ti} + 6O_O + \frac{1}{2}O_2 + 2e'$$
 (2.3)

Note que o nível de dopante para criar compensação eletrônica é em geral considerado entre 0,1 a 0,3 mol%. Em altas concentrações o mecanismo muda de compensação eletrônica para compensação por vacância catiônica, acompanhado por um aumento na resistividade.

A condutividade do tipo *n* no BaTiO₃ pode ser obtida reduzindo parcialmente o Ti⁴⁺, em que os elétrons não estão localizados a temperatura ambiente [32]. O Ti⁴⁺ pode ser reduzido de acordo com a seguinte equação.

$$Ti^{4+} + e' \to Ti^{3+} \tag{2.4}$$

2.3.2 - Titanato de bário e cálcio

Muitos cátions dopantes são altamente solúveis na matriz do BT, e são usados para modificar as suas propriedades elétricas. Entre os sistemas de BaTiO₃ modificados, o titanato de bário e cálcio (Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ – BCT) chamou a atenção devido a suas propriedades foto-refrativas notáveis [33,34]. A substituição parcial de bário por cálcio é reportado por melhorar o comportamento eletromecânico, aumentar a faixa de temperatura de estabilidade da fase tetragonal e inibir a formação da fase hexagonal do BT [35]. Cerâmicas de BCT também têm sido propostas como promissoras para a confecção de capacitores cerâmicos multicamadas (MLCC), com a possibilidade de utilização de eletrodos de baixo custo (como níquel) sem perda nas propriedades dielétricas [5,7].

Além disso, trabalhos recentes têm reportado um comportamento semicondutor no titanato de bário e cálcio dopado com diferentes íons (trivalentes) apresentando um coeficiente positivo de resistência com a temperatura, caracterizando um material do tipo PTCR (*Positive Temperature Coefficient of Resistivity*) [9,10,11,36]. Esta propriedade, até então, só havia sido observada no titanato de bário sem a adição de cálcio e, dessa forma, novas características podem vir a estarem presentes na matriz do BT com a adição do íon de Ca.

Apesar de serem encontrados poucos trabalhos sobre o BCT com propriedades PTCR, o interesse por esse material vem crescendo. Silva *et al.* [37] encontraram que em baixas temperaturas de sinterização (até 1250°C) o BCT dopado com Er possui um comportamento isolante acompanhado por um pequeno efeito PTCR, e quando sinterizado em temperaturas mais elevadas um comportamento semicondutor e um maior salto na resistividade foram obtidos. Belous *et al.* [11] observaram que a adição de Ca no BT mostrou uma insignificante mudança no salto PTCR em relação ao BT, ou seja, o Ca²⁺ não compromete o comportamento PTCR. Jayanti *et al.* [9] encontraram um salto na resistividade de 2 a 5 ordens de grandeza, e

também observaram que com o aumento na concentração de Ca o efeito PTCR aumenta. Também é relatado que BCT apresenta um efeito PTCR mais pronunciado que o $BaTiO_3$ sem Ca quando submetido a um tratamento de reoxidação a baixas temperaturas, necessário para evitar a oxidação dos eletrodos metálicos [12].

2.4 – Íons Terras Raras

Os terras raras (Rare Earth - RE), como definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compõem-se de um conjunto de 17 elementos químicos, no qual se incluem o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os lantanídeos - elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) [38].

O termo "terra rara" foi atribuído porque esses elementos foram inicialmente encontrados na forma de óxidos, que se assemelhavam aos materiais conhecidos como terra, em um mineral raro. Mais tarde verificou-se que esses elementos não eram tão escassos quando considerados em termos de abundância na crosta terrestre. O túlio, por exemplo, que é o elemento mais raro, existe na mesma proporção que a prata, e o cério, que é o mais abundante, é tão comum quanto o chumbo [39].

Os elementos terras raras formam um grupo de elementos quimicamente semelhantes que possuem, em comum, a camada 4f parcialmente preenchida. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Enquanto que, os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior, desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada por elas.

À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, sendo que os orbitais 4f são significativamente os mais afetados. Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando íons terras raras com valência 3+ (RE³⁺), os orbitais 5s e 5p estão mais externos do que os orbitais 4f resultando na configuração [Xe]4f^N, em que N varia de 1 a 14 para íons Ce³⁺- Lu³⁺. Devido a essa característica, os íons RE³⁺ apresentam-se como bons candidatos para a geração do efeito PTCR em cerâmicas de BCT, uma vez que para o surgimento deste efeito é necessário à dopagem com um íon trivalente no sítio do Ba²⁺ ou pentavalente no sítio do Ti⁴⁺, como será discutido na próxima seção. Porém, alguns poucos terras raras também podem formar íons divalentes, como por exemplo, o samário (Sm), o európio (Eu) e o itérbio (Yb) [40], fato esse que não geraria compensação de cargas na dopagem do BCT e portanto não teríamos o aparecimento da semicondutividade e da característica PTCR.

2.5 - Termistores e o efeito PTCR

Termistores são sensores resistivos cuja principal função é exibir uma grande, prevista e precisa mudança na resistividade elétrica com a temperatura quando sujeito a uma correspondente variação de temperatura. Estes dispositivos podem ser de dois tipos: Os NTC (*Negative Temperature Coefficient*), que apresentam uma redução da resistividade com o aumento da temperatura; e os PTC (*Positive Temperature Coefficient*), que apresentam um aumento da resistividade com o aumento da temperatura, os quais são comumente chamados de PTCR (*Positive Temperature Coefficient of Resistivity*).

O interesse em se obter materiais termistores com diferentes características está centrado na gama de aplicações relacionadas com este efeito. Dispositivos termistores são encontrados em praticamente todos os equipamentos eletrônicos fabricados atualmente, desde aqueles com aplicações domésticas (celulares, condicionador de ar e televisores) até aqueles com aplicações militares (mísseis e aeronaves) e médicas (incubadoras infantis e equipamentos para hemodiálise), cujo princípio de aplicação é exatamente a variação da resistência com a temperatura, totalizando uma produção mundial em torno de $4,5\cdot10^8$ peças/ano (três décadas atrás) somente por um fabricante [13].

O titanato de bário foi um dos primeiros materiais no qual se observou o comportamento PTCR, sendo associado a uma combinação da transição de fase ferroparaelétrica com o efeito de blindagem da barreira de potencial na região de contorno de grão, devido ao ancoramento de elétrons nesta região. A produção de elétrons livres resulta da dopagem com íons trivalentes, no sítio do Ba²⁺, ou pentavalentes, no sítio do Ti⁴⁺. Pequenas quantidades de dopantes da ordem de 0,1 a 0,3 mol% resultam em um aumento da resistividade acima da temperatura de Curie (T_C) de até 9 ordens de grandeza [13,41,47]. O raio iônico do elemento dopante também é um parâmetro bastante importante para a definição do sítio de ocupação, ou seja, íons grandes como o La³⁺ (1,15 Å) tendem a ocupar o sítio do Ba²⁺ (1,35 Å), enquanto que íons pequenos como o Nb⁵⁺ (0,64 Å) ocupam preferencialmente o sítio do Ti⁴⁺ (0,68 Å). Porém, íons com tamanho intermediário, como o Er³⁺ (0,96 Å) podem ser acomodados em ambos os sítios e com diferentes mecanismos de compensação de carga [41].

Atualmente o modelo mais aceito para explicar o comportamento PTCR no BaTiO₃ dopado com doador é o modelo de Heywang–Jonker, proposto por Heywang [42] em 1961 e modificado por Jonker [43] em 1964. Este modelo pode ser dividido em duas partes, a parte proposta por Heywang e a parte proposta por Jonker, que respectivamente explicam o comportamento da resistividade acima e abaixo da temperatura de Curie.

Heywang assumiu a presença de uma camada bidimensional de armadilhas de elétrons, também chamada de estados aceitadores, ao longo do contorno de grão (Figura 2.6), exibindo propriedades elétricas diferentes das do grão do material. Os estados aceitadores podem ser oxigênio adsorvido, íons aceitadores segregados e vacâncias metálicas. Estes estados aceitadores atraem elétrons do interior do grão o que resulta em uma camada de depleção eletrônica com largura $b=N_s/2N_d$, em que N_d é a concentração de portadores de carga e N_s é a densidade de estados aceitadores ocupados no contorno de grão. Esta camada de depleção resulta em uma barreira de potencial no contorno de grão dada por:

$$\phi = \frac{e^2 N_s^2(T)}{8\varepsilon_0 \varepsilon_{gb}(T) N_d} \tag{2.5}$$

em que *e* é a carga do elétron, ε_0 é a permissividade do espaço livre e ε_{gb} é a permissividade relativa da região de contorno de grão. A densidade de estados aceitadores ocupados pode ser expressa pela distribuição de Fermi

$$N_{s}(T) = \frac{N_{s0}}{1 + \exp[(E_{f} + \phi(T) - E_{s})/kT]}$$
(2.6)

em que N_{s0} é a densidade de estados aceitadores, E_s é o nível de energia dos estados aceitadores, $E_f = kT ln(N_c/N_d)$ é a energia de Fermi e N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução.



Figura 2.6: Barreira de potencial devido ao armadilhamento de elétrons na região de contorno de grão [43].

A resistividade p está relacionada à altura da barreira potencial pela relação:

$$\rho(T) = \rho_g \left[1 + \frac{bkT}{d\phi} \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \right]$$
(2.7)

em que ρ_g é a resistividade do grão, *d* é o tamanho médio do grão e *k* é a constante de Boltzmann.

Acima do ponto de Curie, quando o BaTiO₃ dopado está na fase paraelétrica, a permissividade do contorno de grão diminui de acordo com a lei de Curie-Weiss com o aumento da temperatura. A correspondente barreira de potencial aumenta proporcionalmente resultando em um abrupto aumento na resistividade, Figura 2.7, que depende exponencialmente da barreira de potencial como dado pela Equação 2.7. A energia dos elétrons armadilhados no contorno de grão aumenta com a temperatura juntamente com a barreira de potencial. Quando a energia dos elétrons armadilhados alcança o nível de Fermi, estes elétrons começam a saltar para a banda de condução aumentando a condutividade.



Figura 2.7: Curva típica de resistividade versus temperatura de um material cerâmico termistor.

Porém, o modelo de Heywang não pôde, com precisão, explicar o comportamento PTCR abaixo de T_C . Posteriormente, Jonker [43] desenvolveu um modelo, que é apenas um refinamento do modelo de Heywang [42], levando em conta a polarização abaixo de T_C . Segundo o autor, como grãos adjacentes têm diferentes orientações cristalográficas, a direção da polarização é diferente de grão para grão. Está diferença cria uma polarização total perpendicular ao contorno de grão (ΔP_n) gerando o ancoramento de cargas no contorno, como ilustrado na Figura. 2.8. No caso do ancoramento de cargas negativas, cerca de 50% do total, a camada de depleção é parcialmente ou completamente preenchida, consequentemente há uma redução ou até eliminação da barreira de potencial. Por outro lado, nas regiões de carga positiva, o potencial da barreira é elevado e a condução diminui. Porém, não há modificação na condução porque os elétrons sempre seguem o caminho de menor barreira de potencial. Dessa forma, a relação para a barreira de potencial é reescrita na forma:

$$\phi = \frac{\left(e^2 N_s^2(T) - \Delta P_n^2\right)}{8\varepsilon_0 \varepsilon_{gb}(T) N_d} \tag{2.8}$$

em que ΔP_n é a componente da polarização perpendicular ao contorno de grão.



Figura 2.8: Polarização dos domínios ferroelétricos no contorno de grão [13].

Diversos outros modelos têm sido propostos [44,45,46] inclusive levando em conta a geração de cargas adicionais pelo efeito piezelétrico (ΔP_z – Equação 2.9) [45], porém a maioria deles tem como base o modelo inicial proposto por Heywang, e ainda não descrevem bem a curva de resistividade versus temperatura.

$$\phi = \frac{\left(e^2 N_s^2(T) - \left(\Delta P_n^2 + \Delta P_z^2\right)\right)}{8\varepsilon_0 \varepsilon_{gb}(T) N_d}$$
(2.9)

A produção de materiais cerâmicos termistores requer uma série de cuidados. A densidade de estados aceitadores junto à camada resistiva depende fortemente de parâmetros de processamento, tais como pressão parcial de oxigênio e/ou atmosfera redutora, temperaturas de sinterização e de tratamento térmico, taxas de resfriamento, impurezas dos reagentes, além de outros fatores cinéticos [12,13,47].

Estudos sobre a influência da atmosfera durante a sinterização do BaTiO₃ vêm sendo bastante discutido. É reportado que resfriamento em atmosfera oxidante melhora o salto

PTCR em relação à atmosfera redutora, sugerindo que o aumento no efeito PTCR está diretamente ligado as condições oxidantes durante o resfriamento [12].

2.6 - Espectroscopia de Impedância [6,48]

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico pode produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais).

Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{2.10}$$

em que a parte real ε' é a permissividade relativa, e a parte imaginária ε'' traduz o fator de dissipação de energia do material. A dissipação de energia sob a forma de calor é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e é dada pela expressão:

$$\tan\delta = \varepsilon'' \varepsilon' \tag{2.11}$$

A permissividade relativa (ε) e a perda dielétrica ($tan\delta$) são parâmetros de grande importância no estudo e na aplicação tecnológica de materiais ferroelétricos. Um exemplo ilustrativo é o seu papel determinante na miniaturização dos dispositivos de memória, baseados em componentes capacitivos. Capacitores com maior permissividade relativa podem possuir parâmetros geométricos reduzidos, e por esta razão, os materiais ferroelétricos, que possuem valores tipicamente altos de permissividade, são bons candidatos para este tipo de aplicação. Também é requerido que a perda dielétrica ($tan\delta$) seja pequena, para evitar alterações na informação armazenada.

A técnica utilizada para caracterização dessas grandezas é a Espectroscopia de Impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado $V * (t) = V_0 e^{i\omega t}$, respondendo à excitação com uma corrente $I * (t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$, em que φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida como a razão $Z^*(\omega) = V^*(t)/I^*(t)$, em que o asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos. Por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, a impedância é um conceito mais geral do que a resistência elétrica. A espectroscopia de impedância é uma ferramenta de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta do sistema e a frequência do estímulo aplicado. Nesta técnica, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de Z^* , tomadas em um intervalo de frequências ω . Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: i) a impedância Z^* ; ii) o módulo elétrico M^* ; iii) a admitância Y^* ; iv) a permissividade ε^* . Estes formalismos estão inter-relacionados através das expressões:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \tag{2.12}$$

$$\varepsilon^{*}(\omega) = Y^{*}(\omega) / i\omega C_{0} = 1 / i\omega C_{0} Z^{*}(\omega)$$
(2.13)

$$Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega) \tag{2.14}$$

em que C_0 é a capacitância da célula de medida.

Utilizando as relações 2.10 e 2.13 podemos reescrever a permissividade complexa como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{d}Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon''$$
(2.15)

em que ε_0 é a permissividade do vácuo, d é a espessura da amostra e A é a área dos eletrodos.

Separando a parte real e imaginária na equação (2.15), obtemos as relações:

$$\varepsilon' = -\frac{d Z''}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2}$$
(2.16)

$$\varepsilon'' = -\frac{d Z'}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2}$$
(2.17)

Desse modo, medindo-se Z' e Z'' podemos caracterizar a permissividade da cerâmica em função da frequência de excitação.

Uma das principais vantagens das medidas dependentes da frequência é que a contribuição do efeito do grão, do contorno de grão e dos eletrodos pode ser facilmente separada se os tempos de relaxação forem diferentes o bastante para permitir essa separação.

No ajuste dos dados experimentais, a resposta das amostras cerâmicas pode ser representada por circuitos equivalentes que podem combinar resistores (R), capacitores (C) e indutores (I). O modelo *brick layer* é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. Como ilustrado na Figura 2.9, o modelo *brick layer* aproxima a microestrutura de um corpo cerâmico a um conjunto de grãos cúbicos separados por

contornos de grãos planos (Figura 2.9a). Em sistemas microcristalinos, a contribuição referente aos contornos paralelos ao campo aplicado é desprezada devido a sua alta resistividade (Figura 2.9b).



Figura 2.9: Representação esquemática do modelo brick layer. (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.

As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos *RC* paralelos ligados entre si em série (Figura 2.9c), e a impedância de cada bloco *RC* é dada pela expressão:

$$Z^*_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}.$$
(2.18)

que pode ser reescrita como

$$Z^{*}_{RC}(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^{2}]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^{2}]} = Z' + iZ''$$
(2.19)

em que o parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito.

Tomando a Equação 2.19, e representando Z^* em função de Z', tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(Z''\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$
(2.20)

que é a equação de uma circunferência com raio R/2 e centro em R/2. Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo (conhecido como diagrama de Nyquist) fornece um arco semicircular (Figura. 2.10a), cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R. Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo (que corresponde à frequência ω_0) tem-se:

$$Z' = Z'' = R / 2 \tag{2.21}$$

A condição (2.21), combinada com a Equação 2.20, resulta na relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \tag{2.22}$$

em que ω_0 é a frequência de relaxação.

Na prática, no entanto, os dados experimentais nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias. Frequentemente o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a Figura 2.10b, e o arco fica descentralizado. Nestes casos o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$. Quando isto ocorre, a Equação 2.18 é substituída pela equação empírica:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{\psi}} \tag{2.23}$$

em que o parâmetro ψ assume valores entre zero e um e depende do ângulo de descentralização θ (ver Figura 2.10b) através da relação:

$$\theta = (1 - \psi)\frac{\pi}{2} \tag{2.24}$$

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Quando $\psi = 1$, a Equação 2.23 reduz-se à impedância de um elemento *RC* paralelo com valor único para τ . Para valores $\psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (*CPE*), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante recebe esta designação porque sua impedância, $Z_Q = (i\omega C)^{-\psi}$, é caracterizada pelo fato de possuir um ângulo de fase (*i*)^{- ψ} que é constante para qualquer valor de ω .



Figura 2.10: (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ .

Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo, dessa forma, os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos. De uma maneira

geral, o arco correspondente aos contornos de grãos aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto que, a contribuição intra-grão é observada na região de frequências mais altas.

A partir dos valores de resistência, obtidos nos ajustes dos dados experimentais, é possível calcular a condutividade elétrica, a qual em sistemas cristalinos é termicamente ativada e obedece à lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = \frac{L}{RA}$$
(2.25)

em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante de Boltzmann, Té a temperatura em Kelvin, σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, L é a espessura da amostra, A é a área da seção transversal (área do eletrodo) e R é a resistência. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $ln\sigma$ em função de 1/T.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Método Pechini

Para síntese dos pós de BCT na estequiometria $Ba_{0,77}Ca_{0,227}RE_{0,003}TiO_3$ (RE = La^{3+} , Y³⁺, Er³⁺, Nd³⁺ e Eu³⁺) utilizamos o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Esse método foi proposto por Pechini [15] em 1967 para a obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalino terrosos e de chumbo, e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados cátions metálicos distribuídos homogeneamente.

O método dos precursores poliméricos consiste basicamente na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster que é resultado da reação de esterificação entre um ácido e o poliálcool. Neste processo, o acido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante.

As vantagens da utilização do método Pechini advêm do fato deste proporcionar um bom controle da estequiometria, permitir a obtenção de materiais em temperaturas inferiores aos métodos convencionais (por exemplo, reação de estado sólido), proporcionar um bom grau de homogeneidade química, levar a obtenção de pós nanométricos e ao seu baixo custo de implantação, além de não necessitar de atmosfera especial ou vácuo [15,49]. A Figura 3.1 é uma representação esquemática das etapas do processo Pechini.



Figura 3.1: Representação esquemática das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini [6].

3.2 - Termogravimetria (TG)

Na análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* - TGA) a variação da massa da amostra é monitorada, em uma atmosfera controlada, em função do aumento linear da temperatura. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliarmos e identificarmos os processos de decomposição térmica, determinando as temperaturas em que ocorrem e a quantidade. A curva da variação da massa ou porcentagem de massa da amostra durante o processo térmico nos fornece a curva de decomposição térmica.

As medidas de TG foram feitas para o polímero precursor do BCT, após secagem a 100 °C/24h, em atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min., da temperatura ambiente até 1300 °C.

3.3 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial (*Differential thermal analysis* - DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura seguindo uma taxa constante. A curva de DTA registra a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência inerte em função da temperatura.

Quando um material sofre uma reação físico-química durante um processo térmico, ele pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) energia. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a vales e picos nas curvas de DTA. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, combustão e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [50]. O objetivo desta análise, juntamente com a TG, foi determinar a temperatura ótima para formação da fase.

As medidas de DTA e TG foram realizadas simultaneamente em um sistema SDT 2960 da TA Instruments.

3.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry* - DSC) é uma técnica que mede a quantidade de energia absorvida ou emitida de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. O objetivo da análise de DSC foi determinar a temperatura na qual ocorre transição de fase.

A análise de DSC foi realizada em atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 300 °C. Foi utilizado um calorímetro, modelo DSC 2010 da TA Instruments.

3.5 - Sinterização

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual pós-compactados, cristalinos ou não, são submetidos a tratamento térmico de modo a formar um único sólido coerente [51].

Quando todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo de sinterização, tem-se a sinterização no estado sólido. Enquanto que, quando há a formação de um líquido temos a sinterização via fase líquida.

As variáveis importantes no processo de sinterização são:

- A temperatura de processamento;
- O tempo utilizado em cada processo;
- O tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico;
- A composição do sistema, incluindo aditivos e atmosfera;
- O controle de pressão para casos em que é usada prensagem a quente ou controle da atmosfera.

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

Para a sinterização, os pós foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/ml), e em seguida conformados, por prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1,5 mm de espessura por 4 mm de diâmetro. Após a prensagem, as amostras foram aquecidas à taxa de 2 °C/min por 30 min a 400 °C, para eliminação do ligante orgânico, e em seguida, foi iniciado o processo de sinterização, seguindo uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, em forno elétrico em atmosfera aberta até 900 °C, seguido pela adição de atmosfera redutora (H₂/N₂-5%/95%) até 1350 °C com patamar de 6h. Durante o resfriamento três condições foram utilizadas: i) resfriamento em atmosfera aberta; ii) em atmosfera redutora de H₂/N₂-5%/95%; e iii) em atmosfera de O₂

até 900 °C; com restante do resfriamento feito em atmosfera aberta, como ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Gráfico esquemático ilustrando as rampas e atmosfera utilizadas durante a sinterização. A linha azul indica o início do resfriamento e a região onde houve utilização, separadamente, de três atmosferas distintas: Atmosfera ambiente; Redutora (H_2/N_2) ; e Oxidante (O_2) .

3.6 - Medidas de densidade

As amostras sinterizadas tiveram suas densidades determinadas utilizando o método de imersão de Arquimedes, em que o volume de um corpo cerâmico pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, em nosso caso água destilada.

O procedimento experimental para medida do volume das amostras foi feito utilizando um aparato comercial da Marte:AY220. Neste arranjo, os valores de densidade foram obtidos de acordo com a expressão:

$$\rho = \frac{m_{\rm s}}{m_u - m_{\rm sub.}} \rho_0 \tag{3.1}$$

em que m_s é a massa seca, m_u é a massa da amostra úmida, $m_{sub.}$ é a massa da amostra submersa e ρ_0 é a densidade da água na temperatura em que a medida foi realizada.

Inicialmente, mediu-se a massa seca, e em seguida, o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir a massa úmida, o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. O corpo cerâmico, então, foi colocado sobre a balança para determinar a massa úmida. Em seguida, a amostra foi colocada sobre uma cesta de metal imersa em água destilada para determinar sua massa submersa.

3.7 - Difração de Raios X

Para análise da estrutura cristalina das amostras foi usada à técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre as redes cristalinas, de modo que os raios X podem ser difratados pelos cristais.

No difratômetro, um feixe monocromático de raios X é produzido através da interação entre elétrons acelerados e um alvo de cobre. Considerando dois raios X monocromáticos, com comprimento de onda λ , incidentes segundo um ângulo θ , e refletidos por planos cristalinos paralelos. A interferência entre os raios refletidos será construtiva, dando origem a um pico no padrão de difração, sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a n λ , em que n=1,2,3,.... Esta diferença de trajetórias é $2d_{hkl}sen\theta$, em que d_{hkl} é a distância entre dois planos consecutivos. Deste modo, a condição para interferência construtiva é dada pela expressão n $\lambda = 2d_{hkl}sen\theta$, que é conhecida como a lei de Bragg. Na Figura 3.3 temos o esquema que ilustra a difração de raios X em um sólido cristalino.

O sistema de medidas é constituído basicamente de uma fonte monocromática de raios X, incidindo na amostra a ser estudada, e um detector para coletar os raios difratados. Os raios serão difratados pelos planos cristalinos formando um ângulo θ com o feixe de raios incidentes e que satisfaçam a equação de Bragg. Cada fase cristalina possui um padrão característico de difração, caracterizado pela posição e intensidade relativa dos picos. A análise qualitativa da fase estudada foi feita utilizando o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA). As medidas de difração por raios X foram realizadas no difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC usando a radiação K_{α} do cobre no intervalo 20 de 20° a 60°, em modo de varredura contínua, ao passo de 2 °/min.



Figura 3.3: Esquema ilustrando a difração de raios X.

3.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a microestrutura dos corpos cerâmicos após o processo de sinterização.

Na microscopia eletrônica de varredura a área da amostra a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [52].

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem qualquer tratamento térmico, químico ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo Quanta 200 FEG da FEI). O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, de acordo com as normas da ASTM [53]. De acordo com a norma, em materiais em que não há direção preferencial de crescimento de grãos, é necessário um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos 3 regiões distintas, e em seguida é montado um histograma da contagem versus o tamanho do grão, cujo máximo da curva em um ajuste gaussiano neste histograma representa o valor médio dos grãos, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos.

3.9 - Espectroscopia de Impedância

Como discutido na seção 2.6, a técnica de espectroscopia de impedância consiste em submeter à amostra a um potencial alternado, sendo que o material responde a este sinal com uma corrente elétrica também alternada e com uma diferença de fase em relação ao potencial. As medidas de impedância foram realizadas com intuito de fazer a caracterização elétrica e verificar o comportamento PTCR das cerâmicas.

Para realização das medidas elétricas foram confeccionados contatos elétricos pintando tinta platina sobre as faces polidas das cerâmicas sinterizadas, e tratando-as termicamente a 700 °C/30min, para eliminação do solvente e cristalização do eletrodo. As

medidas elétricas foram realizadas em um analisador de impedância comercial (Solartron 1260) sob aplicação de um potencial constante de 1,5 V e variação da frequência de 1Hz a 10MHz. Os dados foram obtidos sob condições isotérmicas durante o ciclo de resfriamento, no intervalo de temperatura de 360 a 40 °C.

Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo *Brick-Layer*, usando o *software* Zview [54]. Neste modelo, cada semicírculo é representado por um circuito constituído de componentes eletrônicos, que em nosso caso, foi utilizado um resistor R conectado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), como discutido na seção 2.6.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Síntese dos pós

Inicialmente os precursores catiônicos foram, separadamente, misturados ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), na razão molar 1:6 para o titânio, e 1:3 para o bário e o cálcio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas (\approx 70 °C) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etilenoglicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2. Por fim as soluções foram misturadas e então foi acrescentado o dopante. Após a completa homogeneização, o pH foi ajustado entre 8 e 9, com a adição de hidróxido de amônia. A temperatura foi elevada até 100 °C para eliminação do excesso de água e polimerização. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Em seguida, fizemos a calcinação a 600 °C/4h para promover a quebra da cadeia polimérica. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma que resume o processo de obtenção do BCT pelo método Pechini.



Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese do Ba_{0,77}Ca_{0,227}RE_{0,003}TiO₃ pelo método Pechini.

Os reagentes utilizados na síntese das cerâmicas de BCT pelo método dos precursores poliméricos estão na Tabela 4.1.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Acetato de bário	BaC ₄ H ₆ O ₄	99	Sigma-Aldrich
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	99	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titânio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	99	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	Vetec
Nitrato de neodímio	$Nd(NO_3)_3:6H_2O$	99,9	Aldrich
Nitrato de lantânio	$La(NO_3)_3:6H_2O$	99	Vetec
Nitrato de ítrio	$Y(NO_3)_3:6H_2O$	99,995	Aldrich
Cloreto de érbio	ErCl ₃ :6H ₂ O	99,995	Aldrich
Cloreto de európio	$Eu(NO_3)_3$	99,9	Aldrich

Tabela 4.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de BCT.

Após a síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG da resina do BCT com o intuito de estimar a temperatura necessária para a calcinação do material. As medidas foram realizadas para o polímero precursor do BCT (após secagem a 100 °C/24h), utilizando atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$) e seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., da temperatura ambiente até 1300 °C. Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas de DTA e TG da solução precursora do BCT. Como pode ser visto, há vários processos de decomposição. Em resumo, eles podem ser subdivididos em hidrólise, condensação, oxidação e reações de combustão.

No primeiro estágio, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 230 °C, há a presença de um pico endotérmico acompanhado por uma perda de massa em torno de 4%, que ocorre devido à eliminação de água adsorvida e reações de hidrólise e condensação. No segundo estágio (de ~ 230°C a ~ 480°C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 10%, seguido por pequenas reações exotérmicas, relacionados às reações de oxidação e combustão. No terceiro estágio (de ~ 480 °C a ~ 560 °C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 10% com a presença de um pico exotérmico bastante intenso, relacionado com reações de combustão e consequente cristalização confirmada após a análise dos resultados de difração de raios X (como mostrado na Figura 4.3). No quarto estágio, observase uma perda de massa em torno de 1% até aproximadamente 700 °C, possivelmente material orgânico residual. Dessa forma, para a obtenção da fase cristalina desejada, estes resultados sugerem uma calcinação acima de 700 °C. Entretanto, para evitar a utilização de cadinhos de

alumina ou quartzo e minimizar o risco de contaminação, foi utilizada temperatura de calcinação de 600 °C/4h em barcas de vidro.



Figura 4.2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do BCT após secagem a 100 °C/24h.

4.2 - Caracterização estrutural

A verificação da fase cristalina foi feita utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós de BCT calcinados a 600 °C/4h, na estequiometria Ba_{0,77}Ca_{0,227}RE_{0,003}TiO₃, onde RE (Eu³⁺, La³⁺, Y³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺) é o íon terra rara dopante. Nesta temperatura pode-se observar a formação da fase do BCT com estrutura pseudo-cúbica, sendo que uma das características é um único pico em $2\theta \approx 45^{\circ}$, que ocorre devido ao reduzido tamanho das partículas. Também é possível observar a presença das fases BaCO₃ (círculo cheio) e de TiO₂ (círculo vazado) indicando que a reação de formação ainda está incompleta.

Para a sinterização, os pós calcinados a 600 °C/4h foram conformados por prensagem uniaxial em corpos cilíndricos de ~4 mm de diâmetro por ~1,5 mm de espessura, adquirindo densidade a verde de $45 \pm 5\%$, e sinterizados a 1350 °C que é a temperatura mais usada para o

estudo de materiais PTCR [55,56]. Além disso, alguns trabalhos mostraram que o salto PTCR aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e com o tempo de patamar [37,57].



Figura 4.3: Difratogramas de raios X dos pós de BCT dopados calcinados a 600 °C/4h.

Os difratogramas das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/6h são apresentados na Figura 4.4. Como pode ser observado, foi obtida a fase majoritária do BCT e uma pequena quantidade da fase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (círculos cheios), a qual está relacionada a excesso de TiO₂. Apesar de não observarmos segunda fase nas cerâmicas dopadas com La³⁺ e Y³⁺, veremos na próxima seção, por meio das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, que há outra fase nessas cerâmicas, não detectadas pelos resultados de DRX.

Diversos trabalhos usam uma pequena quantidade de TiO_2 como aditivo para sinterizar o BaTiO₃ via fase líquida [2,59], devido a presença de um ponto eutético a 1320°C em seu diagrama de fases [2], melhorando assim o transporte de massa e possibilitando uma maior densificação em temperaturas mais baixas. Durante o resfriamento esta fase é cristalizada resultando na formação da fase intergranular Ba₆Ti₁₇O₄₀ como é sugerido pelo diagrama de fases na Figura 4.5.

É importante ressaltar que esse excesso de TiO₂ não foi proposital, podendo ser erro estequiométrico ou induzido por defeitos durante a sinterização. Alguns trabalhos reportam a

possível formação da fase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ em materiais dopados com íons doadores, devido a mecanismos de compensação de carga que levam a formação de TiO₂. Morrison *et al.* [60], usando técnicas experimentais e o diagrama de fases do sistema $BaO-La_2O_3$ -TiO₂, propuseram que a incorporação do dopante é compensado por vacância de Ti, o que pode resultar no excesso de TiO₂, o qual pode induzir a formação da fase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Smyth [61] propôs dois mecanismos de compensação de carga: um por vacância de Ti e outro por compensação eletrônica, sendo que a coexistência dos dois pode resultar na formação de TiO₂ e consequentemente de $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Dessa forma, o excesso de TiO₂ e consequentemente a formação da fase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ pode ser resultado de mecanismos de compensação de defeitos e não um erro de estequiometria inicial. A confirmação desta hipótese poderá ser feita com medidas quantitativas de análise elementar.



Figura 4.4: Difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/6h.



Figura 4.5: Diagrama de fases do sistema BaO-TiO₂[2].

4.3 - Caracterização microestrutural

A análise microestrutural foi realizada através de medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 4.6 são apresentadas imagens das superfícies das cerâmicas. Como se pode observar, todas as composições apresentaram uma distribuição homogênea de tamanho de grão, ou seja, sem crescimento anômalo do grão, sugerindo que não há excesso de Ti por desvio de estequiometria. Também é possível observar a presença de uma segunda fase, estruturas de formas alongadas, em todas as cerâmicas. Como observado anteriormente nos difratogramas de raios X (Figura 4.4), podemos sugerir que está segunda fase é o $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. No caso particular das cerâmicas dopadas com Y^{3+} e La^{3+} , observamos também a presença de outra fase nas imagens, porém não verificada nas medidas de raios X, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica. Acreditamos que essa segunda fase seja a mesma encontrada nas outras cerâmicas dopadas.



Figura 4.6: Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/6h. a) BCT_Er; b) BCT_Eu; c) BCT_Y; d) BCT_Nd; e) BCT_La.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores do tamanho médio dos grãos, onde o sinal ± indica a distribuição de tamanho de grãos, que foi determinado pelo método dos interceptos para todas as composições [52] e em complemento também são apresentadas as densidades relativas obtidas pelo método de Arquimedes.

Amostra	Densidade	Tamanho de grãos (µm)
BCT_Er	(91±1)%	(20 ± 7)
BCT_Eu	(91±1)%	(14 ± 7)
BCT_La	(96±1)%	(7 ± 3)
BCT_Nd	(91±1)%	(11 ± 4)
BCT_Y	(95±1)%	(13 ±5)

Tabela 4.2: Densidade relativa e tamanho médio de grão das amostras cerâmicas sinterizadas.

4.4 - Caracterização dielétrica e determinação da temperatura de Curie

A caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos sinterizados a 1350 °C/6h foi realizado por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância. Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são apresentadas as curvas da constante dielétrica das cerâmicas produzidas, seguindo três diferentes condições de atmosfera durante o resfriamento no processo de sinterização. Nestas curvas os pontos representam as medidas em cada temperatura e as linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

Como comportamento geral, observamos que praticamente todas as amostras apresentaram um pico na constante dielétrica (temperatura de Curie) entre 100-120 °C, exceto para as cerâmicas dopadas com Nd (resfriadas em ar e H_2/N_2) na região de baixa frequência, que apresentaram um deslocamento para temperaturas maiores. Isso pode ser devido à polarização interfacial que pode acontecer em regiões de baixas frequências. Além disso, não foi possível determinar com precisão a temperatura de transição de fase, sendo necessária uma técnica auxiliar como será discutido mais a frente. De acordo com a literatura e os modelos propostos para explicação do efeito PTCR [42,43], o máximo da constante dielétrica coincide com o mínimo da resistividade (Equação 2.7).

Também observamos um elevado valor da constante dielétrica, maiores nas cerâmicas dopadas com La e Nd, quando comparado com o BCT puro [6,9], o qual está relacionado à condução eletrônica resultante da compensação de carga após a dopagem.



Figura 4.7: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em O₂. a) BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd.





Figura 4.8: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em ar. a) BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd.



Figura 4.9: Constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas resfriadas em H_2 - N_2 . a) BCT_Er; b) BCT_Y; c) BCY_La e d) BCT_Nd

Como técnica alternativa para a determinação da temperatura de Curie, foi utilizada a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Nesta técnica, a variação de calor gerado por transição de fase estrutural resulta em um pico endotérmico, permitindo dessa forma uma determinação mais precisa da temperatura de Curie, a qual será utilizada nas discussões relativas ao efeito PTCR.

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas de DSC das cerâmicas sinterizadas com resfriamento em ar atmosférico. Como pode ser visto, os valores da temperatura de transição estão em torno de 120 °C, próximo ao intervalo estimado (100-120 °C) através das curvas da constante dielétrica. Também observamos uma pequena variação da temperatura de transição com o dopante utilizado, porém uma discussão conclusiva ainda não foi possível. Em princípio duas hipóteses podem ser levantadas: i) a primeira relacionada a mudanças estruturais na célula unitária da matriz hospedeira, gerada pela incorporação dos dopantes, as quais poderiam ser observadas por meio de Refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X. Porém a concentração dos dopantes é muito baixa, possivelmente abaixo do limite de detecção da técnica de DRX; ii) dependência com o tamanho médio dos grãos; podemos notar que as cerâmicas com menor tamanho de grão possuem menor temperatura de transição de fase.



Figura 4.10: Análise de DSC das cerâmicas de BCT dopadas com La, Nd, Y, Er e Eu.

4.5 - Estudo do comportamento PTCR

4.5.1 - Cerâmicas dopadas com Eu

Nessa primeira parte foi investigado o efeito PTCR em materiais cerâmicos de BCT dopados com íons de Eu. Isto se deve por ele ter apresentado um comportamento distinto das outras amostras (como será visto na seção 4.5.2).

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT dopadas com Eu e sinterizadas a 1350 °C por 6h em diferentes condições de atmosfera durante o resfriamento. Nestes espectros, o diâmetro do semicírculo no eixo das abscissas (ρ') nos fornece a resistividade do material estudado (já corrigida para as dimensões da amostra). As altas resistividades das amostras sinterizadas, juntamente com os limites de detecção de nosso sistema de medidas, impossibilitaram a obtenção dos semicírculos fechados na faixa de temperatura estudada.

Nas Figuras 4.11a, 4.11b e 4.11c são apresentados os espetros de impedância para cerâmicas resfriadas em ar atmosférico, H₂/N₂ e O₂, respectivamente, e medidas em três temperaturas distintas, à "temperatura ambiente", próximo à temperatura de transição de fase e próximo ao que seria o máximo na resistividade de um material PTCR (estimado baseado nas outras composições estudadas). Em um material com propriedades PTCR, como o BT dopado, é de se esperar uma pequena redução na resistividade entre 40 °C e 120 °C, abaixo da transição de fase, e um abrupto aumento acima de ~120 °C até atingir o seu valor máximo (ver Figura 2.7). Entretanto, para todas as condições de sinterização foi observado que as cerâmicas possuem uma alta resistividade a "temperatura ambiente" e que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, comportamento esse característico de um material dielétrico normal, ou seja, não foi observado um comportamento PTCR nas cerâmicas de BCT_Eu.

Uma possível explicação para esse comportamento é que o Eu^{3+} estaria ocupando o sítio do Ti⁴⁺ com compensação por vacância de oxigênio, como sugerido na Equação 4.1, ao invés de ocupar o sítio do Ba²⁺, mantendo dessa forma a resistividade alta.

$$Eu_2O_3 + 2Ti_{T_1} + O_0 \rightarrow 2Eu_{T_1} + V_0^{\bullet\bullet} + 2TiO_2$$

$$\tag{4.1}$$

Por outro lado, a condutividade em baixas temperaturas poderia ser originada devido às condições redutoras durante a sinterização, que resultaria em uma compensação eletrônica com a formação de vacâncias de oxigênio. Contudo, medidas de EPR têm mostrado uma tendência de incorporação do Eu^{2+} no sítio do Ba^{2+} [62], fato esse que também resultaria em um material com alta resistividade.



Figura 4.11: Diagramas de impedância do BCT dopado com Eu^{3+} em diferentes temperaturas; a) resfriamento em ar; b) resfriamento em H₂/N₂; c) resfriamento O₂.

Outra possível explicação para esse efeito seria então a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} que pode acontecer devido ao uso de atmosfera redutora (95%N₂ + 5%H₂) durante a sinterização. O uso de atmosfera redutora para reduzir o Eu^{3+} para o Eu^{2+} tem sido usado por diversos autores [40,63] no estudo das propriedades fosforescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons de európio. Dessa forma, a incorporação do Eu^{2+} no sitio do Ba²⁺ não levaria a mecanismos de compensação de carga, como representado pela Equação 4.2, e o material continuaria apresentando uma alta resistividade à temperatura ambiente e um comportamento dielétrico normal. Diante das hipóteses levantadas e de nossas condições de produção das cerâmicas, bem como dos resultados encontrados, acreditamos que está terceira hipótese é mais provável.

$$Eu_2O_3 + 2Ba_{Ba} \to 2Eu_{Ba} + 2BaO + \frac{1}{2}O_2$$
 (4.2)

Como conclusão parcial, independente do mecanismo de compensação que acontece nas amostras de BCT dopadas com Eu, foi observado um comportamento dielétrico normal com redução da resistividade com o aumento da temperatura e dessa forma, não há comportamento semicondutor do tipo PTCR nestas amostras. Portanto, para a sequência do presente estudo, as amostras de BCT_Eu não foram analisadas.

4.5.2 - Influência do dopante e da atmosfera de sinterização

Nesta seção vamos investigar o comportamento das cerâmicas de BCT dopadas com Er, Y, Nd ou La, submetidas às mesmas condições de aquecimento e resfriamento, como apresentado na seção 3.5.

A Figura 4.12 apresenta as curvas da resistividade total (contribuição da resistividade do grão somada a do contorno de grão) em escala logarítmica em função da temperatura, para cerâmicas sinterizadas sob diferentes condições de resfriamento. Todas as amostras foram sinterizadas em atmosfera redutora (H₂/N₂ – 5%/95%) com o intuito de aumentar à condutividade a temperatura ambiente (Equação 4.3) e, então, foram resfriadas em diferentes atmosferas (ar atmosférico, O₂ e H₂/N₂), com a finalidade de investigar a influência dessas atmosferas no efeito PTCR paralelamente aos efeitos do íon dopante. Na reação descrita na Equação 4.3, um íon de oxigênio da matriz hospedeira (O₀) pode ser transformado em $\frac{1}{2}$ molécula de O₂, sob condições de atmosfera redutora e elevação da temperatura, criando uma vacância de O (V₀^{••}) e um par de elétrons (*e*), como mecanismo de compensação de carga.

$$O_o \to \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2e' \tag{4.3}$$

Como comportamento geral, foi observada uma resistividade mínima ($\rho_{mín}$) entre 40°C e 120°C, e resistividade máxima (ρ_{max}) entre 200 °C e 240 °C, para praticamente todas as amostras e sob as diferentes condições de atmosfera. Especificamente observando o efeito do dopante, foi observado um salto na resistividade ($\rho_{máx}/\rho_{mín}$) maior para o BCT_La e BCT_Er, e menor para BCT_Y e BCT_Nd.



Figura 4.12: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com Er^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} e La^{3+} . a) resfriamento em ar; b) resfriamento em O₂ e c) resfriamento em H₂/N₂.

Considerando agora os efeitos gerados pela atmosfera e mantendo um mesmo dopante (Figura 4.13). Pode-se observar um comportamento similar entre as cerâmicas dopadas com Er^{3+} , Y^{3+} e Nd³⁺, no qual as cerâmicas sinterizadas com resfriamento em ar apresentaram

menor resistividade e menor ρ_{min} do que àquelas resfriadas em O₂ e H₂/N₂. Já para as amostras dopadas com La, esse comportamento não foi observado, e os valores permaneceram muito próximos, independente da atmosfera utilizada.

O efeito da atmosfera é bastante estudado na literatura, entretanto, há muita divergência com relação ao seu real papel no comportamento do efeito PTCR. Estudos submetendo materiais PTCR a tratamentos térmicos em atmosfera de gases halogênios foram realizados e mostraram que há um aumento no salto PTCR devido à criação de estados aceitadores [56]. Mas é mais comum encontramos trabalhos que reportam o comportamento PTCR em condições de atmosfera redutora e/ou oxidante. Ao submeter um material em condições redutoras, é esperado um aumento na condutividade devido aos mecanismos de compensação de carga, e ao resfriar em condições oxidantes se espera que haja adsorção de oxigênio na região de contorno de grão, os quais vão atuar como estados aceitadores melhorando o salto PTCR.



Figura 4.13: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com Er^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} e La³⁺ em diferentes atmosferas durante o resfriamento.

Nas Figuras 4.13a, 4.13b e 4.13c o comportamento da curva da resistividade em função da temperatura para as cerâmicas tratadas em atmosfera de O_2 e H_2/N_2 são similares, apresentando uma maior resistividade e um menor salto em relação às cerâmicas resfriadas em ar atmosférico. Nas cerâmicas resfriadas em H_2/N_2 o menor salto pode estar relacionado à desadsorção de oxigênio no contorno de grão devido às condições redutoras. Enquanto que, aquelas resfriadas em O_2 a diminuição na quantidade de vacâncias de oxigênio faz com que tenha um menor salto na resistividade.

Na Tabela 4.2 e 4.3 são apresentados os principais valores numéricos das curvas da resistividade em função da temperatura, em que se pode concluir que ar atmosférico (ambiente) foi suficiente para que houvesse a adsorção de oxigênio no contorno de grão, com a eficiência necessária para obtermos um maior salto da resistividade.

Tubela 4.5. Timelpuis valores das carvas da resistividade.												
Amostra		Ar			O ₂			H_2/N_2				
	$\rho_{T.amb.}$	ρ_{min}	$\rho_{m\acute{a}x}$	T _{máx}	$\rho_{T.amb.}$	ρ_{min}	$\rho_{m\acute{a}x}$	T _{máx}	$\rho_{T.amb.}$	$\rho_{mín}$	$\rho_{m\acute{a}x}$	T _{máx}
BCT_Er	7,6E3	6,0E3	1,1E6	240	6,3E6	2,2E6	9,8E7	200	9,2E5	9,2E5	1,6E8	200
BCT_Y	6,5E5	5,1E5	3E7	220	7,2E6	3,5E6	6,2E7	200	3E6	2,9E6	1E8	200
BCT_Nd	2,9E4	2,9E4	1,3E6	240	3E5	2,8E5	7,5E6	220	4,2E5	4,2E5	1,5E7	200
BCT_La	1,5E5	1,5E5	4,6E7	220	1,3E5	1,3E5	8,7E6	240	5,4E4	5,4E4	1E7	220

Tabela 4.3: Principais valores das curvas da resistividade.

Tabela 4.4: Salto PTCR para cerâmicas de BCT dopadas.

Amostra	$log(\rho_{máx}/\rho_{min})$ (ar)	$log(\rho_{máx}/\rho_{min}) (O_2)$	$log(\rho_{máx}/\rho_{mín}) (H_2/N_2)$
BCT_Er	2,3	1,6	2,2
BCT_Y	1,8	1,2	1,5
BCT_Nd	1,7	1,4	1,5
BCT_La	2,5	1,8	2,2

Na Figura 4.14 são apresentadas em um mesmo plano as curvas da resistividade versus temperatura para todas as amostras estudadas. Adicionalmente na Tabela 4.2 e 4.3 estão resumidos os principais valores das curvas da resistividade de todas as amostras. Foi possível observar que as cerâmicas dopadas com La³⁺ e Er³⁺ apresentaram um maior salto PTCR com relação às dopadas com Nd³⁺ e Y³⁺, e que as dopadas com Er³⁺ apresentaram menor resistividade com salto similar à dopada com La³⁺. Esse comportamento mais resistivo da cerâmica com La³⁺ talvez seja devido ao seu menor tamanho de grão comparado as outras (7±3 µm), o que proporciona uma maior densidade de contorno de grão e consequentemente uma maior resistividade. Além disso, as amostras dopadas com Nd³⁺ apresentaram resistividade comparada às dopadas com Er³⁺ mas com menor salto.

Portanto, podemos concluir que as cerâmicas dopadas com La^{3+} e Er^{3+} e resfriadas em ar atmosférico apresentaram um melhor comportamento PTCR em relação às outras cerâmicas.



Figura 4.14: Resistividade em função da temperatura para cerâmicas de BCT dopados com Er^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} e La³⁺ variando atmosferas durante o resfriamento.

4.5.3 - Separação das contribuições de grão e contorno de grão

Na seção anterior foram apresentados e discutidos os resultados da resistividade total (contribuição da resistividade do grão somada a do contorno de grão). Para uma melhor discussão dos resultados, efetuaremos nesta seção a separação das contribuições de cada região, grão e contorno, para o efeito PTCR.

A Figura 4.15 ilustra como exemplo o espectro de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT dopada com Y e medido a 360 °C. Neste espectro, os círculos vazados representam os pontos experimentais, os círculos cheios o logaritmo da frequência (cujos valores são indicados pelos números) e a linha vermelha representam os ajustes teóricos baseados no modelo de circuitos equivalentes (como apresentado na seção 2.6, na Figura 2.10c). Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão através da linha verde.

Nestes espectros, o diâmetro de cada semicírculo no eixo das abscissas (ρ') fornece a resistividade da região de grão e de contorno. Portanto foi possível analisar o comportamento PTCR de cada região separadamente.



Figura 4.15: Espectro de impedância no plano complexo das cerâmicas de BCT:Y medida a 360°C.

Na Figura 4.16 são apresentadas as curvas da resistividade em função da temperatura para as regiões de contorno de grão (esquerda) e grão (direita). O contorno de grão (Figuras 4.16a, 4.16c e 4.16e) apresenta um comportamento praticamente idêntico ao da resistividade total, como visto na seção anterior (Figura 4.12), indicando que a contribuição da resistividade do contorno é a que governa o efeito PTCR, uma vez que a contribuição da resistividade do grão é muito pequena em relação à do contorno.

À direita, nas Figuras 4.16b, 4.16d e 4.16f, são apresentadas as curvas da resistividade da região de grão em função da temperatura. Essas curvas mostram que o grão também apresenta um comportamento PTCR, ou seja, um aumento na resistividade com a elevação da temperatura. Foi possível observar um salto na resistividade do grão bem maior que o salto observado para a região de contorno.

O comportamento PTCR do grão é pouco relatado na literatura [64,65], e tem sido atribuído à formação de estados aceitadores na região mais externa do grão, que não é necessariamente o contorno. Fiorenza *et al.* [64] atribuíram o efeito PTCR à formação de uma estrutura do tipo *core-shell* no grão, representada na Figura 4.17, que é composta por um caroço semicondutor (região interna) e uma casca (região externa) que possui dopantes aceitadores e possivelmente vacâncias metálicas. Entretanto como se dá à formação desses estados aceitadores bem como sua natureza não é discutido por eles.



Figura 4.16: (lado esquerdo, a), c) e e)) Resistividade versus temperatura para região do contorno de grão, (lado direito, b), d) e f)) resistividade versus temperatura para região do grão.



Figura 4.17: Representação esquemática da microestrutura elétrica de cerâmica PTCR-BaTiO₃[64].

Após estudar o equilíbrio termodinâmico em altas temperaturas e processos cinéticos durante o resfriamento, Daniels *et al.* [66] propuseram que a barreira de potencial no contorno é causada por uma distribuição de defeitos que é criada somente durante o resfriamento em condições de equilíbrio. Segundo eles, há a formação no grão de uma camada rica em V''_{Ba} , que atuam como armadilhas de elétrons, devido a sua difusão do contorno para o grão e como a difusão é lenta a condutividade na região mais interna do grão não é afetada.

Baseando-se nestes argumentos acreditamos que a formação de estados aceitadores na região externa do grão seja consequência do tratamento térmico em altas temperaturas, e que também seria causado por difusão de vacância, não necessariamente $V_{Ba}^{\prime\prime}$. Além disso, observamos que o tempo de patamar [67], e não somente o resfriamento, influencia no efeito PTCR do grão, o que sugere mais estados aceitadores no grão com o aumento do tempo de sinterização, ou seja, maior difusão de vacâncias na região do grão formando uma estrutura do tipo *core-shell*.

Ainda analisando as curvas da resistividade do grão, em temperaturas abaixo da temperatura de Curie as cerâmicas dopadas com Y^{3+} e Er^{3+} apresentaram uma maior resistividade com relação às outras. Isso se deve provavelmente a mecanismos de autocompensação de carga, Equação 4.4, visto que eles apresentam um comportamento anfótero, como previsto por meio de simulação computacional [68]. Dessa forma, parte dos íons de Y e Er podem ter ocupado também o sítio do Ti, e nesse caso não haveria contribuição para o efeito PTCR. Medidas de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) nas bordas dos íons dopantes poderiam dar informações sobre a sua vizinhança e com isso verificar essa hipótese, porém estes estudos não foram feitos no presente trabalho e poderão ser objeto de estudo para trabalhos posteriores.

$$Y_2O_3 + Ba_{Ba} + Ti_{Ti} \rightarrow Y_{Ti} + Y_{Ba}^{\bullet} + BaTiO_3$$

$$(4.4)$$

5 - CONCLUSÕES

Pós de titanato de bário e cálcio na estequiometria $Ba_{0,77}Ca_{0,227}RE_{0,003}TiO_3$ (RE=La³⁺,Nd³⁺, Y³⁺, Er³⁺ e Eu³⁺) foram sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Os pós calcinados a 600 °C/4h apresentaram fase majoritária BCT com a presença de pequenas quantidades da fase BaCO₃. Após a sinterização a 1350 °C/6h em forno convencional além da fase do BCT foi observada a presença de uma pequena quantidade da fase Ba₆Ti₁₇O₄₀ nas cerâmicas dopadas com Eu³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺, que é indicativo de excesso de TiO₂ propiciando a sinterização na presença de fase líquida. Já as amostras dopadas com La³⁺ e Y³⁺ apresentaram fase única após a sinterização. As cerâmicas sinterizadas apresentaram uma distribuição homogênea de tamanho de grãos e a presença de uma segunda fase na região de contorno de grão, não identificada no difratograma de raios X. Além disso, cerâmicas dopadas com La³⁺ e Nd³⁺ apresentaram menor tamanho de grão comparado com as outras.

As curvas da constante dielétrica em função da temperatura mostraram que a transição de fase está entre 100-120 °C, porém com pouca precisão. Como técnica auxiliar foi utilizada a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), na qual foi possível verificar com melhor precisão as temperaturas de transição de fase, as quais estão próximas daquela estimada através das curvas da constante dielétrica.

A caracterização elétrica das cerâmicas de BCT_Eu apresentaram um comportamento dielétrico normal, sem semicondutividade ou característica PTCR. Este resultado sugere que o íon Eu ocupou o sítio do bário com valência 2+, em que a redução pode ser obtida com a presença de atmosfera redutora. No entanto, as amostras dopadas com os outros íons $(La^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+} e Y^{3+})$ apresentaram o efeito PTCR para todas as condições de sinterização e atmosfera estudada, com maior salto nas amostras resfriadas em ar atmosférico. Também foi possível observar que a resistividade do contorno de grão é que governa o efeito PTCR, mas o grão também apresenta um comportamento PTCR, possivelmente devido à difusão de vacância durante o processo de sinterização criando estados aceitadores na região mais externa do grão, formando uma estrutura do tipo *core-shell* no grão, criando dessa forma 3 regiões distintas. Por fim, concluímos que cerâmicas dopadas com La³⁺ e Er³⁺ resfriadas em ar tiveram um melhor comportamento PTCR.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer medidas da constante dielétrica de forma contínua para determinar exatamente a temperatura de transição de fase;
- Investigar o comportamento PTCR de cerâmicas dopadas com Eu sinterizadas em atmosfera oxidante;
- Fazer medidas de EXAFS nas bordas dos íons dopantes, pois poderiam dar informações sobre a sua vizinhança e valência dos íons dopantes.
- Propor uma descrição qualitativa e quantitativa do efeito PTCR que englobe o efeito do grão;
- Dopar com íons aceitadores para promover um maior salto na resistividade.
- Fazer medidas espectroscópicas para determinar a valência do íon Eu na matriz do BCT.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[2] Moulson, A.J. and Herbert, J.M., "*Electroceramics: Materials, Properties, and Applications*". London; New York: Chapman and Hall (1990).

[3] Sakabe, Y., "Multilayer Ceramic Capacitor. Solid State and Materials Science", 2, (1997).

[4] Yang, G.Y., Dickey, E.C., Randall, C.A. *et al.*, "Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation", J. Appl. Phys. 96, 7492 (2004).

[5] Mitsui, T. and Westphal, W.B., "Dielectric and X-Ray Studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃", *Phys. Rev.*, 124, 1354 (1961).

[6] Silva, R.S. "Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \le X \le 0.30$) sinterizadas a laser", tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2006).

[7] Han, Y.H., Appleby, J.B., Smyth, D.M., "Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO₃", J.Am. Ceram. Soc., 70, 96 (1987).

[8] Mazon, T., Hernandes, A.C., *et al.*, "Structural and dielectric properties of Nd^{3+} -doped $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ ceramics", J. Appl. Phys., 97, Art. No. 104113 Part 1, (2005).

[9] Jayanthi, S. and Kutty, T.R.N., "Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods", Mater. Sci. Eng. B, 110, 202 (2004).

[10] Völtzke, D., Abicht, H.-P., Pippel, E. and Woltersdorf, J., "*Ca-containing additives in PTC-BaTiO₃ ceramics: effects on the microstructural evolution*", J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1663 (2000).

[11] Belous, A.G., V'yunov, O.I., Kovalenko, L.L., *et al.*, *"Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of* $(Ba_{1-x-y}M_yY_x)TiO3$ (M=Ca, Sr, Pb) *PTCR Ceramics "*, Inorganic Materials, 39, 133 (2003).

[12] Niimi, H., Mihara, K., Sakabe, Y., "Influence of Ba/Ti Ratio on the Positive Temperature Coefficient of Resistivity Characteristics of Ca-Doped Semiconducting BaTiO₃ Fired in Reducing Atmosphere and Reoxidized in Air", J. Am. Ceram. Soc., 90, 1817 (2007).

[13] Huybrechts, B., Ishizaki, K., Takata, M., "Review: The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate", J. Mat. Sci., 30, 2463 (1995).

[14] Wybouner, B.G., Spectroscopy Proprties of Rara Earths (Wiley-Interscience, New York) (1965).

[15] Pechini, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor". U.S.Patent nº 3,330.697 (1967).

[16] Lessing, P.A., Ceram. Bull. 68 (5), 1002, (1989).

[17] Freitas, M. R, "Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de $Sr_{1-x}Ca_xTi\theta_3$ (x = 0,01; 0,05 e 0,10)", Dissertação, USP, São Carlos, SP (2005).

[18] Valasek J., "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt", Physical Review, 17, 4, 475-481 (1921).

[19] Smolenskii, G.A., Bokov, V.A., Isupov, V.A., *et al.*, "*Ferroelectrics and Related Materials*", Gordon and Breach Science Publishers, (1984).

[20] GUY, A.G., "Essential of Materials Science", McGraw-Hill (1976).

[21] Lines, M.E. Glass, A.M. "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Oxford: Clarendon Press, 608 (2001).

[22] Peréz, O. A. G. "Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura perovskita", tese de doutorado, Campinas: Unicamp (2000).

[23] Jaffe, B.; Cook, W.R.; Jaffe, H. "Piezoelectric Ceramics". London and New York: Academic Press, 317 (1971).

[24] Guarany, C. A., "Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância", Universidade Estadual Paulista (2009).

[25] Uchino, K. "Ferroelectric devices". New York: Marcel Dekker. (2000).

^[1] Xu, Y., "Ferroelectric Materials and Their Aplications", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991).

[26] Kingon, A. I., Davis, R. F., Thackeray, M. M, "Engineering Properties of Multicomponents and Multiphase Oxides", in: Engineered Materials Handbook, 4, 11, 758-774 (1991).

[27] Santos, M. C. C., "Processamento e Características Piezelétricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdutores Eletroacústicos", Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE (2005).

[28] Buchanan, R.C., "Ceramic Materials for Electronics. Processing, Properties and Applications", 2nd Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1991).

[29] Callister, William D., Materials science and engineering: an introduction, John Wiley & Sons, 7th ed., (2007).

[30] Casella, R. C. and Keller, S. P., "Polarized Light Transmission of BaTiO₃ Single Crystals", Phys. Rev. 116, 1469-1473 (1959).

[31] Vervey E.J.W., Haaijman D.W., Romeijn, F.C. and Van Oosterhaut, G.W., "Controlled valency semiconductors", Phillips Res. Repts., 5 ,173-187 (1950).

[32] Heywang W., "Semiconducting BaTiO3", Journal of Materials Science, 6, 1214-1226 (1971).

[33] Mazur, A., Verber, C., Schirmer, O. F., Kuper, C., and Hesse, H., "Light-induced charge transport processes in photorefractive $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ doped with iron", Radiat. Eff. Defects Solids, 150, 281 (1999).

[34] Veenhuis, H. et al., "Light-induced charge-transport properties of photorefractive bariumcalcium-titanate crystals doped with rhodium" Appl. Phys. B: Lasers Opt. 70, 797 (2000).

[35] Kuper, C. H., Pankrath, R., and Hesse, H., "Growth and dielectric properties of congruently melting $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ crystals", Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 65, 301 (1997).

[36] Affleck, L. and Leach, C., "*Microstructures of BaTiO3 based PTC thermistors with Ca, Sr and Pb additions*", Journal of the European Ceramic Society, 25 (12), 3017-3020, (2005).

[37] Silva, R.S., M'Peko, J.C, et al., "Cation Size Effects-Modified Phase and PTCR Development in Er3+ and Ca2+ Co-Doped BaTiO3 Ceramics During Sintering", Materials Research, 12, 3, 287-290 (2009).

[38] Abrão, A. "Química e tecnologia das Terras Raras. Série da Tecnologia Mineral", nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, (1994).

[39] CICILLINI, S.A., "Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante", tese de doutorado", USP, Ribeirão Preto, SP, (2006).

[40] Montes, P. J. R., "Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com ions terras raras", tese de doutorado, UFS, São Cristóvão, SE (2009).

[41] Viviani, M., Buscaglia, M.T., et al., "Analysis of conductivity and PTCR effect in Er-doped BaTiO₃ ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1221 (2004).

[42] Heywang, W., "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers", Solid State Electron, 3, 51 (1961).

[43] Jonker, G. H., "Some aspects of semiconducting barium titanate", Solid State Electron 7 (1964) 895.

[44] Desu, S.B. and Payne, D. A., "Interfacial Segregation in Perovskites: IV, Internal Boundary Layer Devices", J. Am. Ceram. Soc. ,73, 3416 (1990).

[45] Kulwicki, B. M. and Purdes, A. J., "Ferroelectrics", 1, 253 (1970).

[46] Daniels, J. and Wernicke, R., "New aspects of an improved PTC model", Philips Res. Repts. 31 544 (1976).

[47] Alles, A. B., Burdick, V. L., "*Grain boundary oxidation in PTCR barium titanate thermistors*", J. Am. Cer. Soc., 76, 401 (1993).

[48] Macdonald, J.R., "Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems". John Wiley & Sons., New York, USA (1987).

[49] Lazarevi, Z.Z., Vijatovi, M., Z. C-Mitrovi, et al. "The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis". Journal of the European Ceramic Society **30**: 623–628, (2010).

[50] Hatakeyama, T. and Quinn, F.X., "*Thermal analysis*", second edition, J. Wiley & Sons, England (1999).

[51] Shaw, N. J., "Advanced ceramics", Powder Metall. Inter., 21, 3, 16-20 (1989).

[52] Lawes, G., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis". London: John Wiley & Sons (1987).

[53] American Society for Testing and Materials (ASTM), "Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis", Annual Book of ASTM. Standards, Vol 03.01, E1382, (1991).

[54] Johnson, D., "Software Zview – v.3.1c", Scribner Associates, Inc. (2007).

[55] Morrison, F.D., Sinclair, D.C. and West, A.R., "Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy", J. Am. Ceram. Soc., 84, 3, 531–38 (2001).

[56] Jonker, G.H. "Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors", Mater. Res. Bull., 2, 401 (1967).

[57] Chen, Y.C, "Annealing effects of semiconducting barium-titanate thermistor", Journal of Marine Science and Technology, 15, 4, 307-314 (2007).

[58] Barbosa, L.B., Ardila, D.R. and Andreeta, J.P., "Crystal growth of congruent barium calcium titanate by LHPG", J. Cryst. Growth 231, 488, (2001).

[59] Kirby, K., W., Wechsler, B., A., "Phase Relations in the Barium Titanate - Titanium Oxide System", Journal of American Ceramic Society, 74, 8, 1841-1847 (1991).

[60] Morrison, F.D., Coats, A.M., et al., "Charge Compensation Mechanisms in La-Doped BaTiO₃", Journal of Electroceramics, 6, 219–232 (2001).

[61] Smyth, D.M., "The Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO3: A Rebuttal", Journal of Electroceramics, 9, 179–186 (2002).

[62] Tsur, Y., Dunbar, T.D. and Randall, C.A., "Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO₃", Journal of Electroceramics, 7, 25–34 (2001).

[63] Clabau, F., Rocquefelt, X., et al., "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺", Chem. Mater., 17, 3904-3912 (2005).

[64] Fiorenza, P., Nigro, R.L., et al., "Direct imaging of the core-shell effect in positive temperature coefficient of resistance-BaTiO3 ceramics", Applied Physics Letters 95, 142904 (2009).

[65] Gillot, C., Michenaud, J.P., "Microscopic Origin of the PTC Effect in Niobium-Doped Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 80, 4, 1043-46 (1997).

[66] Daniels, J., Hardtl, K. H. and Wernicke, R., "The PTC effect of barium titanate", Philips Tech. Rev. 38, 3, 73-82 (1978).

[67] Santos, J.C.A., Silva, R.S., "Efeito da atmosfera no comportamento PTCR de cerâmicas de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ dopadas com Y³⁺", Scientia Plena [aceito] (2011). [68] Lewis, G.V., Catlow, C.R., "Defect studies of doped and undoped barium titanate using

computer simulation techniques", J. Phys. Chem Solids., 47, 1, 89-97 (1986).