UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Lívia Medeiros Nunes

Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $BaTiO_3$

São Carlos
2009

Lívia Medeiros Nunes

Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $BaTiO_3$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jean Claude M'Peko

São Carlos
2009

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Nunes, Lívia Medeiros.
Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $BaTiO_3$/ Livia Medeiros Nunes; orientador Jean Claude M'Peko.- edição revisada - São Carlos, 2009.
108 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração:Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos,Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1.Eletrocerâmicas. 2.$BaTiO_3$ ferroelétrico. 3.Propriedades dielétricas. 4.Anomalias dielétricas. 5.Espectroscopia de impedância. I. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação a versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 20 de outubro de 2009.

Lívia Medeiros Nunes.

Dedicatória

Aos meus pais, Eden e Elizabeth e à minha irmã, Ligia.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Dr. Jean-Claude M'Peko, pela ajuda e orientação neste trabalho, pela confiança, paciência, apoio e amizade.

Aos professores do grupo CCMC que direta ou indiretamente me ajudaram a concluir este trabalho.

Aos técnicos do GCCMC, em especial à Dr. Maria Inês Basso Bernardi e ao Cássio, pela contribuição neste trabalho e amizade.

À secretária Érica pela atenção, amizade e apoio quando precisei.

Aos professores, bibliotecárias e funcionários do IFSC.

À Universidade Federal de São Carlos, em especial ao técnico Rorivaldo de Camargo pelas imagens de microscopia.

A todos os colegas e amigos do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, em especial, as meninas Ariane, Gabriela, Patrícia, Rita e Val, jamais esquecerei esses anos de amizade e convivência, e os meninos Cleiton, Eduardo, Fábio, Higor, Vinícius Dantas, Vinicius Guimarães e Waldir pela ajuda e momentos de descontração e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A Capes pela bolsa concedida.

As minhas amigas de infância que souberam entender todos esses anos de ausência e que mesmo longe me ajudaram a chegar até aqui e em especial, ao Michael, a madrinha te ama.

A minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

A minha irmã, que sempre torceu por mim e que com toda a certeza é uma das pessoas mais importantes da minha vida, amo você.

Aos meus pais, não poderia deixar de agradecer por tudo que fizeram e fazem por mim, que desde o primeiro tropeço estiveram ao meu lado para me estender as mãos e que o amor de vocês sempre meu deu força para continuar a lutar pelos meus sonhos, amo vocês mais que tudo!

A Deus por estar sempre comigo.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que ao longo destes anos, entre graduação e mestrado, estiveram ao meu lado como se fossemos uma "família", dividindo problemas e alegrias. A cada um, o meu muito obrigada!

Resumo

Neste trabalho, cerâmicas de $BaTiO_3$ foram preparadas pelo método de Pechini com o propósito de estudar as suas propriedades dielétricas, incluindo as anomalias dielétricas de origem interfacial nestes ferroelétricos. Após calcinação das soluções precursoras a 600 ^oC por 2h, os pós compactados foram sinterizados a várias temperaturas entre 1150 e 1450 ^oC. Subseqüentemente, foram realizadas caracterizações (micro)estruturais aplicando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, além de estudos dielétricos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância. Destas caracterizações, verificou-se a obtenção de materiais cerâmicos com tamanhos de grãos variando entre 0,8 e 37 μm ao aumentar a temperatura de sinterização. Os resultados de dinâmica térmica de densificação indicam a contribuição de dois mecanismos independentes: (*i*) sinterização com participação de fase líquida, induzindo altas densidades dos materiais a partir de ~1300 ^oC (perto do ponto eutético), e (*ii*) sinterização via reação de estado sólido, implicando alta sinterabilidade mesmo abaixo dos 1300 ^oC, em se tratando de pós nanométricos, ou seja, com alta densidade de defeitos e, portanto, processos de difusão iônica intensificados. Por outro lado, a resposta dielétrica dos grãos evidenciou o cumprimento da lei de Curie-Weiss, típica de ferroelétricos, enquanto um fenômeno de anomalia dielétrica (não cumprimento desta lei) foi observado para as respostas totais destes materiais em altas temperaturas e baixas freqüências. A análise dos resultados de espectroscopia de impedância via circuito equivalente, sendo considerado o modelo de camadas (grãos e contornos de grãos) em série, revelou a predominância das propriedades dielétricas das interfaces intergranulares como a causa desta anomalia. Considerando a relação entre propriedades macroscópicas e microscópicas no modelo, a variação da intensidade da anomalia é discutida em função do tamanho dos grãos, sendo este parâmetro uma medida (função inversa) da densidade das interfaces intergranulares. Em geral, este trabalho revela uma excelente correlação entre microestruturas, circuito equivalente e propriedades dielétricas exibidas por estes materiais eletrocerâmicos.

Palavras Chaves: Eletrocerâmicas, $BaTiO_3$ ferroelétrico, Propriedades dielétricas, Anomalias dielétricas, Espectroscopia de impedância.

Abstract

$BaTiO_3$ ceramics were prepared in this work, following the Pechini's method, with the purpose of studying their dielectric properties, including especially the occurrence and characteristics of dielectric anomalies associated to internal interfaces, as often found in ferroelectrics. After calcination of the precursor solutions at 600 ^oC for 2h, the synthesized green compacts were sintered at several temperatures from 1150 to 1450 ^oC. Subsequently, (micro)structural characterizations were carried out by applying scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques, followed by dielectric measurements using the impedance spectroscopy technique. From these characterizations, the production of ceramic bodies with average grain sizes varying from 0.8 to 37 μm was verified when increasing the sintering temperature. The results of thermal dynamics of densification indicate the contribution of two independent mechanisms, namely (*i*) liquid phase-assisted sintering, inducing high materials' density from ~1300 ^oC (close to the eutectic point) above, and (*ii*) solid-state sintering, implying high sinterability even below 1300 ^oC, as dealing with nanoparticles-sized powders, meaning high density of surface defects and, thus, enhanced ionic diffusion processes. On the other hand, while the dielectric response of the grains satisfied the Curie-Weiss law, typical of ferroelectrics, a dielectric anomaly (departure from this law) phenomenon was observed for the total dielectric response of these materials towards higher temperatures and lower frequencies. The analysis of the results from impedance spectroscopy via equivalent circuit, involving consideration of the series layer (grains and grain boundaries) model, revealed that the predominance of the dielectric properties from the intergranular interfaces is responsible for occurrence of this anomaly. Considering the relation between macroscopic and microscopic properties holding in this model, the variation of the anomaly strength is here discussed in terms of the value of average grain size in these ceramics, a microstructural parameter that represents a measure (inverse function) of the density of the intergranular interfaces. In general, the present study reveals a really good correlation between microstructures, equivalent circuit and dielectric properties exhibited by these electroceramic materials.

Key Words: Electroceramics, Ferroelectric $BaTiO_3$, Dielectric properties, Dielectric anomalies, Impedance spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1 - Curva de histerese ferroelétrica mostrada por materiais ferroelétricos no que respeita à dependência da polarização (P) com o campo aplicado (E) 33

Figura 2 - Variação da permissividade dielétrica relativa (constante dielétrica) do $BaTiO_3$ com a temperatura (13). Os dados se referem a medidas realizadas nos modos de aquecimento e resfriamento 34

Figura 3 - Célula unitária de uma estrutura cristalina do tipo perovskita, neste caso $BaTiO_3$ (1) 35

Figura 4 - Direção do vetor de polarização (P_s) dentro de uma cela unitária de estrutura do tipo perovskita de simetria (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica ao se diminuir a temperatura (1) 37

Figura 5 - (a) Mecanismos de polarização (eletrônica, iônica e dipolar) encontrados em materiais dielétricos (dependendo da natureza de cada material) (18); (b) Efeitos dos mecanismos acima apresentados em termos de permissividade dielétrica relativa (ε') e perdas dielétricas (ε''), considerando que esta propriedade pode ser definida como uma quantidade complexa ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$) (13) 39

Figura 6 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas cartesianas e polares (19) 41

Figura 7 - Representação de alguns circuitos elétricos simples: (a) resistor R isolado; (b) capacitor C isolado; (c) resistor R e capacitor C conectados em série; e (d) resistor R e capacitor C conectados em paralelo 42

Figura 8 - Modelo da sinterização de duas partículas esféricas mostrando o desenvolvimento da ligação inter-partícula que começa com um ponto de contato. O crescimento do pescoço de sinterização cria um (novo) contorno de grão no ponto de contato inter-partículas até o ponto das duas partículas coalescerem, formando uma partícula de tamanho maior no estágio final da sinterização (20). (1,26 representa o quanto cresceria a partícula final após a coalescência das duas partículas iniciais, em um modelo ideal) 49

Figura 9 - Dependências da densidade relativa e tamanho de grão de cerâmicas a base de $BaTiO_3$ com a temperatura de sinterização segundo relatos da literatura: cerâmicas de $BaTiO_3$ dopadas com La^{3+} (22); e cerâmicas de $BaTiO_3$ sem dopagem (23). 51

Figura 10 - Diagrama de fase do $BaTiO_3$ a partir da reação $BaO + TiO_2$ (2) 52

Figura 11 - Dependências da densidade relativa e tamanho de grão de cerâmicas a base de $BaTiO_3$ com a temperatura de sinterização na presença de fase líquida, mostrando crescimentos acentuados dos grãos e da densidade ao redor do ponto eutético..... 53

Figura 12 - Representação de uma microestrutura segundo o modelo *brick-layer* (tijolos em camadas) que mostra a disposição assumida para os grãos e contornos de grãos em um material cerâmico 54

Figura 13 - (A): Representação bidimensional do modelo *brick-layer*; (B1): Modelo *series-layer* obtido do *brick-layer* para $\rho g << \rho cg$; (C1): Modelo *parallel-layer* obtido do *brick-layer* para $\rho cg << \rho g$; (B2) e (C2): circuitos equivalentes representativos dos modelos serie e paralelo, respectivamente 55

Figura 14 - Diagrama de planos complexos da impedância (Z'' *versus* Z') encontrados em cerâmicas de CeO_2 dopado com Y_2O_3 (25)..... 56

Figura 15 - Esquema de reações no Método dos Precursores Poliméricos 61

Figura 16 - Fluxograma de preparação dos materiais via método dos precursores poliméricos (Pechini) 62

Figura 17 - Micrografia do pó precursor de $BaTiO_3$ após calcinação a 600 ^oC por 2 horas, segundo observações no FEG 70

Figura 18 - Difratograma correspondente ao pó de $BaTiO_3$ calcinado a 600 ^oC por 2 horas 71

Figura 19 - Difratogramas das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas durante 1 hora: 1150 ^oC (BT1150), 1250 ^oC (BT1250), 1300 ^oC (BT1300), 1350 ^oC (BT1350) e 1450 ^oC (BT1450) 71

Figura 20 - Comportamento do desdobramento (distancia angular) entre os picos (002) e (200) em dependência da temperatura de sinterização dos materiais 72

Figura 21 - Micrografias das amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (desde 1150 até 1450 ^{o}C) por 1 hora, segundo observações no MEV 73

Figura 22 - Comportamento da (*i*) densidade relativa (à densidade teórica do $BaTiO_3$) e (*ii*) tamanho de grãos das amostras cerâmicas preparadas em dependência da temperatura de sinterização 74

Figura 23 - Comparação entre os dados de densidade obtidos neste trabalho (a partir de pós nanométricos) com alguns extraídos da literatura (pós micrométricos) e previamente apresentados nas figuras 9 e 11 75

Figura 24 - Dependência da permissividade (dielétrica relativa) medida à freqüência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras preparadas (as temperaturas de sinterização aparecem indicadas na figura) 77

Figura 25 - Dependência do inverso da permissividade (dielétrica relativa) medida à freqüência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras preparadas (as temperaturas de sinterização aparecem indicadas na figura) 77

Figura 26 - Dependência das (a) temperaturas de Curie (Tc) e Curie-Weiss (Tcw) e (b) permissividades máxima (ε_m) e à temperatura de 30 ^{o}C ($\varepsilon_{30^{o}C}$) com o tamanho de grãos (D) dos materiais preparados 79

Figura 27 - Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura segundo medidas realizadas a várias freqüências (desde 100 Hz até 1 MHz) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora 81

Figura 28 - Dependência do inverso da permissividade dielétrica com a temperatura segundo as medidas realizadas a várias freqüências (desde 100 Hz até 1 MHz) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora 82

Figura 29 - Espectros de impedância, Z'' *versus* Z', medidos a três temperaturas diferentes (257, 330 e 376 ^{o}C) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C

por 1 hora. Algumas freqüências de medida são indicadas 83

Figura 30 - Espectro de freqüência da parte real da capacitância segundo medidas realizadas a várias temperaturas na amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora 86

Figura 31 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências de grãos e contornos de grãos da amostra cerâmica sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora 88

Figura 32 - (a) Espectro de impedância (Z" *versus* Z') medido à temperatura de 417 ^{o}C na amostra BT1450; (b) Espectro térmico da capacitância total do mesmo material, segundo medidas realizadas a várias freqüências. Esta última figura inclui os comportamentos dos valores simulados para as capacitâncias de grãos (C_g) e contornos de grãos (C_{cg})..... 91

Figura 33 - Espectros de resistividade (ρ" *versus* ρ') medidos para três amostras de $BaTiO_3$ (BT1150, BT1250* e BT1450) com diferentes tamanhos médios de grãos. A figura inclui um aumento dos espectros na região de altas freqüências 92

Figura 34 - Espectros térmicos da permissividade dielétrica real, ε' *versus* T, medidos para três amostras de $BaTiO_3$ (BT1150, BT1250* e BT1450) com diferentes tamanhos médios de grãos, à freqüência de 1 kHz. O gráfico inclui os valores estimados para as permissividades individuais de grãos e contornos de grãos segundo o modelo de camadas em série 93

Figura 35 - Permissividade dielétrica ε_{cg} (valores experimentais e recalculados extraindo o efeito da porosidade) dos contornos dos grãos em função do tamanho dos grãos D 96

Figura 36 - Representação esquemática da disposição de dois grãos unidos por um pescoço (região c). Para completar, regiões de carga espacial (a), segundo a literatura, e porosidade (b) são também apresentadas (5,36) 96

Figura 37 - Micrografias (com maior aumento) correspondentes às amostras (a) BT1250 fraturada (observação por FEG) e (b) BT1450 revelado termicamente (observação por MEV)..... 100

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Circuitos equivalentes simples e comportamentos que eles mostram em termos de impedância e capacitância complexa (espectros de freqüência e planos complexos) (19)..... 47

Tabela 2 - Reagentes utilizados para a produção dos pós pelo método de Pechini 63

Tabela 3 - Densidades absoluta e relativa e tamanhos de grão das amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (na faixa desde 1150 até 1450 ^{o}C) durante 1 hora 76

Tabela 4 - Temperaturas de Curie (Tc), de Curie-Weiss (Tcw) e constante de Curie (A) de todas as amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (na faixa desde 1150 até 1450 ^{o}C) durante 1 hora 78

Tabela 5 - Localização de algumas freqüências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra BT1350 85

Tabela 6 - Valores obtidos para as energias de ativação (ΔE), resistências (R) e capacitâncias (C) à temperatura de 330 ^{o}C, segundo a região microestrutural de grãos ou contornos de grãos nas amostras estudadas 88

Sumário

1 INTRODUÇÃO 23

1.1 Objetivos 26

1.2 Organização da Dissertação 26

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

2.1 Propriedades Dielétricas de Materiais: Particularidades e Aplicações de Materiais Ferroelétricos..... 31

2.1.1 Mecanismos de Polarização e Espectros Dielétricos de Materiais 38

2.2 Espectroscopia de Impedância: Representação e Identificação Espectral de Processos de Polarização e Condução em Materiais Dielétricos 40

2.2.1 Processos Puramente Condutivos e Capacitivos em Materiais Ideais 42

2.2.2 Circuito Equivalente de um Material Dielétrico com Dissipação de Energia 44

2.3 Sinterização de Materiais Eletrocerâmicos: Reação de Estado Sólido e Participação de Fase Líquida 48

2.4 Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Modelo Brick-Layer e Circuitos Equivalentes Associados 53

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 59

3.1 Preparação dos Materiais Cerâmicos 61

3.2 Caracterização (Micro)Estrutural e Dielétrica dos Materiais 63

3.2.1 Difratometria de Raios X (DRX) 63

3.2.2 Medidas de Densidade dos Materiais 64

3.2.3 Microscopia Eletrônica (MEV e FEG) 65

3.2.4 Caracterização Dielétrica dos Materiais 66

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 67

4.1 Síntese e Análise (Micro)Estrutural dos Materiais 69

4.2 Propriedades Ferroelétricas e Efeito do Tamanho de Grão 76

4.2.1 Comportamento Ferroelétrico: Influência do Tamanho de Grão 76

4.2.2 Anomalia Dielétrica: Estudo da Origem por Espectroscopia de Impedância 80

4.3 Anomalia Dielétrica e Efeito da Densidade e Propriedades Dielétricas dos Contornos de Grãos 89

4.3.1 Quantificação da Intensidade da Anomalia Dielétrica Causada pelos Contornos de Grãos 89

4.3.2 Estudo Comparativo das Propriedades Dielétricas Intrínsecas dos Contornos de Grãos 95

5 CONCLUSÕES 101

REFERÊNCIAS 105

1. Introdução

O interesse da comunidade científica nos materiais ferroelétricos se justifica pelas grandes e múltiplas possibilidades aplicativas que apresentam (1-4). Assim por exemplo, as altas permissividades dielétricas dos ferroelétricos colocaram-os imediatamente como candidatos número um para a fabricação de capacitores de alta qualidade. A piezeletricidade, por sua parte, significou até hoje um desenvolvimento acelerado no campo de detectores sonoros e transdutores. A demanda de computadores com alta capacidade de memória também colocou os ferroelétricos como materiais favoritos devido a sua polarização bi-estável, gerando a potencialidade de seu uso para memórias binárias (*FRAM*: do inglês *Ferroelectric Random Access Memories*). As propriedades piroelétricas destes materiais têm sido aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha. Historicamente, o $BaTiO_3$ foi o primeiro material ferroelétrico descoberto na forma cerâmica, apresentando uma estrutura cúbica do tipo perovskita para temperaturas acima de aproximadamente 125 ºC (1). Esta temperatura corresponde à transição ferroelétrica-paraelétrica e é conhecida como ponto de Curie do material. Quando a temperatura está entre 130 ºC e 0 ºC, tem-se uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal. Hoje se conhece um número grande de materiais ferroelétricos com diferentes estruturas. Dentre eles podemos citar, além dos sistemas do tipo perovskita (ABO_3), as perovskitas complexas (exemplo: $Bi_4Ti_3O_{12}$), os ferroelétricos com estrutura bronze tungstênio (exemplo: $SrNb_2O_6$), etc.

Em geral, enquanto tem-se avançado muito, ainda que não completamente, no entendimento da natureza básica da ferroeletricidade nestes materiais, em muitos casos os esforços para a fabricação de dispositivos neles baseados têm conhecido muitos altos e baixos (1-4). Isto se deve basicamente à complexidade dos processos microscópicos que neles tem lugar na presença de campos elétricos ou de tensões e/ou, em outros casos, dificuldades na preparação dos compostos, no sentido da sua reprodutibilidade. Neste último caso, a obtenção de materiais (cerâmicos e filmes finos) com a estrutura e microestrutura desejadas passa por um bom controle do processo de produção destes sólidos.

Uma característica fundamental dos ferroelétricos é a da sua permissividade cumprir a lei de Curie-Weiss acima da temperatura de Curie, o que se traduz em uma diminuição hiperbólica desta propriedade com o aumento da temperatura. No entanto, a literatura reporta vários casos em que o cumprimento desta lei não é verificado, o que tem sido chamado (denominado) por anomalia dielétrica, e inclui a possível ocorrência de picos dielétricos não associados à transições do tipo ferro-paraelétrica nestes materiais (5-12). Em geral, o estudo da origem de anomalias dielétricas em materiais ferroelétricos às vezes envolve a aplicação da

espectroscopia de impedância, como técnica não destrutiva capaz de identificar e separar as respostas dielétricas volumétricas (grãos) e interfaciais (inter-grãos e material-eletrodos) em materiais cerâmicos. Acompanhando esta hipótese de potencialidade da técnica está o fato do conhecimento prévio que se tem das propriedades ferroelétricas de grãos, isto é, cumprimento da lei de Curie-Weiss, o que permite distinguir definitivamente estas micro-regiões das interfaces.

1.1. Objetivos

O *objetivo principal* deste trabalho é estudar a ocorrência e origem de anomalias dielétricas em cerâmicas de $BaTiO_3$, com principal atenção no efeito qualitativo e contribuição quantitativa das interfaces inter-granulares no espectro térmico da permissividade destes materiais acima da temperatura de Curie. Como ferramenta principal para o estudo a ser realizado, o trabalho inclui a aplicação da técnica de espectroscopia de impedância, seguido de uma discussão sobre a intensidade da anomalia dielétrica a ser esperada e observada nestes materiais em função do tamanho dos grãos e, portanto, intensidade dos contornos de grãos. Neste sentido, um *objetivo complementar* é a síntese de cerâmicas de $BaTiO_3$ com diferentes tamanhos de grãos, acompanhado de um estudo específico dos mecanismos de sinterização envolvidos. Para tal objetivo, foi considerada a síntese de pós nanométricos usando o método dos precursores poliméricos ou Pechini, o que tem se destacado por ser simples, possuir baixo custo, além de ser de fácil implantação. Idealizado por Pechini na década de 60, o mesmo se baseia na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica.

1.2. Organização da Dissertação

Como um todo, este trabalho (dissertação) está organizado(a) fundamentalmente em três capítulos: o primeiro com uma revisão bibliográfica onde são apresentados os fundamentos básicos e materiais dielétricos, em geral, e ferroelétricos, em particular, além de

uma introdução à técnica de espectroscopia de impedância como ferramenta para detectar e distinguir processos de condução e de polarização; o segundo de métodos experimentais onde se apresenta a metodologia de preparação dos materiais e técnicas de caracterização (micro)estrutural e dielétrica; o terceiro capítulo de resultados e discussão onde são analisados os mecanismos de sinterização dos materiais, fases estruturais após a calcinação e a sinterização, microestruturas e propriedades dielétricas finais como função de parâmetros como temperatura, tamanhos dos grãos, etc. E, em seguida, são apresentadas as conclusões e referências deste trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos e características básicas das propriedades dielétricas de materiais, em geral, e de ferroelétricos, em particular. As noções básicas de Espectroscopia de Impedância assim como a aplicação desta técnica ao estudo de materiais, incluindo a identificação e representação de processos condutivos e de polarização, são também apresentadas. Completa este capítulo uma descrição sucinta sobre a preparação e aspectos relativos ao processo de sinterização de materiais eletrocerâmicos.

2.1. Propriedades Dielétricas de Materiais: Particularidades e Aplicações de Materiais Ferroelétricos

De acordo com a Física do Estado Sólido, os materiais dielétricos se diferenciam dos condutores por apresentarem uma banda de energia proibida (conhecida classicamente por *gap*) de valor significativo, separando a banda de valência da banda de condução. Como conseqüência, estes materiais (os dielétricos) são altamente resistivos (teoricamente não condutores), permitindo o seu uso como isolantes elétricos em diversos dispositivos e sistemas para evitar acidentes indesejados, começando pelas redes de distribuição de energia elétrica. Em outro tipo de aplicação, os dielétricos são usados para formar parte de elementos de circuito como, por exemplo, os capacitores. Isto é, partindo das noções básicas e conceitos fundamentais de Eletricidade, segundo as quais, a *capacitância* (C) é definida como a razão entre a carga (Q) armazenada em um condutor e a tensão (V) aplicada, pode ser demonstrado que a capacitância de um capacitor de placas condutoras planas e paralelas cumpre a expressão:

$$C_o = \varepsilon_o A / H , \qquad (1)$$

onde ε_o é a permissividade dielétrica do vácuo (8.854×10^{-12} F/m), A é a área das placas condutoras e H a distância entre estas placas. Ao se inserir um dielétrico (de área A e espessura H) no espaço entre as placas, observa-se que a capacitância do dispositivo aumenta, adquirindo um novo valor segundo a fórmula:

$$C = \varepsilon C_o = \varepsilon_o \varepsilon A / H , \qquad (2)$$

onde ε é conhecido como *constante dielétrica* ou *permissividade dielétrica relativa*, sendo um parâmetro adimensional e intrínseco a cada material. Já do ponto de vista microscópico, é sabido que este aumento da capacitância está, na realidade, intimamente associado ao desenvolvimento do processo conhecido como *polarização* (P) do material dielétrico, quando este é sujeito à aplicação de um campo elétrico (E ≡ V / H), e cuja relação com a permissividade dielétrica relativa é:

$$P = \varepsilon_o \chi E = \varepsilon_o (\varepsilon - 1) E , \qquad (3)$$

onde χ (≡ ε −1) é conhecido como *susceptibilidade dielétrica* do material.

Na literatura, observa-se que os valores de ε podem variar significativamente entre materiais, dependendo das características químico-físicas dos mesmos. Em geral, segundo a configuração geométrica final dos átomos (íons ou moléculas) que compõem estes materiais, dois grupos de dielétricos devem ser distinguidos: os dielétricos *apolares* e os *polares* ou *dipolares*. No primeiro grupo, a polarização é induzida com a separação dos centros de cargas positivas e negativas provocada pelo campo elétrico, resultando na formação de dipolos elétricos. Este processo é conhecido por *polarização induzida*. Já no segundo grupo, que consiste de dielétricos naturalmente com dipolos permanentes, mas orientados ao acaso, o campo elétrico aplicado atua sobre estes materiais no sentido de orientar seus dipolos. Neste outro caso, o processo recebe o nome de *polarização de orientação*. Os materiais que pertencem a este segundo grupo apresentam, normalmente, valores de ε significativamente maiores em relação àqueles valores comumente encontrados em dielétricos apolares (exemplo: ε ≈ 80 para a água, H_2O, *versus* ~ 2 para vários alcanos: etano, propano, etc.) (13,14).

Em qualquer dos dois casos acima mencionados, a polarização obedece a relação descrita pela equação 3, que mostra uma dependência linear entre P e E. Existe um grupo especial de materiais, conhecido como *ferroelétricos*, onde esta dependência não é realmente linear. Do ponto de vista microscópico, estes materiais são polares, sim, mas com a particularidade de apresentar um arranjo direcional dos vetores de polarização em micro-regiões conhecidas como *domínios* ferroelétricos, levando o material, como um todo, a apresentar uma polarização total não nula (*polarização espontânea*) mesmo na ausência de

campo elétrico externo. Estes domínios ferroelétricos são re-orientáveis com a aplicação do campo elétrico, o que é conhecido na literatura por *polarização de re-orientação*. Como resultado, uma característica fundamental destes materiais é a de mostrar uma curva conhecida como *histerese* ferroelétrica na dependência entre P e E, como mostrado na figura 1. Quando o alinhamento dos domínios é máximo, o material atinge a máxima polarização, conhecida como *polarização de saturação (Ps)*. Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva certo grau de polarização, conhecida como *polarização remanescente (Pr).* Invertendo-se o campo, a polarização se reduz a zero e, a seguir, é invertida até atingir novamente a saturação. O campo necessário para anular a polarização é conhecido como *campo coercitivo (Ec)*. Diferentemente dos dielétricos "convencionais" (lineares), a polarização de re-orientação observada nos materiais ferroelétricos (não lineares) é responsável pelos altos valores de ε que eles apresentam (desde centenas até milhares ou dezenas de milhares de unidades), fazendo deles os materiais ideais para integrar e otimizar o desempenho de capacitores em circuitos eletrônicos, segundo a função desejada e projetada.

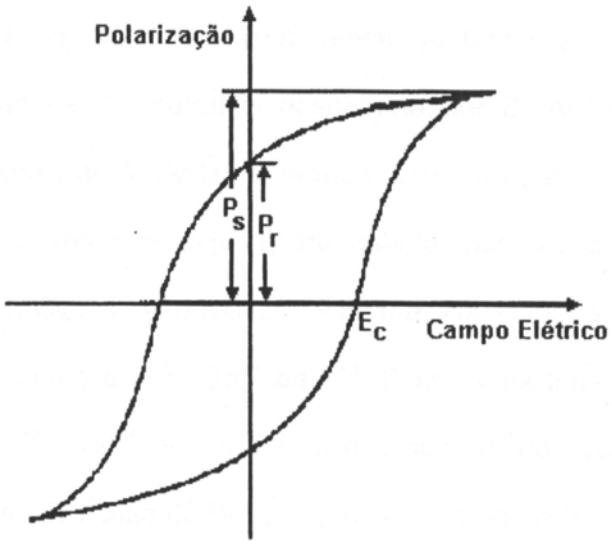


Figura 1 - Curva de histerese ferroelétrica mostrada por materiais ferroelétricos no que diz respeito à dependência da polarização (P) com o campo aplicado (E).

Outra característica fundamental dos materiais ferroelétricos é a de apresentar um máximo na dependência de ε com a temperatura, como exemplificado na figura 2 para o caso do $BaTiO_3$. Sabe-se que acima da temperatura onde o máximo de ε ocorre, denominada de *temperatura de Curie* (Tc), a ferroeletricidade de tais materiais desaparece, sendo que esta temperatura é característica de cada material e denota, na realidade, uma transição de fase de

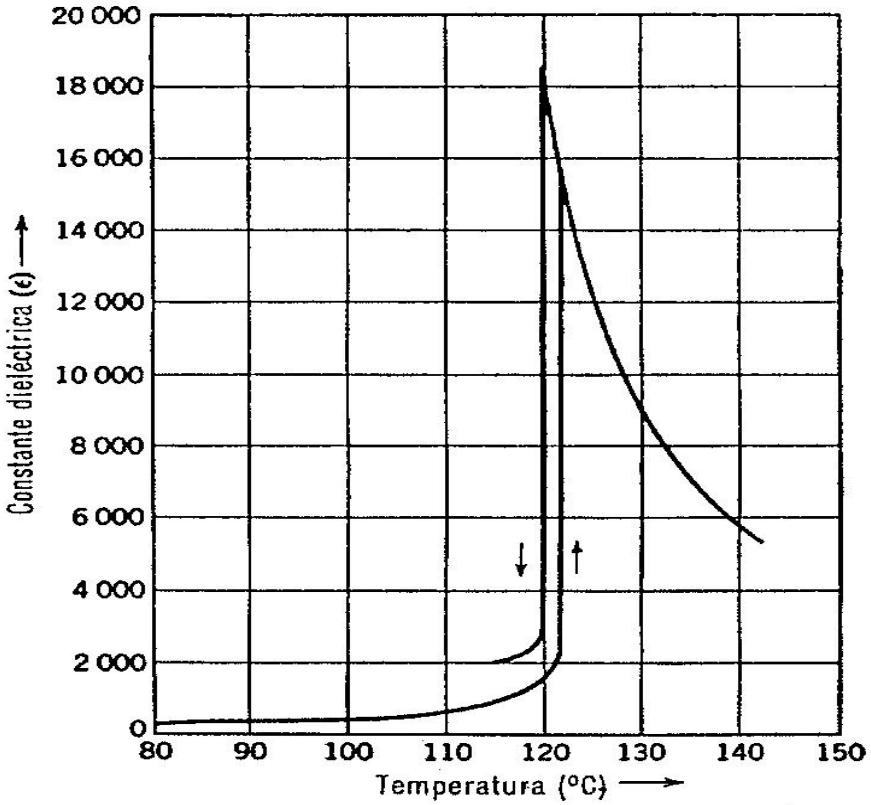


Figura 2 - Variação da permissividade dielétrica relativa (constante dielétrica) do $BaTiO_3$ com a temperatura (13). Os dados se referem a medidas realizadas nos modos de aquecimento e resfriamento.

ferroelétrica (T < Tc) para a paraelétrica (T > Tc). O uso do termo paraelétrico na literatura é decorrente da analogia com o paramagnetismo, e implica um rápido decréscimo da permissividade dielétrica relativa do material à medida que a temperatura cresce acima de Tc, segundo a lei de Curie-Weiss (1-4,13,15,16):

$$\varepsilon = A / (T - Tcw) , \qquad (4)$$

onde A representa a constante de Curie (da ordem de 10^5 K para uma ampla variedade de materiais ferroelétricos) e Tcw a temperatura de Curie-Weiss, a qual é experimentalmente determinada a partir de uma extrapolação dos dados em gráficos do tipo $1/\varepsilon$ *vs* T, sendo que $1/\varepsilon_{(Tcw)} = 0$ (vide figura 25). Segundo a teoria termodinâmica de transições de fases (15), a transição ferroelétrica-paraelétrica encontrada nos materiais ferroelétricos pode ser classificada como de primeira ordem, notando-se nesse caso que Tcw < Tc (o $BaTiO_3$ é um exemplo), ou de segunda ordem, observando-se que Tcw = Tc. No entanto, é bom assinalar que existe um grupo de ferroelétricos (que não será tratado neste trabalho) que apresentam

transições de fases ferroelétrica-paraelétrica do tipo difusas (quando o pico dielétrico resulta ser mais largo, sugerindo a existência, não apenas de uma temperatura, mas de uma região de temperaturas de Curie) e relaxoras (forte dependência de ε com a freqüência –do campo elétrico aplicado– ao redor do pico) (1,3). Nestes casos, segundo tem-se observado e deduzido empiricamente na literatura, é válido considerar uma lei de Curie-Weiss modificada para descrever o comportamento da permissividade dielétrica relativa em uma faixa de temperaturas mais ou menos ampla (dependendo do material) acima do pico dielétrico (1,3).

De todos os materiais ferroelétricos até hoje conhecidos, os que talvez tenham sido mais estudados na literatura são aqueles que apresentam estrutura do tipo *perovskita*, e cuja fórmula química geral é ABO_3, onde A e B são cátions metálicos e O é o oxigênio. O cátion A pode ser mono, di ou trivalente enquanto o cátion B pode ser tri, tetra ou pentavalente, sendo o raio do cátion A maior que do B (2). A célula unitária, originalmente cúbica, da estrutura perovskita é exibida na figura 3, como encontrado, por exemplo, no $BaTiO_3$ acima da temperatura de Curie. De fato, depois da descoberta da ferroeletricidade em cristais do sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), este material (o $BaTiO_3$) aparece como o primeiro ferroelétrico descoberto (em 1943) na forma policristalina, apresentando esta estrutura simples do tipo perovskita, altos valores de permissividade dielétrica relativa a temperatura ambiente (da ordem de milhares de unidades), temperatura de Curie (Tc) relativamente alta

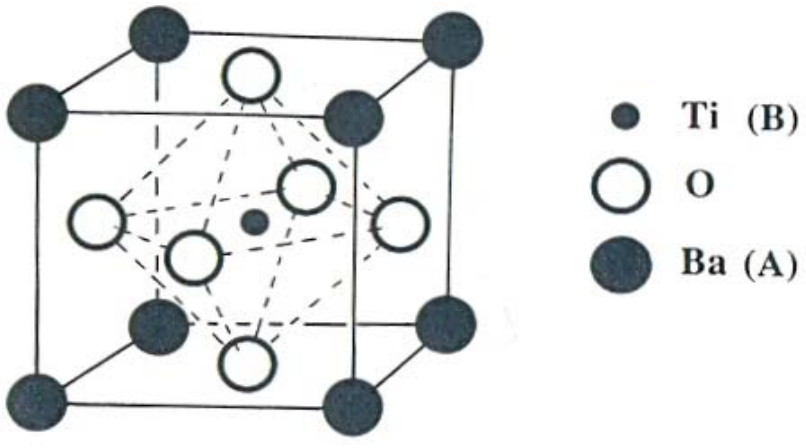


Figura 3 - Célula unitária de uma estrutura cristalina do tipo perovskita, neste caso $BaTiO_3$ (1).

(~120 ^oC, figura 2), além de ser quimicamente mais estável e mecanicamente mais resistente que o sal de Rochelle (16). Observa-se na figura 3 que, nessa estrutura do tipo perovskita, os cátions A (Ba^{2+}, por exemplo) ocupam os vértices do cubo, os cátions B (Ti^{4+}, por exemplo)

ocupam o centro do cubo, enquanto que os íons de oxigênio (O^{2-}) se situam no centro das faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os cátions B no centro.

Resumindo, assim como vários outros compostos do tipo ABO_3 (isto é, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaZrO_3$, etc.), o $BaTiO_3$ apresenta uma estrutura do tipo perovskita na fase paraelétrica (T > Tc), sendo esta estrutura cúbica centrossimétrica (grupo pontual m3m). Esta estrutura sofre uma distorção ao diminuir a temperatura, transformando-se em tetragonal não-centrossimétrica (grupo pontual 4mm) devido ao deslocamento dos cátions de Ti^{4+} do centro dos octaedros, dando origem à ferroeletricidade do material abaixo de Tc. Isto não acontece nem com o $CaTiO_3$ nem com o $BaZrO_3$, por citar só dois exemplos, cujas características dielétricas não ferroelétricas são bem conhecidas, segundo resultados estruturais (não observação de distorção estrutural alguma) e dielétricos processados e minuciosamente analisados. A fase ferroelétrica acima mencionada para o $BaTiO_3$ é tal que a direção da polarização espontânea localiza-se ao longo do eixo *c* da célula unitária tetragonal. Diferentemente de alguns outros materiais ferroelétricos com fórmula química ABO_3 (o $PbTiO_3$, por exemplo), o $BaTiO_3$ apresenta outras transições de fases ao se diminuir a temperatura. Tomando como referência as direções cristalográficas da cela cúbica da perovskita, acontece que para temperaturas entre 0 ^oC e – 80 ^oC este material apresenta uma fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica não-centrossimétrica (grupo pontual mm2), sendo a polarização espontânea agora paralela à direção [110], enquanto que abaixo de – 80 ^oC a simetria passa a ser romboédrica não-centrossimétrica (grupo pontual 3m), com o eixo polar ferroelétrico paralelo à direção [111] (1,17). Essas direções de polarização são exibidas na figura 4 apresentada abaixo.

Como pode ser até aqui advertido, a ferroeletricidade no $BaTiO_3$ e outros ferroelétricos está intimamente relacionada com as transições cristalográficas que estes materiais sofrem, dependendo da energia térmica entregue ao sistema. De fato, o estudo cristalográfico (em termos de estruturas cristalinas, simetrias, grupos pontuais, etc.) dos ferroelétricos tem revelado que estes são, na realidade, apenas um subgrupo dentro de um macro-grupo de cristais não-centrossimétricos conhecidos como *piezelétricos*, os quais podem ser eletricamente polarizados sob a ação de cargas mecânicas. As particularidades na

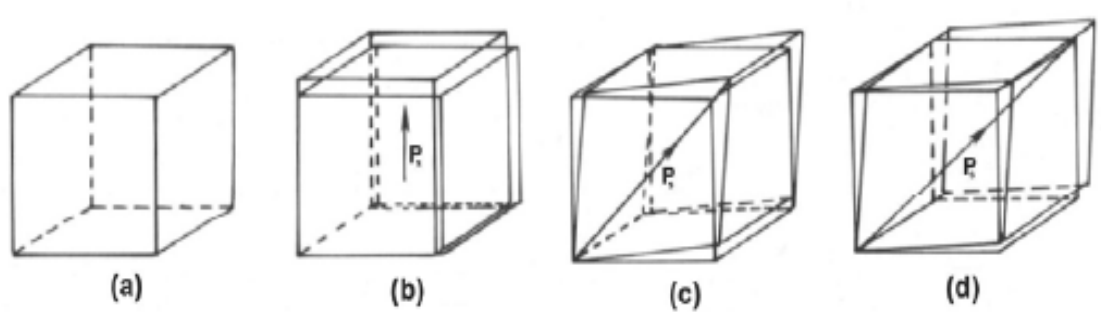


Figura 4 - Direção do vetor de polarização (P_s) dentro de uma cela unitária de estrutura do tipo perovskita de simetria (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica ao se diminuir a temperatura (vide texto) (1).

cristalografia destes materiais determinam a existência de um primeiro subgrupo integrado por materiais *piroelétricos*, polarizáveis sob gradientes de temperatura, derivando-se deste subgrupo aquele dos materiais ferroelétricos, com polarizabilidade no mínimo bi-estável, ou seja, re-orientável (4). Em outras palavras, os ferroelétricos são materiais também piroelétricos e piezelétricos, o inverso não sendo sempre aplicável.

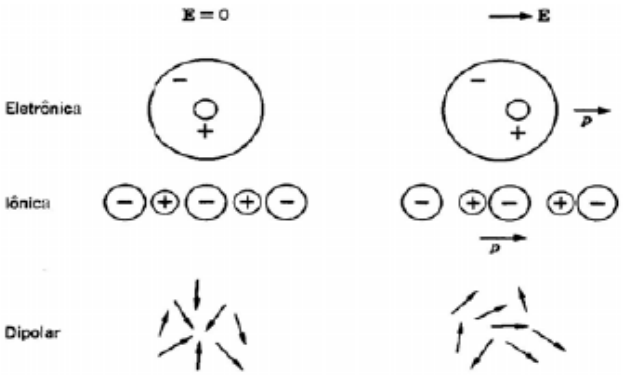
Desta forma, é perfeitamente imaginável que o interesse da comunidade científica nos materiais ferroelétricos se justifique pelas grandes e múltiplas possibilidades aplicativas que estes apresentam (1-4). Concretamente, após terem sido descobertos, as altas permissividades dielétricas dos ferroelétricos os colocaram imediatamente como os candidatos número um para a fabricação de capacitores de alta qualidade. A piezeletricidade, por sua parte, significou até hoje um desenvolvimento acelerado no campo de detectores sonoros e transdutores. A demanda de computadores com alta capacidade de memória também colocou os ferroelétricos como materiais favoritos devido a sua polarização bi-estável, gerando a potencialidade de seu uso para memórias binárias (*FRAM*: do inglês *Ferroelectric Random Access Memories*). As propriedades piroelétricas destes materiais têm sido aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiações infravermelhas. A produção de materiais ferroelétricos transparentes também incrementou as potencialidades de uso destes materiais em dispositivos ópticos de alta transmitância. Com os avanços do laser surgiu, também, a necessidade de materiais com alta polarizabilidade não linear a freqüências ópticas para a geração do segundo harmônico, sendo os ferroelétricos, novamente, candidatos de muita demanda.

2.1.1. Mecanismos de Polarização e Espectros Dielétricos de Materiais

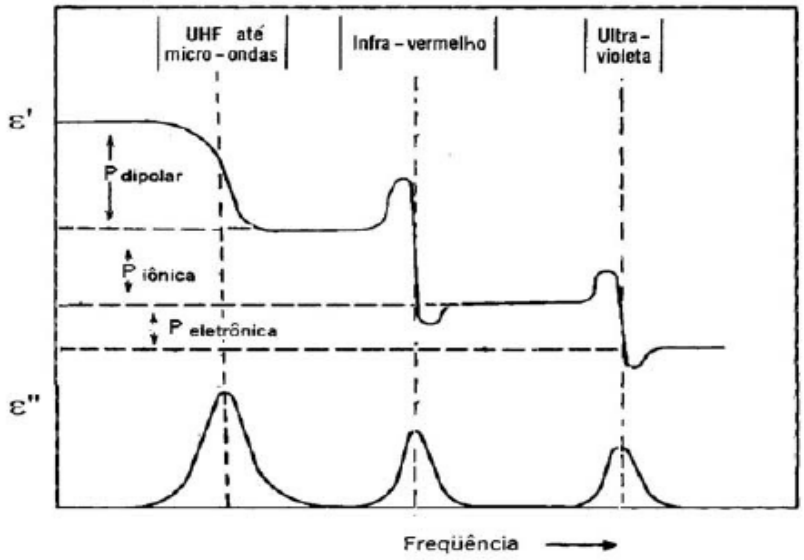
É importante, para o estudo que será apresentado neste trabalho, comentar um pouco mais, mesmo que de forma sucinta, sobre a resposta dielétrica clássica observada em materiais dielétricos quando sujeitos à ação de campos elétricos alternados. Como foi introduzido na seção anterior, é de total conhecimento que o valor da permissividade dielétrica relativa de cada material depende da intensidade do(s) processo(s) de polarização que se desenvolve(m) em cada caso ou situação, como resultado das forças elétricas de sentido oposto que qualquer campo elétrico exerce sobre as cargas positivas e negativas do material. O resultado final do desenvolvimento destes processos é resumido na figura 5 em termos do espectro dielétrico total da polarização encontrados nos materiais no domínio da freqüência do campo elétrico aplicado (15). No sentido decrescente (*crescente*) das freqüências (*do tempo*), observa-se que a polarização ou polarizabilidade dielétrica total em um dielétrico é o resultado de todas as contribuições que provêm dos diferentes tipos de mecanismos que se desenvolvem no mesmo.

Logicamente, este valor total da polarização irá depender das características estruturais originais de cada material, as que incluem, especialmente, a configuração geométrica das cargas, átomos, moléculas, etc., decorrente das interações atômicas e/ou moleculares que se estabelecem no sistema durante a formação e minimização de energia livre do mesmo. Os mecanismos de polarização associados às diversas contribuições, que são claramente distinguíveis do ponto de vista de origem ou causa, segundo as suas características e faixa de freqüência de manifestação, são as *polarizações eletrônica*, *atômica* ou *iônica* e *dipolar*.

A polarizabilidade eletrônica é um processo comum em todos os dielétricos. A origem deste mecanismo de polarização está dada pelo deslocamento relativo da camada eletrônica com respeito aos núcleos quando um campo elétrico é aplicado sobre um dielétrico, de forma que os centros de cargas positivas e negativas finalmente não coincidem. Já a polarização iônica se origina como resultado do deslocamento relativo entre íons, o que é característico de cristais iônicos ou predominantemente iônicos. Desta forma, sendo que os cristais iônicos possuem mais de um tipo de átomo, eles irão exibir não só polarização eletrônica, mas também iônica (atômica). Estes dois mecanismos de polarização (eletrônica e iônica) se desenvolvem instantaneamente, sendo (por isso) resolvidas em freqüências muito altas: $\sim 10^{14}$–10^{15} Hz e 10^{12}–10^{13} Hz, respectivamente. Como decorrentes do deslocamento relativo das partículas participantes na presença de um campo elétrico, ambos formam parte do processo resumido, na seção anterior, como polarização induzida.



(a)



(b)

Figura 5 - (a) Mecanismos de polarização (eletrônica, iônica e dipolar) encontrados em materiais dielétricos (dependendo da natureza de cada material) (18); (b) Efeitos dos mecanismos acima apresentados em termos de permissividade dielétrica relativa (ε') e perdas dielétricas (ε''), considerando que esta propriedade pode ser definida como uma quantidade complexa ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$) (13).

Por outro lado, a polarizabilidade dipolar surge das moléculas com momentos de dipolo elétrico permanente, e que podem modificar as suas orientações quando submetidos a campos elétricos externos. Este é o caso da água (H_2O), por citar um exemplo, que apresenta uma intensa polarização de orientação dos seus dipolos na região de $\sim 10^9 - 10^{10}$ Hz no espectro dielétrico. Dependendo da viscosidade do meio e considerando a mobilidade certamente menor de um dipolo (constituído por minimamente duas cargas de sinais opostos) em relação a um íon ou elétron, é perfeitamente imaginável que este processo é relativamente

lento (por isso a sua resolução em mais baixas freqüências), além de envolver uma dissipação de energia relativamente considerável, tudo em relação aos dois mecanismos apresentados acima (iônico e eletrônico). A dissipação de energia em um dielétrico pode ser avaliada via parte imaginária da permissividade dielétrica relativa ε'' (figura 5), uma vez que tanto ε quanto C podem e devem, na realidade, ser definidas como quantidades complexas, como será visto mais adiante (próxima seção). Um caso particular da polarização dipolar é aquele dos materiais ferroelétricos, mostrando uma dispersão dielétrica basicamente na mesma região de freqüências, isto é, na faixa de ~ 10^9 Hz na maioria dos casos já estudados na literatura. É oportuno, mais uma vez, insistir no fato de que, embora dipolar, este mecanismo de polarização é decorrente, particularmente, da *re-orientação* dos *domínios ferroelétricos*, sendo o processo caracterizado por intensidades de polarização e, portanto, valores de permissividade dielétrica relativa ainda superiores, como já foi assinalado.

Finalmente, em materiais heterogêneos (cerâmicas policristalinas, por exemplo), pode ser encontrado outro processo de polarização (não apresentado no espectro dielétrico clássico da figura 5) que se manifesta geralmente em freqüências ainda mais baixas: comumente abaixo de 10^6 Hz. Este outro processo ou mecanismo é conhecido como *polarização interfacial*, sendo causada pelo acumulo parcial ou total de portadores de cargas em interfaces estruturais com características elétricas resistivas (15). Trata-se de um processo de polarização importante e a não ser omitido na caracterização e interpretação de respostas dielétricas observadas, em freqüências relativamente baixas, em materiais envolvendo misturas de fases, como será visto e tratado com mais detalhe posteriormente neste trabalho.

2.2. Espectroscopia de Impedância: Representação e Identificação Espectral de Processos de Polarização e Condução em Materiais Dielétricos

Segundo noções básicas de Eletricidade, a impedância pode ser considerada como uma generalização do conceito de resistência elétrica (R) de um material, e é por definição uma quantidade complexa:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i\,Z''(\omega) = Z\exp(-i\,\phi) = Z\cos\phi - i\,Z\,\mathrm{sen}\phi \ , \qquad (5)$$

onde Z' e Z'' são, respectivamente, as partes real e imaginária da impedância, $Z = |Z^*|$ o seu módulo, ω a freqüência angular, e o número imaginário é representado por $i = \sqrt{-1} = \mathbf{exp}(i\pi/2)$ (19). Na prática, observa-se que quando um potencial elétrico alternado, $V(t) = V_m\, sen(\omega t)$, é aplicado sobre um material, este responde com uma corrente elétrica $I(t) = I_m\, sen(\omega t + \phi)$, em que ϕ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica; ou seja, a impedância de um material, calculada como $Z^*(\omega) = V(t) / I(t)$, leva em conta a possível defasagem ($\phi \neq 0$) entre estímulo e resposta. A figura 6 é uma representação gráfica da impedância usando coordenadas tanto cartesianas (parte imaginária, Z'', *versus* parte real, Z') quanto polares (ângulo $\phi \equiv \arctan[Z''(\omega) / Z'(\omega)]$ e módulo da impedância $Z \equiv \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$), sendo que o número complexo $i = \sqrt{-1} = \mathbf{exp}(i\pi/2)$ indica uma rotação do eixo de coordenadas em um valor angular de π/2 no sentido anti-horário em relação ao eixo real, obtendo-se assim o eixo imaginário. A impedância quando ϕ = 0 e, deste modo, Z*(ω) = Z'(ω), apresenta um comportamento puramente resistivo. Neste caso, em se tratando de um resistor de resistência R, a impedância é completamente independente da freqüência.

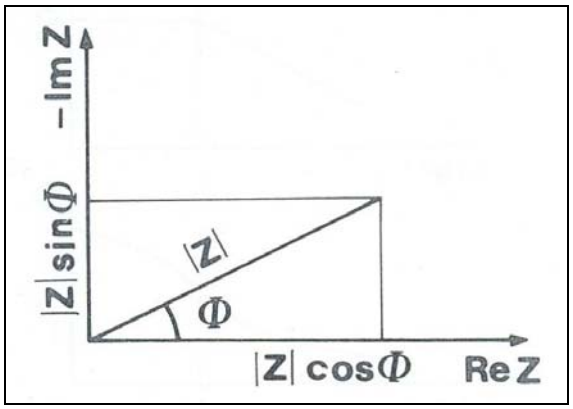


Figura 6 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas cartesianas e polares (19).

A técnica de Espectroscopia de Impedância envolve medidas elétricas relativamente simples, que consistem em explorar a dependência da impedância Z*(ω) com a freqüência ω do estímulo elétrico aplicado. Além do formalismo da impedância, os dados podem ser tratados em outros formalismos como a admitância (inverso da impedância, Y*(ω) ≡

$[Z^*(\omega)]^{-1}$) e a capacitância complexa (cuja relação com a impedância é $C^*(\omega) \equiv [i\ \omega\ Z^*(\omega)]^{-1}$), por citar dois exemplos de quantidades elétricas que serão de freqüente uso neste trabalho. No final, os resultados podem ser associados a elementos de circuito simples ou combinação deles, alguns dos exemplos básicos sendo dado na figura 7, o que permite identificar e/ou representar o tipo de material de que se trata e/ou processo dielétrico em curso.

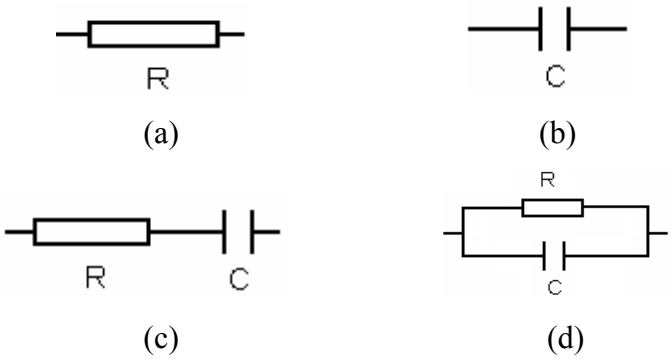


Figura 7 - Representação de alguns circuitos elétricos simples: (a) resistor R isolado; (b) capacitor C isolado; (c) resistor R e capacitor C conectados em série; e (d) resistor R e capacitor C conectados em paralelo.

2.2.1. Processos Puramente Condutivos e Capacitivos em Materiais Ideais

Nos exemplos de circuitos simples apresentados na figura 7, vale a pena analisar os dois primeiros. Um *resistor* de resistência R (figura 7a) e um *capacitor* ideal de capacitância C (figura 7b) sob ação de uma tensão alternada aplicada representam os exemplos mais básicos que permitem logo entender a função deles naqueles casos onde se faz necessário considerar uma combinação de elementos de circuito para interpretar resultados de Espectroscopia de Impedância. Observe que no caso de um resistor isolado (figura 7a), a impedância $Z^*(\omega)$ e a capacitância complexa $C^*(\omega) = [i\ \omega\ Z^*(\omega)]^{-1}$ cumprem as expressões:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i\ Z''(\omega) = R \qquad (6.1)$$

e

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i\,C''(\omega) = -\,i\frac{1}{\omega R} \quad . \tag{6.2}$$

Segundo conceitos básicos de Eletricidade sobre elementos de circuito, é conhecido que um *resistor* R representa um elemento condutor e *dissipador de energia* (potência dissipada = I^2 R). Em relação à figura 6, uma magnitude física comumente usada para descrever quantitativamente a dissipação de energia em um material são as chamadas *perdas dielétricas*, quantificáveis em função do *ângulo de perda* $\delta = 90^o - \phi$ ou da tangente deste ângulo, $\tan(\delta) = Z'/Z''$. No caso do resistor (Z'=R e Z''=0), observa-se que $\tan(\delta) = \infty$, implicando que $\delta = \pi / 2$ e $\phi = 0$. Em termos de capacitância (C'=0 e C''= 1 / ω R), tudo isto equivale a escrever: $\tan(\delta) = C''/C'$, implicando igualmente $\tan(\delta) = \infty$, $\delta = \pi / 2$ e $\phi = 0$. Este resultado indica que qualquer informação sobre dissipação de energia na forma de transporte de cargas (condução) estará contida na parte imaginária da capacitância na forma de $C''(\omega) = 1 / \omega R$, ou seja, $C"(\omega) \alpha \omega^{-1}$.

Já no caso de um capacitor isolado (figura 7b), e lembrando que em Eletricidade uma capacitância C contribui, em termos de impedância, com uma *reatância capacitiva* de valor $X_C = 1 / \omega C$ na parte imaginária, observe que a impedância $Z^*(\omega)$ e a capacitância complexa $C^*(\omega) = [i\,\omega\,Z^*(\omega)]^{-1}$ cumprem as expressões,

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i\,Z''(\omega) = -\,i\frac{1}{\omega C} \tag{7.1}$$

e

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i\,C"(\omega) = C \quad . \tag{7.2}$$

ou seja, a capacitância complexa só tem informação da capacitância real C (parte real), cuja magnitude está associada ao armazenamento de carga e, portanto, armazenamento de energia no capacitor, sem carregar nenhuma informação sobre qualquer dissipação de energia (parte imaginária C" = 0). Neste caso, a implicação direta é que $\tan(\delta) = C''/ C' = 0$, do mesmo jeito que $\tan(\delta) = Z'/ Z'' = 0$. Todas estas observações, envolvendo resistores e capacitores isolados, devem ser levados em conta na hora de analisar a resposta dielétrica de materiais reais.

2.2.2. Circuito Equivalente de um Material Dielétrico com Dissipação de Energia

Conforme já foi tratado, quando um dielétrico é inserido em um capacitor, a capacitância C da figura 7b assume o valor dado pela equação 2, sendo diretamente associado apenas ao processo puramente de polarização, isto é, sem nenhuma menção à dissipação de energia no sistema. Na prática, no entanto, acontece que todos os mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos (polarizações eletrônica, iônica e dipolar), como foi mencionado na seção anterior em relação à figura 5, envolvem intrinsecamente uma dissipação de energia cuja intensidade irá depender da mobilidade das cargas (elétrons, íons e dipolos) durante a indução ou orientação (re-orientação) dos dipolos com o campo elétrico. Sendo assim, em termos de circuito equivalente, um capacitor ideal C é insuficiente para representar um processo real de polarização, o que está sempre acompanhado de dissipação de energia mais ou menos importante dependendo do mecanismo envolvido. Por outro lado, é também conhecido que os materiais dielétricos podem mostrar (e, de fato, geralmente mostram) algum grau de condução elétrica (ou seja, transporte de cargas), cuja intensidade estará determinada pela concentração de defeitos (incluindo impurezas) neles presentes, assim como pela mobilidade destes defeitos.

Assim resumindo, qualquer que seja o caso: polarização envolvendo dissipação de energia ou na presença de condução induzida por defeitos em materiais dielétricos, se faz necessário considerar elementos dissipadores de energia, do tipo R, na representação de tais materiais em termos de circuitos elétricos, isto é, além da capacitância C associada ao processo puramente de polarização. Esta é a razão pela qual se verifica na literatura que, quando espectros de impedância são medidos e analisados, a interpretação dos dados obtidos muitas vezes envolve a representação de um material ou processo estudado por circuitos equivalentes constituídos de resistores (R), capacitores (C) e, em alguns casos, indutores (L). A forma em que estes elementos estão ou devem estar conectados é um dos aspectos que a Espectroscopia de Impedância trata de elucidar como técnica de caracterização.

Na realidade, como será analisado e discutido a seguir, a maneira de representar eletricamente um material dielétrico real vai depender do tipo de perdas dielétricas que este apresenta, e que podem (as perdas) ter uma origem puramente do tipo resistiva (condução associada ao transporte de portadores de carga *não localizados* que provêm de defeitos, e que podem migrar com relativa facilidade ao longo do material, desde um eletrodo até o outro) ou estar associadas à resistência do meio dielétrico diante da indução ou orientação (incluindo re-

orientação) dos dipolos elétricos (constituídos pelas cargas chamadas de *localizadas*, sendo que os seus movimentos de translação são totalmente limitados pelas fortes interações de ligação entre elas). Como será visto, cada arranjo de um resistor R (representando dissipação de energia) conectado em série ou em paralelo com um capacitor C (representando polarização e, portanto, armazenamento de energia) merece ser explorado em termos de resposta espectral e interpretação em função de possivelmente estabelecer critérios de identificação de processos (di)elétricos como polarização e/ou condução.

Assim por exemplo, na *conexão RC em série* (figura 7c), a impedância obedece a relação:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i\,Z''(\omega) = R - i\frac{1}{\omega C} \tag{8}$$

Nesse caso, pode ser demonstrado que a capacitância complexa vai obedecer a relação:

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i\,C''(\omega) = \left[i\,\omega\,Z^*(\omega)\right]^{-1} = \frac{C}{1+\omega^2\tau^2} - i\frac{\omega\,\tau\,C}{1+\omega^2\tau^2} \quad , \tag{9}$$

onde τ = RC. Por sua parte, a *conexão RC paralela* (figura 7d) leva aos seguintes resultados em termos de admitância e impedância:

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) + i\,Y''(\omega) = \frac{1}{R} + i\,\omega\,C \ , \tag{10}$$

e

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i\,Z''(\omega) = \left[Y^*(\omega)\right]^{-1} = \frac{R}{1+\omega^2\tau^2} - i\frac{\omega\,\tau\,\mathrm{R}}{1+\omega^2\tau^2} \ , \tag{11}$$

onde, igualmente τ = RC. Em termos de capacitância complexa, o resultado é:

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i\,C''(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\,\omega} = C - i\frac{1}{\omega R} \ . \tag{12}$$

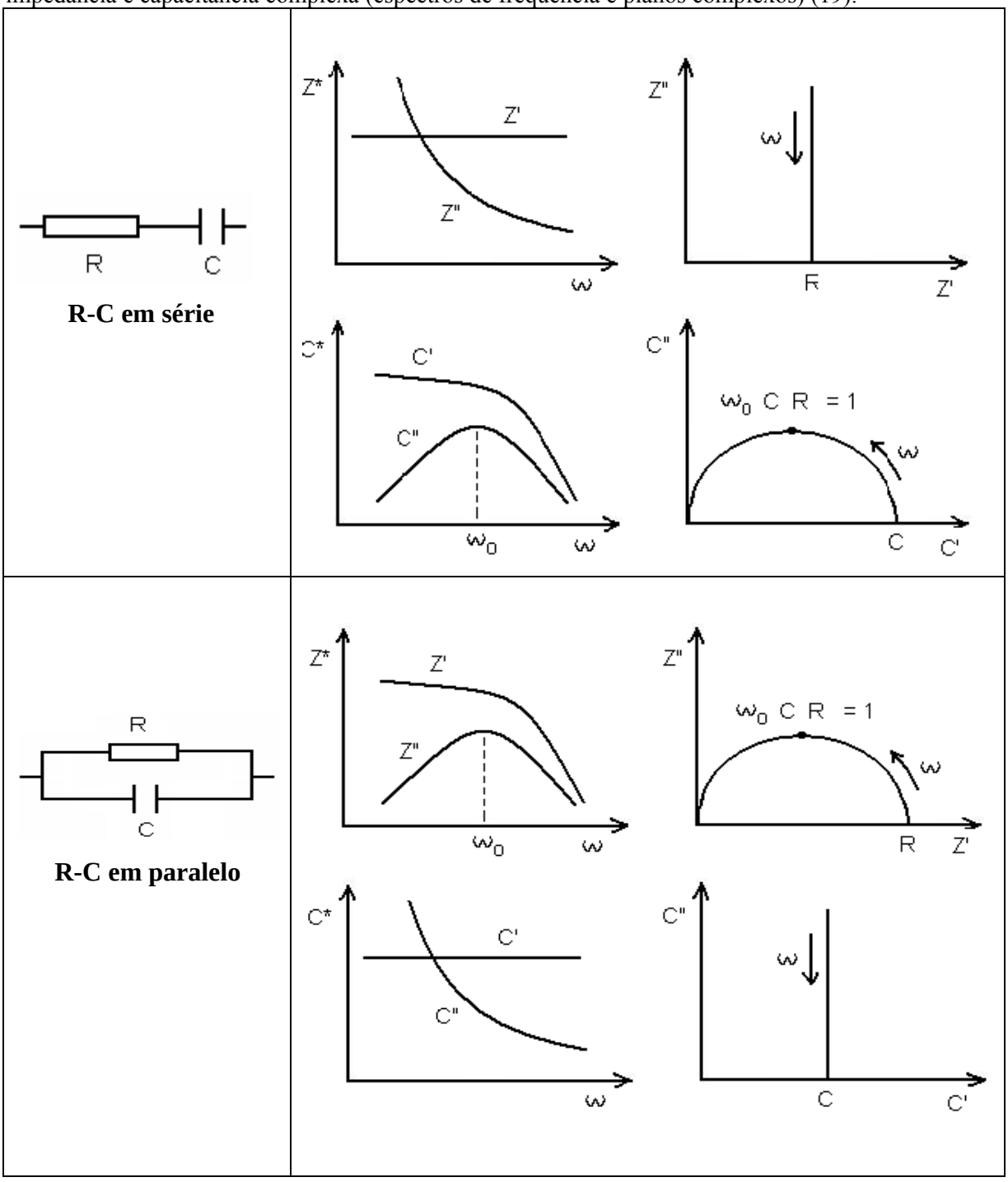
Os espectros de impedância e capacitância complexa descritas pelas equações 8, 9, 11 e 12 são resumidos na tabela 1, conjuntamente com os seus respectivos circuitos representativos.

As principais conclusões que se derivam destas equações e espectros são as seguintes:

(1) No caso do *circuito RC em série* (figura 7c), observa-se (1.1) uma dispersão (no sentido de incremento) da capacitância real desde o valor $C'(\omega \to \infty) = 0$ até o valor $C'(\omega \to 0) = C$, ao se diminuir a freqüência. Além do mais, (1.2) a capacitância imaginária C"(ω), que representa as perdas dielétricas no material e que no caso tem um valor não nulo, mostra um pico em uma freqüência característica $\omega_o = 1 / \tau$ (conhecida por *freqüência de relaxação*, a que cumpre então a relação ω_o C R = 1), porém sem carregar nenhuma informação sobre perdas alguma do tipo condutiva ($C''(\omega) \alpha \omega^{-1}$). Uma simples comparação com o espectro dielétrico clássico mostrado na figura 5 permite concluir que este circuito (RC série) representa, portanto, o desenvolvimento de um processo de polarização que envolve perdas dielétricas estritamente associadas ao grau de dificuldade que o meio dielétrico oferece aos dipolos (induzidos ou permanentes) durante a sua orientação com o campo elétrico alternado, ou seja, a resistência R neste circuito estaria representando a viscosidade do meio dielétrico.

(2) No caso do *circuito RC em paralelo* (figura 7d), observa-se (2.1) uma dispersão (no sentido de incremento) da impedância real desde o valor $Z'(\omega \to \infty) = 0$ até o valor $Z'(\omega \to 0) = R$, ao se diminuir a freqüência. Além do mais, (2.2) agora a impedância imaginária Z"(ω) mostra um pico em uma freqüência também característica $\omega_o = 1 / \tau$ (igualmente chamada de *freqüência de relaxação*, cumprindo a relação ω_o C R = 1). Importante, (2.3) a capacitância real C'(ω), associada à polarização, mostra um valor não nulo, porém constante; enquanto que (2.4) a capacitância imaginária C"(ω) carrega, neste caso sim, informação sobre perdas do tipo condutiva ($C''(\omega) \alpha \omega^{-1}$). Isto leva à conclusão de que este circuito (RC paralelo) representa, na realidade e fundamentalmente, o desenvolvimento de um processo de condução elétrica (transporte de cargas), sendo que a presença da capacitância C carrega a informação (no sentido de resultado final) de um processo de polarização inerente a qualquer dielétrico sujeito à ação de um campo elétrico, mas já acontecido em mais altas freqüências (ou seja, já ocorrido no domínio do tempo).

Tabela 1 - Circuitos equivalentes simples e comportamentos que eles mostram em termos de impedância e capacitância complexa (espectros de freqüência e planos complexos) (19).



Toda esta discussão mostra a potencialidade que tem a espectroscopia de impedância como técnica de caracterização de materiais diversos, sendo capaz, via análise de dados experimentais provenientes de medidas relativamente simples, determinar e/ou identificar, com alto grau de distinção, processos de polarização *versus* processos de condução.

2.3. Sinterização de Materiais Eletrocerâmicos: Reação de Estado Sólido e Participação de Fase Líquida

O método classicamente aplicado para a preparação de materiais na forma de cerâmicas é o *método cerâmico convencional* ou *tradicional*. O mesmo pode se resumir em duas etapas fundamentais, as que são brevemente comentadas a seguir. A *primeira etapa* começa com a *mistura dos óxidos* precursores que irão reagir para formar o composto a ser sinterizado. No caso do $BaTiO_3$, as misturas e reações a serem consideradas são, por exemplo: (*i*) $BaO + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3$ ou (*ii*) $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaO + CO_2 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$, dependendo das matérias primas (reagentes) disponíveis. Esta etapa culmina com a *calcinação* ou *pré-sinterização* das misturas para ativar, via tratamento térmico (energia térmica entregue ao sistema), essas reações e, por fim, a formação do composto desejado. Em se tratando do $BaTiO_3$, isto pode ser realizado a temperaturas a partir dos 900 ^oC, sendo que, na segunda reação indicada acima, a prévia dissociação do $BaCO_3$ em BaO e CO_2 (volátil) acontece ao redor dos 850 ^oC. A *segunda etapa* consiste na obtenção finalmente dos corpos cerâmicos via *sinterização*, a altas temperaturas, dos pós calcinados e compactados nas formas desejadas (cilindro, bloco, etc.) segundo as aplicações projetadas.

Sabe-se da literatura que o processo de *sinterização* consiste, por sua vez, de três etapas identificadas da seguinte forma (figura 8): uma *primeira etapa* onde ocorre a formação dos pescoços de sinterização (nos contatos inter-partículas), seguido da formação dos contornos de grãos e, também, do arredondamento dos poros abertos interconectados; uma *etapa intermediária* onde ocorre um grande fechamento dos poros que leva à densificação do material; e uma *etapa final* onde ocorre um crescimento relativamente acentuado do tamanho de grão e fechamento dos poros residuais com pequena densificação. Em termos de identificação, estritamente falando, não existe um limite preciso entre estas etapas. Em todo caso, é importante frisar que a principal *força motriz* para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema. Isso é conseguido inicialmente pela

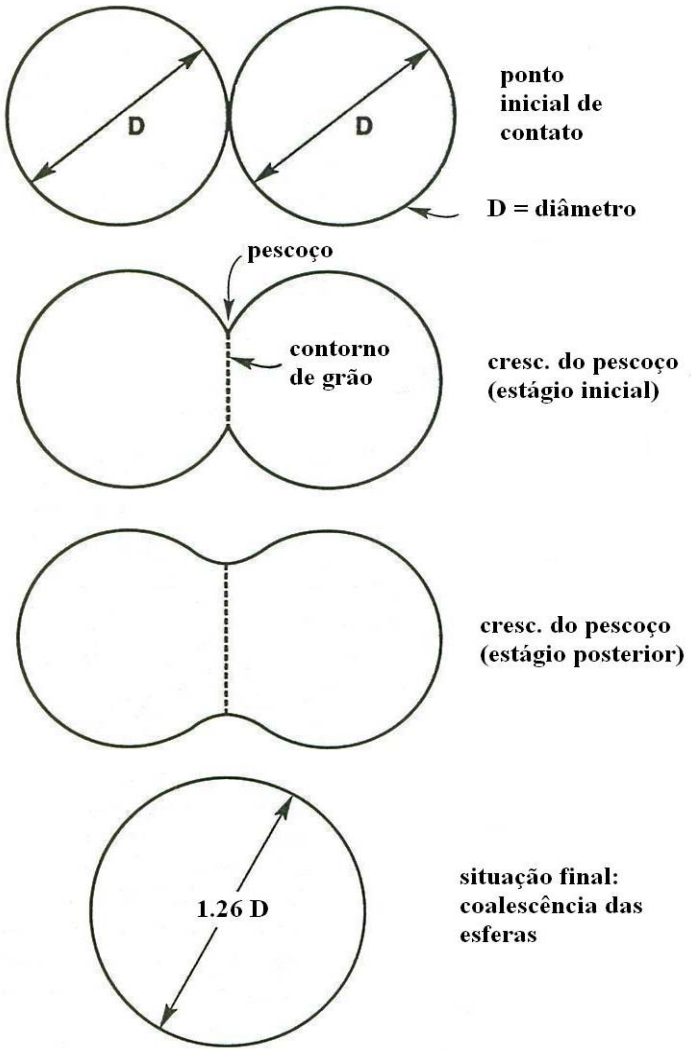


Figura 8 - Modelo da sinterização de duas partículas esféricas mostrando o desenvolvimento da ligação inter-partícula que começa com um ponto de contato. O crescimento do pescoço de sinterização cria um (novo) contorno de grão no ponto de contato inter-partículas até o ponto das duas partículas coalescerem, formando uma partícula de tamanho maior no estágio final da sinterização (20). (1,26 representa o quanto cresceria a partícula final após a coalescência das duas partículas iniciais, em um modelo ideal).

substituição das interfaces do tipo sólido-gás por interfaces do tipo sólido-sólido (levando à densificação), seguido da redução da área superficial (decorrente do crescimento dos grãos). A nível atômico, esta força motriz (redução da energia livre superficial) atua por meio das diferenças de curvaturas que existem nas superfícies das partículas, enquanto as diferenças nas concentrações dos defeitos (vacâncias, neste caso) nestas superfícies proporcionam o transporte de massa. A relação entre energia superficial, raio de curvatura e concentração de vacâncias em função da temperatura absoluta T, é dada pela equação de Gibbs-Thomson (21):

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left\{\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right\}, \tag{13}$$

em que C(r) é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r, C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano (concentração de equilíbrio na superfície curva convertida plana, ou seja, de raio infinito), γ a energia superficial, Ω o volume ocupado por uma vacância, e *k* a constante de Boltzmann. Em pós compactados, as concentrações de vacâncias devem ser diferentes para regiões com diferentes curvaturas, resultando em um gradiente de vacâncias e, conseqüentemente, um fluxo de massa. A taxa de transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick's para a difusão:

$$J = -D\frac{dC}{dx}, \tag{14}$$

em que J é o fluxo de vacâncias, D o coeficiente de difusão e dC/dx o gradiente de concentração de vacâncias.

Comumente, também, a força motriz para a sinterização (via difusão iônica) é representada na literatura como resultando de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas a superfícies de diferentes curvaturas. Segundo esta representação e/ou interpretação, o fluxo associado à difusão das vacâncias pode ser escrito como (21):

$$J = -\frac{D}{kT}\frac{dP}{dx}, \tag{15}$$

em que dP/dx é o módulo do gradiente de pressão (observando-se, então, que $C = P / kT$). Neste caso, os íons tendem a se mover das regiões de maior pressão para as regiões de menor pressão, sendo essa pressão inversamente proporcional ao raio de curvatura (que é menor na região dos pescoços de sinterização).

Distintas investigações realizadas no $BaTiO_3$ revelam uma dificuldade relativamente grande para se obter cerâmicas com baixa porosidade, aplicando este método cerâmico convencional que, tal como descrito acima, envolve reações de estado sólido. A figura 9 é um bom exemplo de resultados extraídos da literatura em cerâmicas a base deste composto. Observa-se que mesmo com tratamentos térmicos (temperatura de sinterização) de 1350 ^{o}C por 2h, a densidade final do material revela valores abaixo de 90 % da densidade teórica

(DT), cujo valor é DT ≅ 6,018 g/cm^3, enquanto o tamanho médio dos grãos é menor que 2 μm. De forma geral, dependendo da qualidade do pó calcinado (incluindo especialmente tamanhos de partículas resultante após os pós serem moídos – partículas micrométricas, no caso da figura 9), a preparação de cerâmicas densas de $BaTiO_3$ (acima de 90-95 % DT, por exemplo), preparadas pelo método convencional, se reporta comumente para tratamentos térmicos acima dos 1350 – 1400 ^oC.

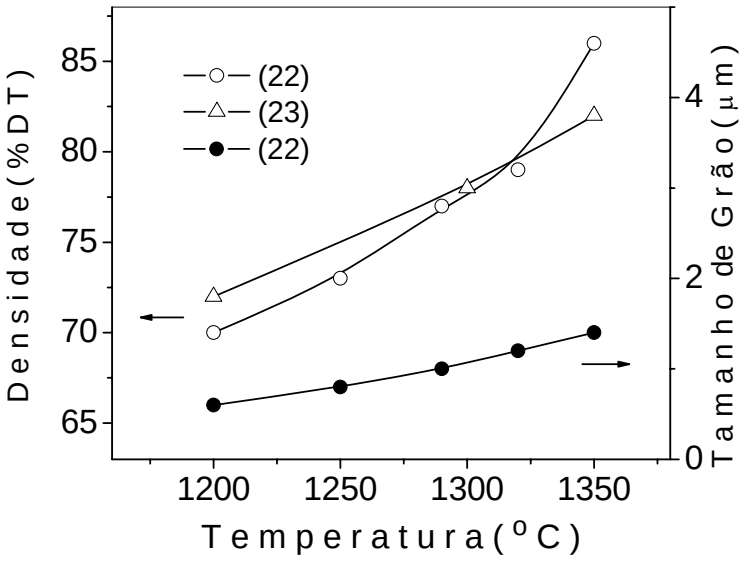


Figura 9 - Dependências da densidade relativa e tamanho de grão de cerâmicas a base de $BaTiO_3$ com a temperatura de sinterização segundo relatos da literatura: cerâmicas de $BaTiO_3$ dopadas com La^{3+} (22); e cerâmicas de $BaTiO_3$ sem dopagem (23).

É por isso que, em se tratando deste método (convencional), o uso de pequenas quantidades de agentes formadores de fase líquida, na preparação de corpos cerâmicos, tem sido às vezes considerado. Isto é, como observado em uma imensa variedade de sistemas (materiais), independentemente da sua natureza físico-química, a presença de um líquido (formado durante o tratamento térmico), em que os íons da matriz a ser sintetizada são solúveis, promove processos de dissolução dos íons da matriz para o líquido, seguido de transporte de massa desde uns grãos até outros e, finalmente, re-precipitação. Esta difusão através da fase líquida propicia, na média, um crescimento acentuado dos grãos, acompanhado de expulsão de porosidade e altas densidades da matriz em temperaturas relativamente baixas. No caso do $BaTiO_3$, o desenvolvimento destes processos é observado quando o material é preparado com uma razão Ba / Ti < 1 (ou seja, considerando pequenos

excessos de TiO_2 na formulação inicial). Para entender este fato, a figura 10 mostra o diagrama de fase deste composto. O mesmo exibe um ponto eutético ao redor de 1320 ^oC (22)

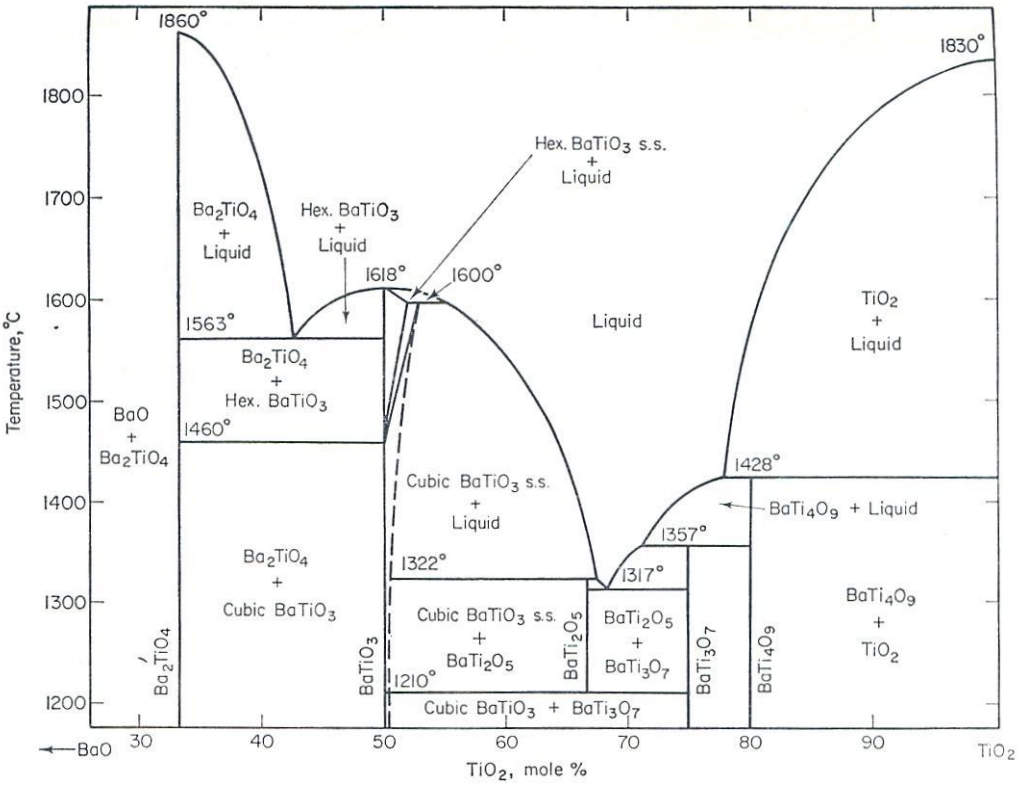


Figura 10 - Diagrama de fase do $BaTiO_3$ a partir da reação BaO + TiO_2 (2).

para razões Ba/Ti < 1 localizadas muito perto da formulação estequiométrica (Ba/Ti = 1). A figura 11 ilustra os resultados finais observados em algumas das cerâmicas a base de $BaTiO_3$ cujos dados foram apresentados na figura 9, mas preparadas seguindo esta filosofia, em que a relação Ba/Ti, conforme cálculo nominal e medidas de estequiometria, resultou ser de aproximadamente 0,99. Observam-se crescimentos acentuados do tamanho de grão e da densidade relativa em uma faixa de temperaturas ao redor do ponto eutético. Estritamente falando, no $BaTiO_3$, o mecanismo de sinterização com participação de fase líquida pode se "auto-induzir" mesmo quando as cerâmicas são preparadas com o máximo de cuidado de forma a apresentar uma alta estequiometria. Isto acontece devido a que, em nível microscópico, semelhante cuidado pode não impedir (e muitas vezes não impede) qualquer desvio, por pequeno que seja, da relação Ba/Ti para um valor abaixo da unidade. Todas estas observações são importantes para posteriormente analisar alguns dos resultados que foram finalmente obtidos e serão apresentados neste trabalho.

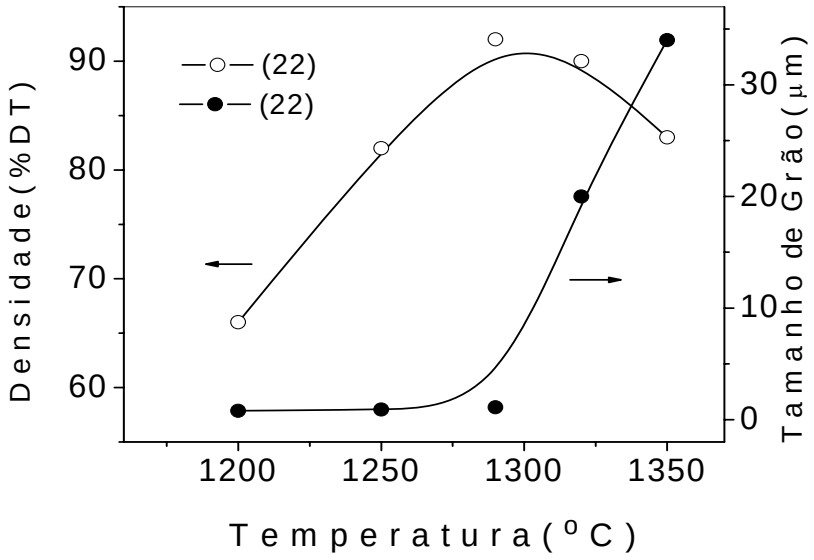


Figura 11 - Dependências da densidade relativa e tamanho de grão de cerâmicas a base de $BaTiO_3$ com a temperatura de sinterização na presença de fase líquida, mostrando crescimentos acentuados dos grãos e da densidade ao redor do ponto eutético.

2.4. Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Modelo Brick-Layer e Circuitos Equivalentes Associados

Foi através do estudo pioneiro de Bauerle (1969) (24) que a *espectroscopia de impedância* começou a ser aplicada em sólidos, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser freqüentemente relacionados com parâmetros físicos e/ou químicos como: polarização e mecanismo envolvido, grau de condução, defeitos, microestruturas, transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, etc. (19).

Em espectroscopia de impedância, os resultados das medidas realizadas são analisados e interpretados via circuitos elétricos que representem, por exemplo, os processos ou fenômenos físicos ou químicos responsáveis ou envolvidos. Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistema. Em materiais cerâmicos, por exemplo, é possível montar arranjos de elementos de circuito (resistências R e capacitâncias C) e serem associados às contribuições dos grãos e os contornos de grãos, separadamente, na resposta dielétrica total destes materiais. O modelo *brick-layer* (tijolos em camadas) (19) é bastante utilizado para representar materiais

cerâmicos. Ele aproxima a microestrutura de tais materiais como constituída de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, como é mostrado na figura 12.

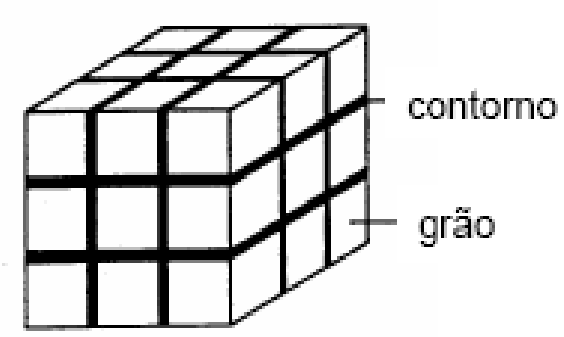


Figura 12 - Representação de uma microestrutura segundo o modelo *brick-layer* (tijolos em camadas) que mostra a disposição assumida para os grãos e contornos de grãos em um material cerâmico.

Em geral, dependendo do caso, este modelo pode ser aplicado a qualquer sistema composto da mistura de duas fases. Em termos de circuito equivalente, duas possibilidades podem ser analiticamente vislumbradas, segundo as características elétricas das fases envolvidas, como representado na figura 13. Primeiramente, a figura 13A refere-se à representação do modelo *brick-layer* em duas dimensões para facilitar a análise. Sob aplicação de um campo elétrico (da esquerda para a direita, por exemplo), duas situações podem ser distinguidas. Na presença de contornos de grãos relativamente mais resistivos que os grãos (Rcg >> Rg), a condução elétrica ocorrerá ao longo dos grãos e atravessando os contornos de grãos, de tal forma que o modelo *brick-layer* se reduzirá àquele conhecido por *series-layer model* (modelo de camadas em série), como mostrado na figura 13B1. Por outro lado, se Rg >> Rcg, é possível deduzir que a condução se desenvolverá predominantemente ao longo dos contornos de grãos, observando-se que o modelo *brick-layer* se reduzirá agora àquele chamado por *parallel-layer model* (modelo de camadas em paralelo), como mostrado na figura 13C1. Os circuitos elétricos correspondentes a estes dois modelos são apresentados nas figuras 13B2 (para o modelo série) e 13C2 (para o modelo paralelo). Em ambos os modelos, cada camada é representada por um bloco R-C em paralelo, como será justificado a seguir.

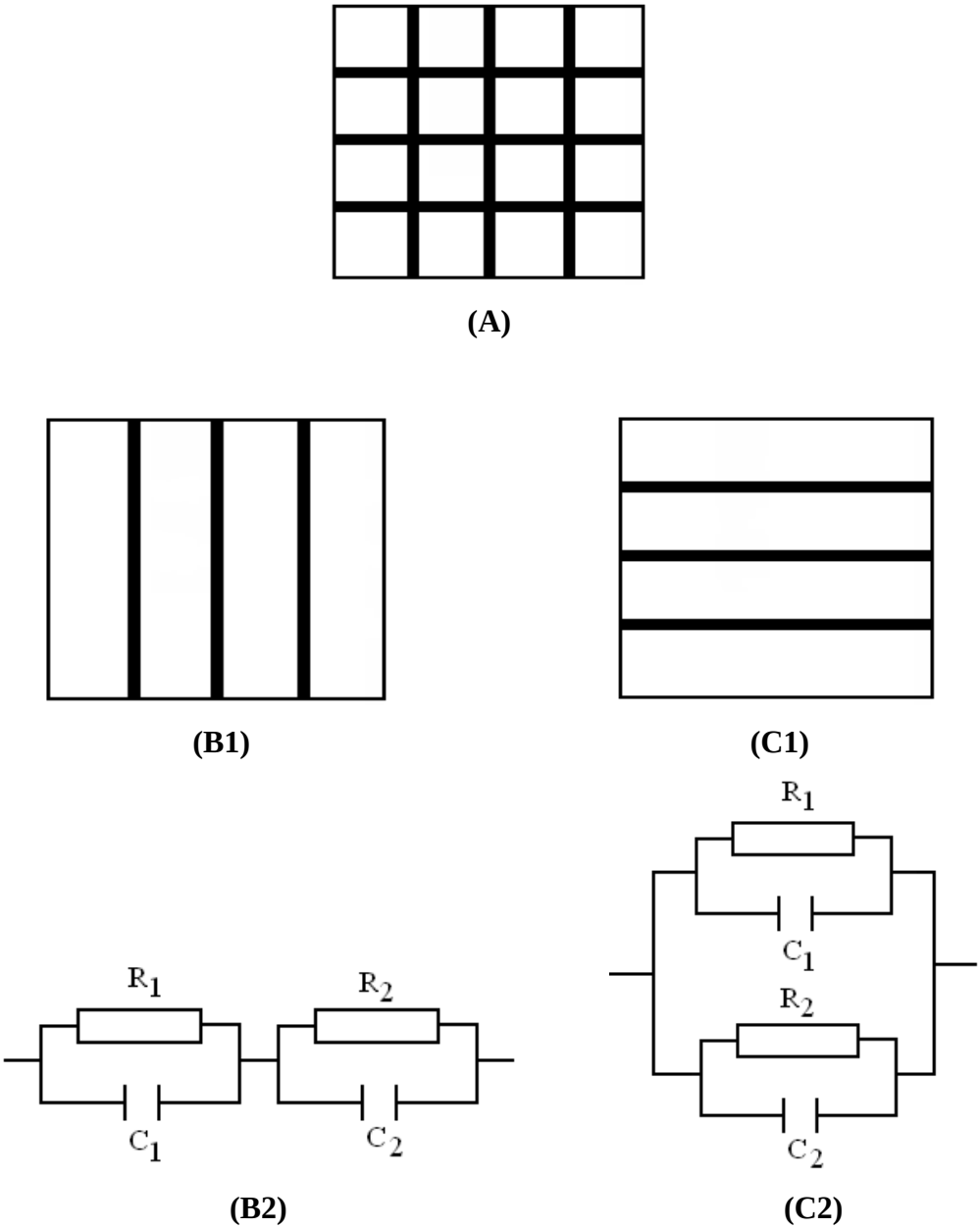


Figura 13 - (A): Representação bidimensional do modelo *brick-layer*; (B1): Modelo *series-layer* obtido do *brick-layer* para ρg << ρcg; (C1): Modelo *parallel-layer* obtido do *brick-layer* para ρcg << ρg; (B2) e (C2): circuitos equivalentes representativos dos modelos serie e paralelo, respectivamente. (Para maiores detalhes, vide texto).

Isto é, na prática, a maioria dos resultados experimentais encontrados em materiais cerâmicos, em termos de impedância (Z*), geralmente exibe a ocorrência de dois (ou mais) semicírculos nos planos complexos desta quantidade (ou seja: Z'' *vs* Z'). A figura 14 é um exemplo extraído da literatura, e corresponde a dados obtidos em cerâmicas de CeO_2 dopado com Y_2O_3 (25), um material condutor iônico muito pesquisado para aplicações em celas de

combustível (*fuel cell*). O mesmo mostra a tendência clara de ocorrência de dois semicírculos representando a resposta dielétrica de diferentes fases dentro do material estudado (grãos em altas freqüências e contornos de grãos em baixas freqüências, neste caso). É bom lembrar que, segundo discutido no tópico 2.2.2 e resumido

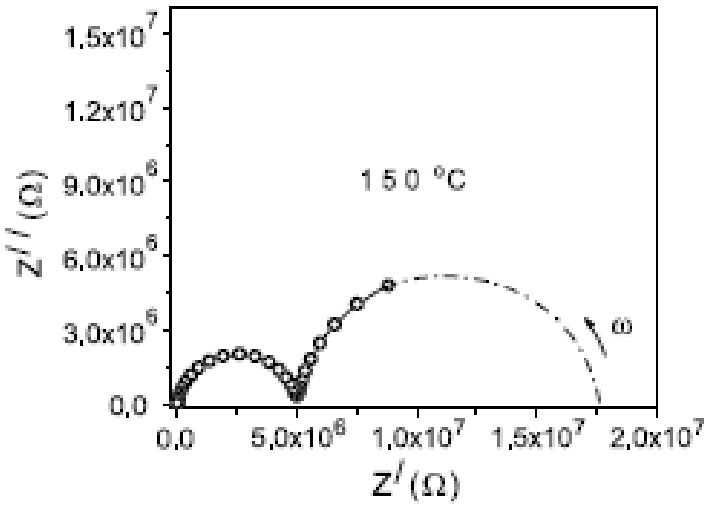


Figura 14 - Diagrama de planos complexos da impedância (Z'' *versus* Z') encontrados em cerâmicas de CeO_2 dopado com Y_2O_3 (25).

na tabela 1, a ocorrência de um semicírculo de impedância envolve, do ponto de vista de arranjo de circuito representativo, a conexão paralela de uma resistência (R) e uma capacitância (C). Desta forma, conseqüentemente, resultados como os ilustrados na figura 14 devem ser interpretados preferencialmente sobre a base do modelo de camadas em série apresentado na figura 13B2. A impedância total de qualquer circuito constituído por camadas conectadas em série (19) irá obedecer a expressão:

$$Z^*(\omega) = Z' - j\,Z'' = \sum_i \left(\frac{R_i}{1+\omega^2\ \tau_{ci}^2} - j\ \frac{R_i\ \omega\ \tau_{ci}}{1+\omega^2\ \tau_{ci}^2} \right) = \sum_i \frac{R_i}{1+j\omega\tau_{ci}}, \qquad (16)$$

onde ***i*** representa o número de blocos R-C envolvidos, e $\boldsymbol{\tau_c}$ (= R x C = 1 / ω_o) o tempo de relaxação (ou constante de tempo) de cada bloco. Em materiais cerâmicos, a diferença nos tempos de relaxação entre grãos e contornos de grãos é a que permite resolver e distinguir as suas respostas dielétricas em termos de impedância. Ajustando espectros de impedância com a expressão 16, e baseado em outros critérios bem estabelecidos na literatura científica,

incluindo a validade da relação ω_o R C ≅ 1 (onde ω_o é a freqüência de relaxação, a que está localizada bem no máximo de um semicírculo), é possível obter informação sobre a resistência R e a capacitância C associada a cada micro-região de um material cerâmico, como será detalhadamente discutido neste trabalho.

3. Procedimento Experimental

Neste capitulo serão descritos os métodos experimentais utilizados para a preparação das amostras e a caracterização microestrutural e dielétrica dos materiais.

3.1. Preparação dos Materiais Cerâmicos

Os pós iniciais de $BaTiO_3$ foram preparados aplicando o método de precursores poliméricos (Pechini). O esquema padrão das reações para a preparação de materiais óxidos a partir deste método está representado na figura 15 (podendo ser alguns parâmetros de temperaturas e ordem modificados, segundo o caso), enquanto que o fluxograma apresentado na figura 16 resume, ilustrativamente, as principais etapas do processo de preparação dos pós e dos corpos cerâmicos para o caso específico do $BaTiO_3$. Os reagentes usados, assim como seus dados segundo indicação dos fabricantes (marca e grau de pureza), são apresentados na tabela 2.

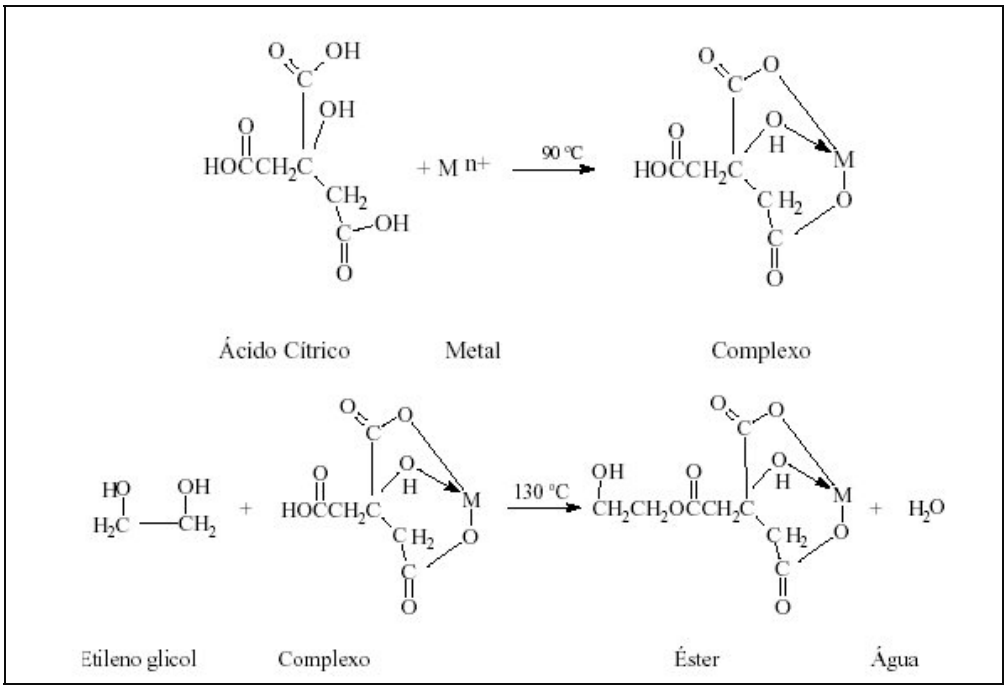


Figura 15 - Esquema de reações no Método dos Precursores Poliméricos.

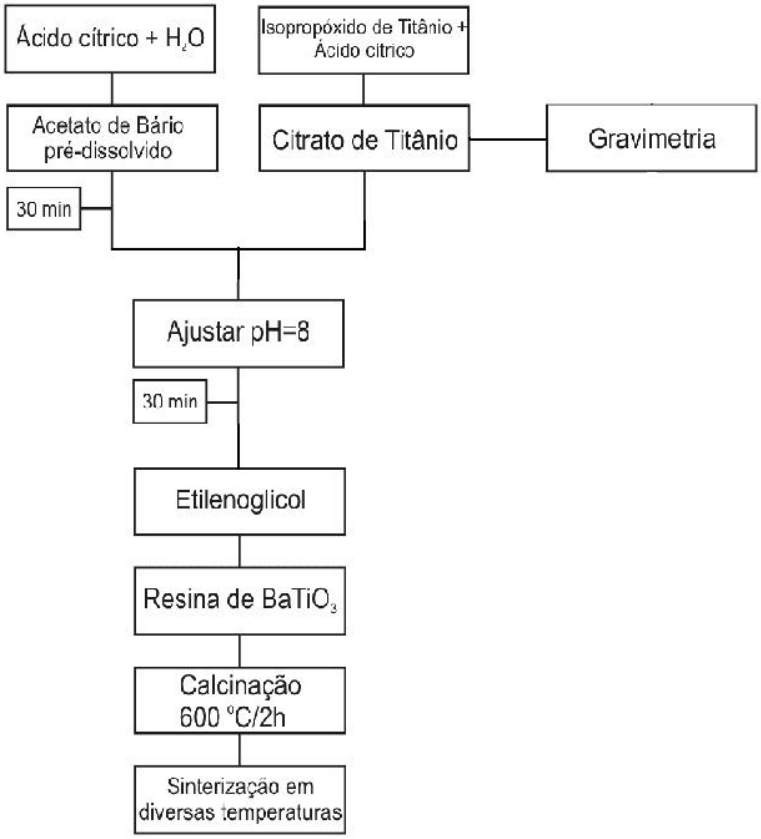


Figura 16 - Fluxograma de preparação dos materiais via método dos precursores poliméricos (Pechini).

Segundo este fluxograma, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) foi dissolvido em água, sob agitação constante, e aquecido a aproximadamente 60 ºC. A razão molar entre ácido cítrico/metal foi fixada como 4/1 (razão molar) e a razão ácido cítrico/etilenoglicol utilizada foi de 60/40 (razão de massa). Nesta solução aquosa de ácido cítrico dissolveu-se lentamente o isopropóxido de titânio ($Ti(OC_3H_7)_4$), sendo adicionadas paulatinamente cotas de 10 ml, mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura, para a formação do citrato de titânio ($Ti(C_6O_7H_7)_4$+4$(CH_3)_2CHOH$) para a complexação dos cátions. A quantidade de titânio foi gravimetricamente determinada como TiO_2. Adicionou-se a esta solução de citrato de titânio uma quantidade estequiométrica do precursor acetato de bário ($BaC_4H_6O_4$). Depois ajustou-se o pH da mesma com hidróxido de amônio (NH_4OH) até atingir pH=8. Etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$) foi adicionado, sob agitação constante, para promover a esterificação da mistura de citrato de titânio e acetato de bário. Quando as soluções atingiram aproximadamente 50% de perda de volume, formou-se uma resina viscosa. A resina foi acondicionada em placas de petri e calcinada a 600 ºC por 2 horas com taxa de velocidade de

2 ^{o}C/min. Os pós precursores, moídos em almofariz de ágata, foram subseqüentemente prensados e sinterizados a diferentes temperaturas, na faixa desde 1150 até 1450 ^{o}C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para a produção dos pós pelo método de Pechini.

Reagentes	Formula Química	Fabricante	Pureza(%)
Óxido de Titânio	TiO_2	Merck	99,0
Isopropóxido de Titânio	$Ti(OC_3H_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Acido cítrico anidro	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth	99,9
Acetato de Bário	$BaC_4H_6O_4$	Synth	99,0

Para comparação, em termos de estudos dielétricos, também foram usadas algumas outras amostras cerâmicas produzidas no nosso Grupo de trabalho aplicando o método convencional de reação do estado sólido. O mesmo envolve os procedimentos de pesagem dos reagentes, neste caso BaO e TiO_2, em uma balança analítica (Mettler-Toledo PR2003) na proporção estequiométrica, e moagem realizada em um recipiente plástico com álcool isopropílico e bolinhas de zircônia, tudo colocado em um moinho de bolas por 24 h. Em seguida, o pó foi colocado em um recipiente e logo na estufa para secar, desaglomerado em almofariz de ágata, seguido de calcinação à temperatura de 1200 ^{o}C por 2h. Subseqüentemente, o pó foi prensado em pastilhas cilíndricas que foram finalmente sinterizadas a temperaturas de 1250 ^{o}C por 6 min e 1400 ^{o}C por 20 h.

3.2. Caracterização (Micro)Estrutural e Dielétrica dos Materiais

3.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar a formação da fase de $BaTiO_3$ após a calcinação e, qualitativamente, o grau de cristalização das amostras cerâmicas

após a sinterização. O difratômetro empregado foi o Rigaku Rotaflex – RU-200B, operando em modo de varredura contínuo, com radiação K_α do Cu, em um intervalo de varredura 2θ entre 10-20° e 80°, com passo de 0.02^o. Essa técnica baseia-se no espalhamento de um feixe monocromático de raios X incidindo no material, a ser estudado, com um comprimento de onda λ (cujo valor é de 1.54052 Å no caso do CuK_α), através de interferências construtivas ou destrutivas, definidas pela Lei de Bragg (15,26):

$$2\ d\ \text{sen}\theta = n\ \lambda \qquad (17)$$

onde *d* é a distância entre dois planos paralelos da rede cristalina e θ é o ângulo de difração dos raios. A partir das posições e intensidades relativas dos picos de Bragg, é possível identificar as fases cristalinas e suas estruturas em amostras submetidas a este tipo de estudo, além de permitir obter informação sobre o tamanho médio dos cristalitos, através da equação de Scherrer (26):

$$G = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_o} \qquad (18)$$

onde *G* é o tamanho médio dos cristalitos, *k* é uma constante, conhecida como fator de forma, que neste caso é 0.9, θ_0 é o ângulo da posição de máxima intensidade do pico, enquanto β representa a largura a meia altura do pico da fase de interesse. Como assinalado acima, as análises comparativas de identificação e grau de cristalinidade da fase objeto de estudo ($BaTiO_3$, no caso) via difratometria foram neste trabalho realizadas qualitativamente no pó calcinado e nas amostras cerâmicas sinterizadas.

3.2.2. Medidas de Densidade dos Materiais

A densidade das amostras à verde (constituído pelo pó calcinado e apenas prensado) foi calculada utilizando o método geométrico, medindo-se a massa e as dimensões das amostras. Já os corpos sinterizados tiveram suas densidades determinadas utilizando o método de imersão de Arquimedes, onde o volume de uma cerâmica pode ser adquirido medindo-se o

empuxo sofrido pelo sólido quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida: água destilada, no caso. Seguindo este método, primeiramente, as amostras foram polidas com lixa d'água 1200 e 2000, colocadas em ultra som e, depois, na estufa com água destilada a 100 ^{o}C por 2 horas e, em seguida, em temperatura ambiente por volta de 24 horas. Os valores de densidade foram calculados segundo a equação:

$$\rho = \frac{m_s}{m_u - m_{sus}} \rho_o \qquad (19)$$

Para obter a massa úmida (m_u) e a massa submersa (m_{sus}), utilizou-se uma balança digital Mettler Toledo (modelo AG285) equipada com um aparato próprio para a medida da densidade. Após as 24 h em água destilada, e antes de medir a massa úmida, o excesso de água é retirado com um papel toalha úmido e a massa da amostra é medida na balança. Logo, a mesma é depositada sobre uma cesta de metal suspensa em água e mede-se a massa submersa. Durante todo este processo, a temperatura da água foi monitorada de forma a ser conhecida com precisão a sua densidade (ρ_o). E por fim, a amostra é colocada na estufa para logo obter a massa seca (m_s).

3.2.3. Microscopia Eletrônica (MEV e FEG)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar as microestruturas das cerâmicas após a sinterização através de um microscópio eletrônico de varredura comum (MEV - Zeiss DSM960), com o objetivo de avaliar qualitativamente o grau de densificação dos materiais, assim como o tamanho médio dos grãos aplicando, sobre as imagens (micrografias) obtidas, o método dos interceptos (27), seguindo as normas da ASTM (American Society for Testing and Materials). Em cada micrografia foram traçadas diversas linhas horizontais e verticais, e o tamanho médio de grãos foi determinado segundo a equação $D=1{,}56\ \overline{L}$, onde D é o tamanho médio dos grãos e $\overline{L}$ é a distância média entre os interceptos em uma série de linhas usando o programa Image–Pro Express (28). Em particular, após a calcinação, o tamanho médio de partículas inicial nos pós precursores foi determinada usando um microscópio de emissão de campo (FEG – Supra 35 Zeiss) que tem maior resolução que o MEV.

3.2.4. Caracterização Dielétrica dos Materiais

Neste trabalho, os materiais preparados foram submetidos a estudos dielétricos usando a técnica de espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas no impedancímetro Solartron SI 1260, em uma ampla faixa de freqüências desde f = 10 Hz até f = 1 MHz (f =ω/2π é a freqüência linear), e de temperaturas desde ambiente até ~ 550-600 ^{o}C em intervalos de 20 ^{o}C, todo o processo sendo controlado por um computador. As amostras em formato cilíndrico tiveram suas faces revestidas com uma solução de platina (para realizar a função de eletrodos), e posteriormente levadas à estufa para a eliminação do solvente. Para uma análise mais completa dos resultados, além do tratamento dos dados em termos de espectros de impedância, estes foram também processados em termos de capacitância (ou permissividade) complexa (19,29), enquanto que a simulação destes dados através de circuitos equivalentes foi realizada usando o programa profissional Zview.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados encontrados neste trabalho, relacionados a preparação e propriedades dielétricas dos materiais. Estes incluem a análise da síntese dos materiais, sinterização a diferentes temperaturas, e influência do tamanho médio dos grãos nas características ferroelétricas destes materiais: temperaturas de Curie e de Curie-Weiss, permissividades relativas à temperatura ambiente e à temperatura de Curie, etc. Em seguida, será realizada uma análise da anomalia dielétrica que neste trabalho foi encontrada nestes materiais em baixas freqüências e altas temperaturas, o entendimento da sua origem sendo abordado via a aplicação da espectroscopia de impedância e o formalismo de interpretação dos dados com o uso de circuitos equivalentes. Já na parte final, o trabalho se concentrará em encontrar uma via que possa relacionar, se for o caso, a magnitude desta anomalia com as características microestruturais destes materiais. Neste caso, a filosofia de interpretação dos resultados de espectroscopia de impedância mediante circuitos equivalentes será novamente usada, com especial atenção na relação existente entre propriedades (di)elétricas envolvidas (resistências e capacitâncias) e tamanhos dos grãos, passando pela distinção entre propriedades (di)elétricas macroscópicas e microscópicas.

4.1. Síntese e Análise (Micro)estrutural dos Materiais

Começando com a síntese dos materiais, a figura 17 mostra uma imagem obtida do microscópio FEG para o pó de $BaTiO_3$ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600 ^oC por 2 horas. A partir de uma análise da imagem, concluiu-se que o pó consiste de partículas com tamanho médio de aproximadamente 50 nm formando aglomerados. Isto é importante porque permite explorar, eventualmente, a obtenção de cerâmicas de $BaTiO_3$ com tamanho médio de grãos pequeno e, portanto, com alta densidade de contornos de grãos, cujas conseqüências, do ponto de vista de propriedades dielétricas finais, serão analisadas neste trabalho.

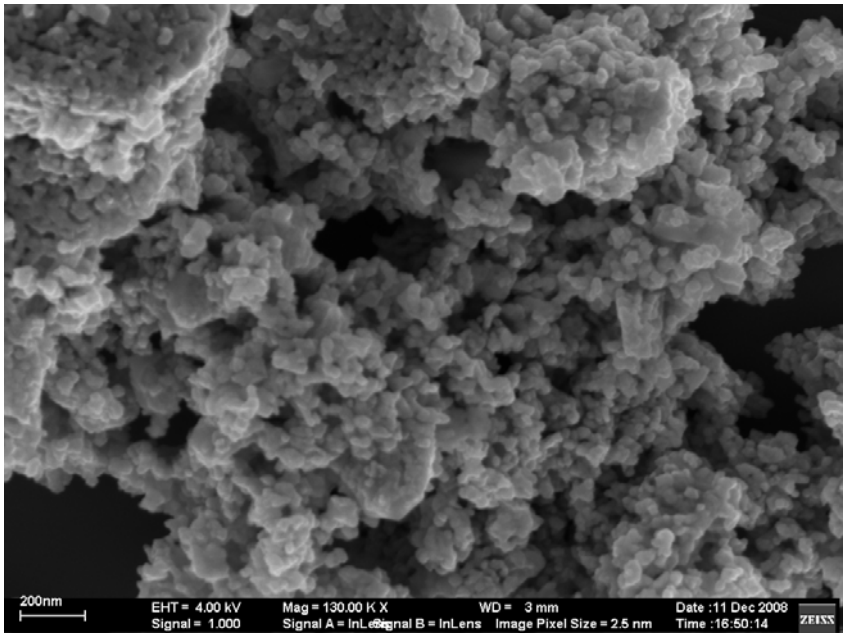


Figura 17 - Micrografia do pó precursor de $BaTiO_3$ após calcinação a 600 ^oC por 2 horas, segundo observações no FEG.

A figura 18 mostra o difratograma de raios X medido à temperatura ambiente para este pó calcinado a 600 ^oC por 2 horas. Observa-se que, embora sendo relativamente baixa, a temperatura aplicada foi suficiente para induzir a formação da fase $BaTiO_3$. Considera-se que isto seja o resultado do fato de que o método de precursores poliméricos aplicado permite realmente preparar pós com tamanhos de partículas nanométricos (como observado na figura 17), implicando alta densidade de superfície (e, portanto, de defeitos) que, por sua vez, se traduz em alta reatividade do pó (no sentido de intensidade dos processos de difusão iônica via defeitos), inclusive a baixas temperaturas de tratamento térmico. A fase de $BaTiO_3$ observada aparece como sendo um sistema pseudo-cúbico (ICSD: 99736), uma de cujas características é exibir, por exemplo, um único pico de difração (002) na posição angular ao redor de $2\theta = 45^o$. No entanto, acompanhando esta fase principal de $BaTiO_3$, alguns picos adicionais de difração, isoestruturais com o $BaCO_3$ (JCPDS: 41-0373) e o TiO_2 (JCPDS: 80-1501), foram ainda encontrados, indicando reação de formação do material ainda incompleta.

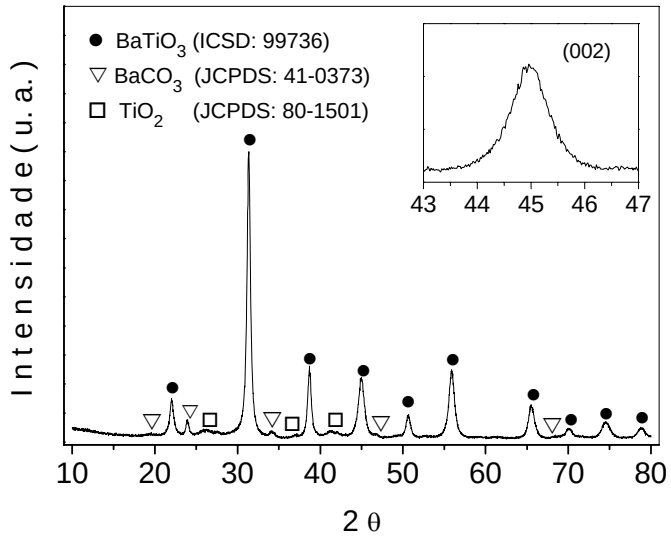


Figura 18 - Difratograma correspondente ao pó de $BaTiO_3$ calcinado a 600 ^oC por 2 horas.

A figura 19 mostrada abaixo corresponde aos difratogramas de raios X obtidos, também à temperatura ambiente, para as amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas, na faixa desde 1150 até 1450 ^oC, por 1 hora. Em todos estes casos, os resultados indicam a formação da fase única de $BaTiO_3$, identificada como sendo agora

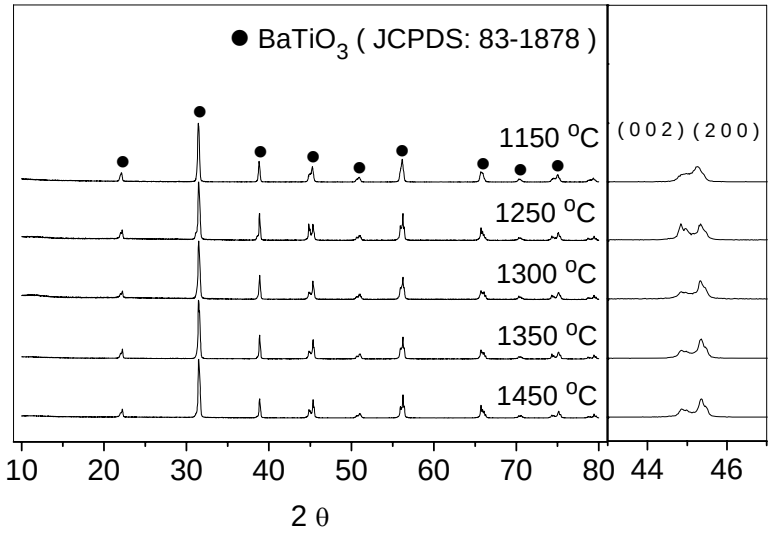


Figura 19 - Difratogramas das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas durante 1 hora: 1150 ^oC (BT1150), 1250 ^oC (BT1250), 1300 ^oC (BT1300), 1350 ^oC (BT1350) e 1450 ^oC (BT1450).

um sistema tetragonal (JCPDS: 83-1878), sendo indicativo disso, por exemplo, o desdobramento do pico de difração pseudo-cúbico ao redor de $2\theta = 45^o$ (figura 18) em (002) e (200), como esperado. Além do mais, uma comparação entre as figuras 18 e 19 permite

concluir que a largura de todos os picos de difração diminui com o aumento do tratamento térmico. Em termos numéricos, por exemplo, a largura à média altura do pico mais intenso passa da ordem de 0,46^{o} para 0,25^{o} da calcinação à sinterização. Classicamente, este resultado é considerado como indicativo de um aumento do tamanho de cristalitos (implicando, de alguma forma, aumento de tamanho de partículas ou grãos, dependendo do caso) ao aumentar os tratamentos térmicos (26). Em particular, a figura 20 mostra o comportamento do desdobramento (distância) angular (2$\Delta\theta$) entre os picos (002) e (200) nas amostras sinterizadas. Nela observa-se um aumento deste parâmetro entre 1150 e 1250 ^{o}C, as variações tornando-se relativamente insignificantes para maiores temperaturas de sinterização. Como uma medida do grau de tetragonalidade das amostras, este resultado deverá ser corroborado com os resultados a serem obtidos das medidas dielétricas, com especial atenção ao comportamento da temperatura de Curie destes materiais, após confirmação (como esperado) do caráter ferroelétrico destes materiais.

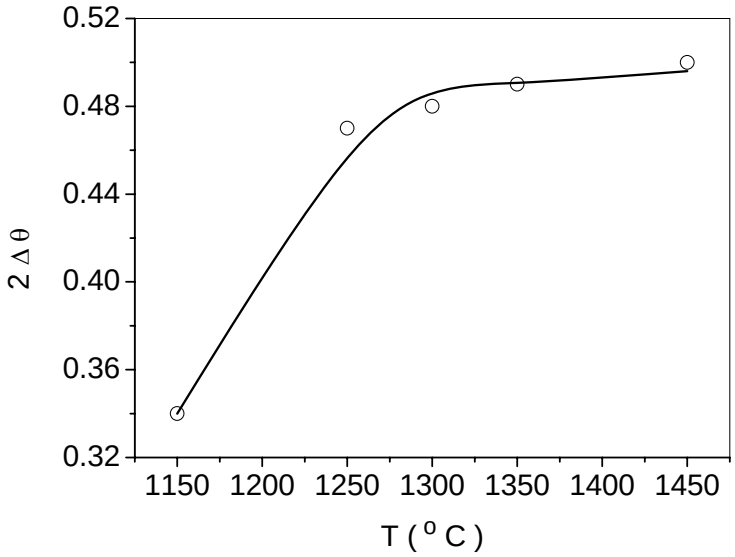
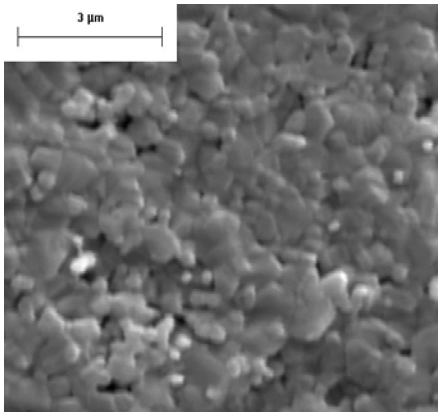
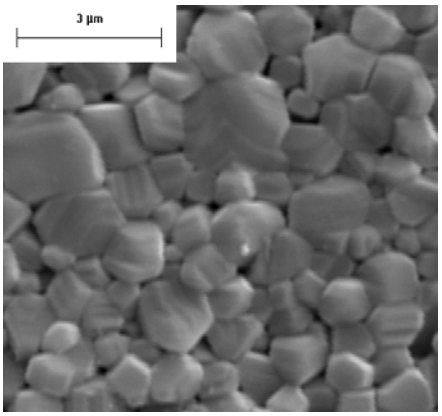


Figura 20 - Comportamento do desdobramento (distancia angular) entre os picos (002) e (200) em dependência da temperatura de sinterização dos materiais.

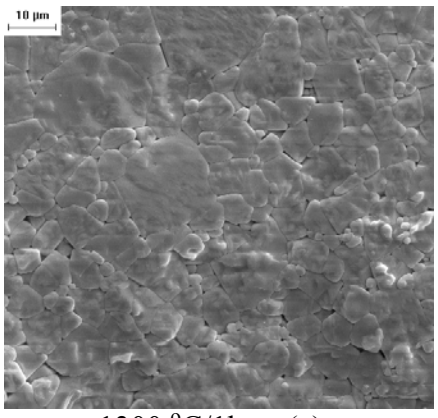
A figura 21 mostra as micrografias de todas as cerâmicas de $BaTiO_3$ finalmente preparadas. Na condição de sinterização de 1150 ^{o}C/1h (figura 21a), as amostras ainda mostram uma porosidade relativamente alta, sendo significativamente reduzida ao aumentar a temperatura de tratamento térmico (figura 21b-e). Esta observação está de acordo com as



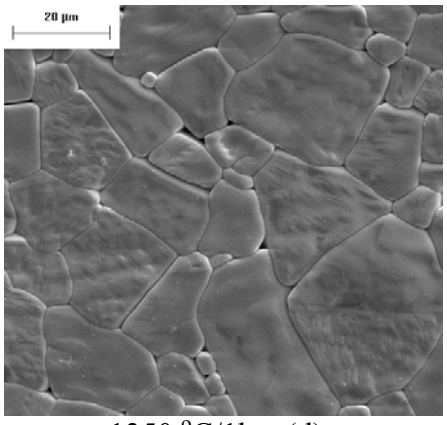
1150 ^{o}C/1h (a)



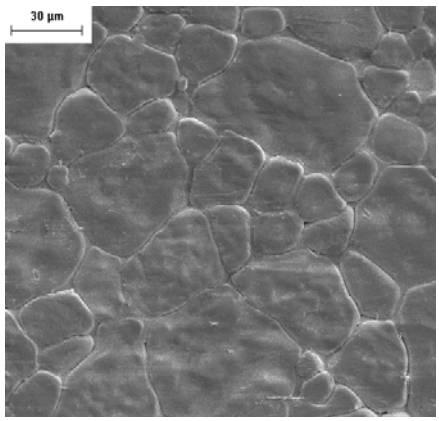
1250 ^{o}C/1h (b)



1300 ^{o}C/1h (c)



1350 ^{o}C/1h (d)



1450 ^{o}C/1h (e)

Figura 21 - Micrografias das amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (desde 1150 até 1450 ^{o}C) por 1 hora, segundo observações no MEV.

medidas de densidade dos materiais realizadas aplicando o método de Arquimedes. Os resultados destas medidas são apresentados na figura 22 em termos de percentagem da densidade dos materiais em relação à densidade teórica (DT) do $BaTiO_3$ (6,018 g/cm^3,

segundo JCPDS: 83-1878). Além do mais, nas micrografias da figura 21 observa-se um aumento do tamanho dos grãos das cerâmicas com a temperatura de sinterização, resultado que aparece também incluído na figura 22. É oportuno frisar que a preparação de cerâmicas de $BaTiO_3$ com diferentes tamanhos de grãos é um dos objetivos iniciais deste trabalho, sendo o estudo da sua influência nas propriedades (di)elétricas finais destes materiais o objetivo principal a ser abordado neste trabalho.

Em relação à figura 22, em termos quantitativos e de tendências, acontece que o alto grau de densificação dos materiais com a temperatura de sinterização coincide com a região onde estes começam exibir um crescimento de grãos claramente significativo. Em termos gerais, comportamentos deste tipo, envolvendo uma aparente "sintonia" entre crescimento de grãos e densificação, são comumente observados em materiais cerâmicos, quando a sinterização ocorre com participação de fase líquida, como relatado no capítulo de Revisão Bibliográfica para o caso do $BaTiO_3$. Observe na figura 22 que, efetivamente, o crescimento

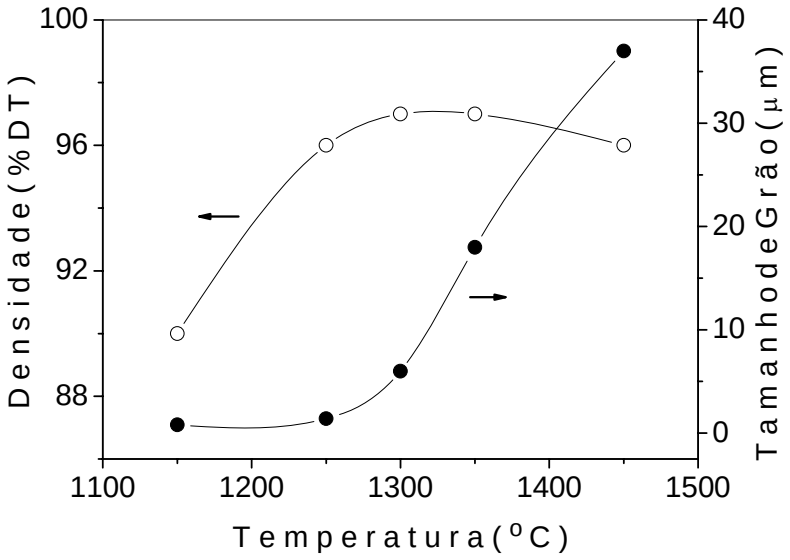


Figura 22 - Comportamento da (*i*) densidade relativa (à densidade teórica do $BaTiO_3$) e (*ii*) tamanho de grãos das amostras cerâmicas preparadas em dependência da temperatura de sinterização.

significativo dos grãos começa a 1300 ^oC, ou seja, muito perto do ponto eutético do material (1320 ^oC) (22). No entanto, é bom comparar todos estes dados com aqueles extraídos da literatura e previamente ilustrados nas figuras 9 e 11. Esta comparação é exibida na figura 23. Como já comentado no capítulo 2, as curvas 1 e 2 são características do mecanismo de sinterização com reação de estado sólido, mostrando um aumento relativamente pobre da densidade com a temperatura na faixa 1200 – 1350 ^oC, quando comparadas com a curva 3 que

é característica do mecanismo de sinterização com participação de fase líquida. O fator comum das cerâmicas associadas a esses resultados é que as mesmas foram preparadas a partir de pós calcinados que, após moagem, apresentaram tamanhos de partículas micrométricos. O fato das densidades obtidas neste trabalho serem superiores se deve a que as partículas dos pós aqui preparados, aplicando o método de precursores poliméricos, exibiram tamanhos nanométricos (figura 17). Como já foi comentado, pós com tais características

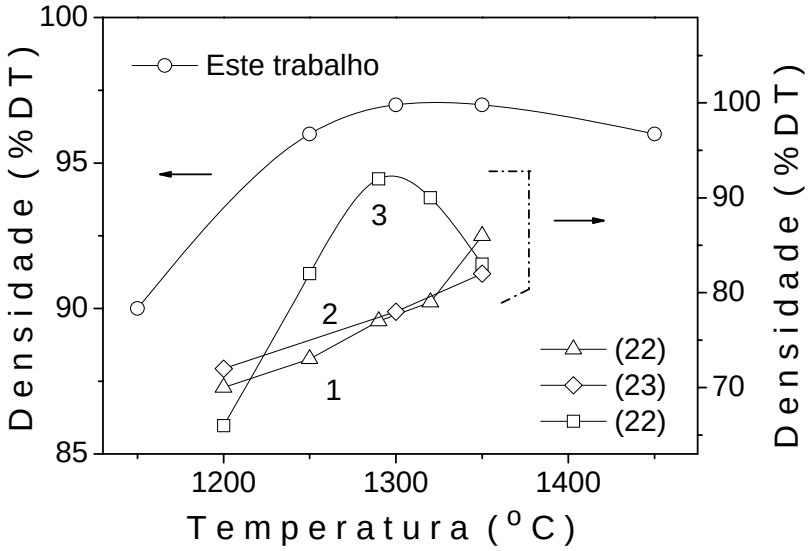


Figura 23 - Comparação entre os dados de densidade obtidos neste trabalho (a partir de pós nanométricos) com alguns extraídos da literatura (pós micrométricos) e previamente apresentados nas figuras 9 e 11.

implicam maior densidade de defeitos e, portanto, maior reatividade de estado sólido via difusão iônica. Isto explica o resultado segundo o qual a densidade dos corpos cerâmicos aqui preparados atinge os 90 % DT já à 1150 ^{o}C, ou seja, ainda bem longe do ponto eutético. Todas estas observações também indicam que ambos os mecanismos de sinterização via reação de estado sólido, por uma parte, e assistida por fase líquida, por outra parte, são a origem das altas densidades obtidas neste trabalho quando comparadas com as da literatura ilustradas na figura 23.

A seguir, as características básicas de maior transcendência para o estudo dielétrico que será realizado subsequentemente neste trabalho estão resumidas na tabela 3 em termos de densidade absoluta, densidade relativa e tamanho médio dos grãos, para todas as amostras cerâmicas aqui preparadas. Nela, em particular, o erro (dispersão) crescente nos valores do tamanho médio de grãos dos materiais, ao se comparar altas com baixas temperaturas de

sinterização (1150-1250 ^{o}C com 1300-1450 ^{o}C), nada mais é que um reflexo, como explicado acima, da crescente não homogeneidade dimensional dos mesmos (dos grãos) por causa do efeito circunstancial de dissolução de íons e transporte de massa induzida pela fase líquida, promovendo a diminuição do tamanho de alguns grãos e o crescimento de outros.

Tabela 3 - Densidades absoluta e relativa e tamanhos de grão das amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (na faixa desde 1150 até 1450 ^{o}C) durante 1 hora.

Amostras	**Densidade Absoluta (g / cm^3)**	**Densidade Relativa (% DT)**	**Tamanho de Grão (μm)**
BT1150	5,43	90	0,8 (0,5–1,1)
BT1250	5,78	96	1,4 (0,8–2,0)
BT1300	5,83	97	6 (2–10)
BT1350	5,82	97	18 (8–28)
BT1450	5,76	96	37 (17–57)

4.2. Propriedades Ferroelétricas e Efeito do Tamanho de Grão

4.2.1. Comportamento Ferroelétrico: Influência do Tamanho de Grão

A figura 24 mostra o comportamento da permissividade dielétrica relativa medida à freqüência de 1 MHz em uma ampla faixa de temperaturas (até ~ 400 ^{o}C), para todas as amostras cerâmicas preparadas neste trabalho. Todas as curvas contemplam um máximo desta propriedade à temperatura conhecida por temperatura de Curie (Tc), caracterizando assim o ponto onde acontece a transição ferroelétrica-paraelétrica em materiais ferroelétricos ao aumentar a temperatura de medida. Espera-se, classicamente, que acima de Tc a permissividade destes materiais (ferroelétricos "normais") cumpra a lei de Curie-Weiss (1-4,15), como comentado no capítulo de Revisão Bibliográfica.

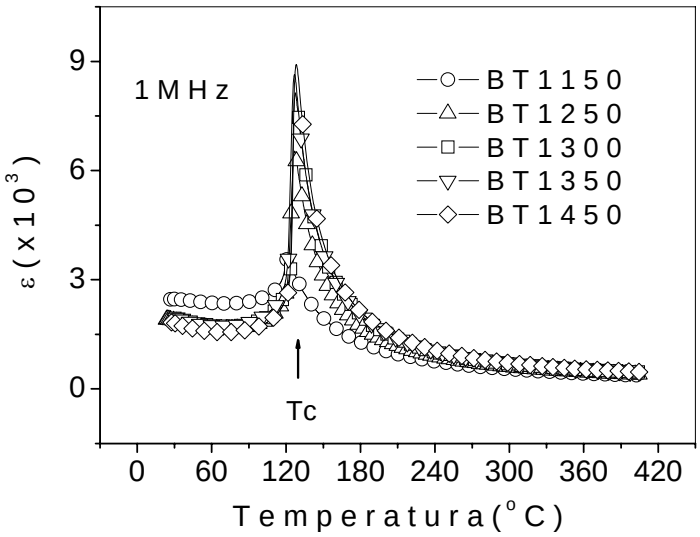


Figura 24 - Dependência da permissividade dielétrica relativa medida à freqüência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras preparadas (as temperaturas de sinterização aparecem indicadas na figura).

Isto pode ser comprovado na figura 25 onde é apresentado o comportamento do inverso da permissividade com a temperatura para os dados ilustrados na figura 24. Na faixa de temperaturas analisada, os resultados mostram comportamentos lineares acima de Tc, a partir dos quais os valores da constante de Curie (A) e temperatura de Curie-Weiss (Tcw)

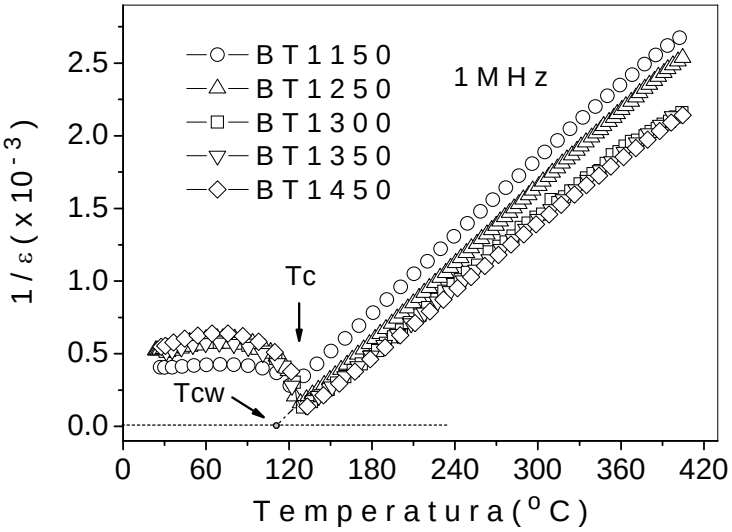


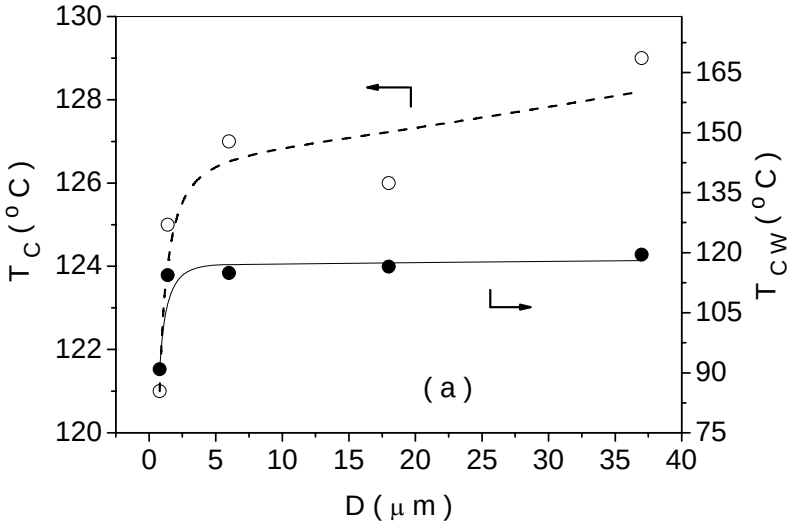
Figura 25 - Dependência do inverso da permissividade dielétrica relativa medida à freqüência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras preparadas (as temperaturas de sinterização aparecem indicadas na figura).

podem ser, e foram de fato, estimados aplicando a expressão 4. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 4, conjuntamente com as temperaturas de Curie (Tc) correspondentes. Os valores exibidos por todas estas propriedades são comparáveis, em magnitude e ordem, com aqueles esperados para estes materiais, segundo dados da literatura (1-4).

Tabela 4 - Temperaturas de Curie (Tc), de Curie-Weiss (Tcw) e constante de Curie (A) de todas as amostras cerâmicas sinterizadas a diferentes temperaturas (na faixa desde 1150 até 1450 ^{o}C) durante 1 hora.

Amostras	**Tc (^{o}C)**	**Tcw (^{o}C)**	**A (x 10^{5} ^{o}C)**
BT1150	121	91	1,2
BT1250	125	114	1,1
BT1300	127	115	1,3
BT1350	126	116	1,3
BT1450	129	120	1,3

A figura 26(a) mostra os comportamentos de Tc e Tcw em dependência do tamanho médio dos grãos (D) dos materiais, cujos valores foram resumidos na tabela 3. Observa-se que tanto Tc quanto Tcw diminuem com o decréscimo do tamanho de grãos, especialmente para a amostra sinterizada a 1150 ^{o}C (D = 0.8 μm). Este é um resultado conhecido da literatura (30,31), mas que às vezes desperta muita curiosidade do ponto de vista de interpretação única. Isto é, considerando que à diminuição do tamanho dos grãos corresponde um aumento da densidade dos contornos de grãos em materiais policristalinos



(continua)

(continuação)

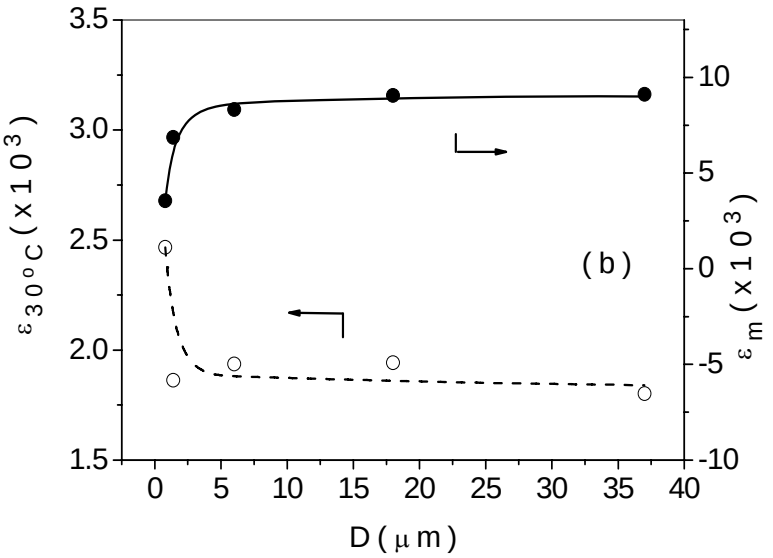


Figura 26 - Dependência das (a) temperaturas de Curie (Tc) e Curie-Weiss (Tcw) e (b) permissividades dielétricas máxima (ε_m) e à temperatura de 30 ^oC (ε_{30^oC}) com o tamanho de grãos (D) dos materiais preparados.

cerâmicos, especula-se às vezes que o resultado anterior (diminuição destes parâmetros –Tc e Tcw– no sentido decrescente de D) deva ser conseqüência de uma influência cada vez mais marcante dos efeitos associados aos contornos de grãos, cuja alta densidade (em cerâmicas com grãos pequenos) poderia estar na origem comprometedora da estabilidade das propriedades ferroelétricas que são essencialmente volumétricas (efeito de relação superfície/volume). É também oportuno observar que o comportamento de Tc e Tcw mostrado nessa figura 26(a) guarda total coerência, particularmente, com aquele previamente obtido para $2\Delta\theta$ *versus* temperatura de sinterização, segundo mostrado na figura 20. É bom relembrar que as variações mostradas nesta figura 20 refletem o grau de tetragonalidade das amostras após a sinterização (sendo o tamanho dos grãos proporcional à temperatura de sinterização, como visto na figura 22). Assim sendo, de acordo com esta observação, as variações dos parâmetros Tc e Tcw com o tamanho médio dos grãos poderiam estar simplesmente associadas com o grau de tetragonalidade dos materiais, as maiores variações sendo detectadas, em ambos os casos (parâmetros, figura 26(a), *versus* tetragonalidade, figura 20), para a amostra sinterizada a 1150 ^oC.

Já em termos de resposta dielétrica dos materiais, esta amostra sinterizada a 1150 ^oC merece ainda mais atenção. A figura 26(b) mostra os comportamentos da permissividade dielétrica máxima $\varepsilon_m=\varepsilon(Tc)$ e da permissividade dielétrica medida à temperatura de 30 ^oC,

tudo em dependência do tamanho médio de grãos, para todas as amostras cerâmicas aqui preparadas. Em particular, o comportamento de ε_m é igual àquele encontrado para Tc e Tcw. Desta forma, pelo fato da amostra sinterizada a 1150 ^oC apresentar o menor grau de tetragonalidade (ou seja: menor caráter não-centrossimétrico e, portanto, ferroeletricidade mais fraca), é razoável observar que a permissividade dielétrica ε_m desta amostra seja menor que a das outras amostras. Já no caso da permissividade à temperatura de 30 ^oC (próximo à temperatura ambiente), o resultado é bem diferente. Isto é, dentre todas as amostras, o maior valor de ε_{30^oC} é obtido para a amostra sinterizada a 1150 ^oC. Em realidade, trata-se aqui de um comportamento peculiar ao $BaTiO_3$, que se traduz em um aumento desta propriedade com a diminuição do tamanho de grãos (até a faixa de 0,7−1,0 μm) (32,33). Este resultado tem sido associado a uma particularidade do movimento das paredes de domínios ferroelétricos, cujas dimensões são uma função do tamanho dos grãos (32,33), sendo este último efeito interpretado como conseqüência da minimização das tensões que surgem no material durante a transição de fase paraelétrica-ferroelétrica. No $BaTiO_3$, concretamente o aumento da permissividade dielétrica medida ao redor da temperatura ambiente ao diminuir o tamanho de grão parece ser o resultado de um aumento da densidade de domínios ferroelétricos nos grãos, sendo este efeito aparentemente mais importante do que simplesmente a diminuição do grau de tetragonalidade do material, isto é, pelo menos até uma faixa de tamanhos de grãos da ordem de 0,7−1,0 μm, segundo encontrado também na literatura.

4.2.2. Anomalia Dielétrica: Estudo da Origem por Espectroscopia de Impedância

Na seção anterior, a análise das propriedades dielétricas dos materiais aqui preparados foi realizada sobre a base das propriedades (ε, Tc e Tcw) medidas à freqüência de 1 MHz. Um estudo mais completo da resposta dielétrica de materiais pressupõe, logicamente, considerar a análise das propriedades que eles mostram em uma ampla faixa de freqüências. Como exemplo, as figuras 27 e 28 mostram, respectivamente, a dependência da permissividade dielétrica relativa e do inverso desta propriedade com a temperatura, para medidas realizadas a várias freqüências, no caso da amostra sinterizada a 1350 ^oC.

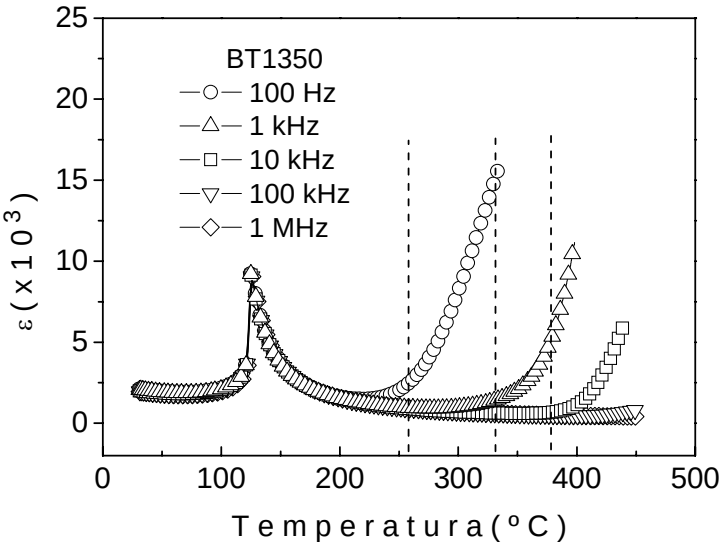


Figura 27 - Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura segundo medidas realizadas a várias freqüências (desde 100 Hz até 1 MHz) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora.

Em termos qualitativos, estes comportamentos foram iguais para todos os materiais estudados neste trabalho. Observa-se um aumento da permissividade acima da temperatura de Curie ao diminuir a freqüência de medida (figura 27), podendo atingir valores significativamente superiores ao máximo desta propriedade ($\varepsilon_m \equiv \varepsilon(Tc)$). Isto, obviamente, se traduz em um desvio do inverso da permissividade da tendência linear esperada para a lei de Curie-Weiss (figura 28). Este resultado pode ser catalogado de anomalia dielétrica, tendo sido às vezes observada por alguns autores neste e outros sistemas ferroelétricos (6,7,9). A importância deste tópico é o fato de que, segundo a literatura, as causas de anomalias dielétricas em materiais ferroelétricos podem ser variadas, incluindo origens intrínsecas ou extrínsecas: interfaces inter-grãos e material-eletrodos, efeitos volumétricos envolvendo a combinação de processos de polarização e condução, efeitos indutivos, etc. (5-12). Por isso, neste trabalho, como primeira observação antes de se fazer qualquer abordagem explicativa da origem do efeito aqui observado, é importante assinalar que os resultados acima apresentados indicam que, como verificado na figura 24, as propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos convêm muitas vezes serem medidas a altas freqüências, isto é, em se tratando de reproduzir as suas características estritamente ferroelétricas em uma ampla faixa de temperaturas. A importância desta observação, como pode ser imaginado, é ainda mais obvia para ferroelétricos com altas temperaturas de Curie onde, coincidentemente, a anomalia pode atingir uma relevância significativa e dificultar a avaliação dos parâmetros (como permissividade, por exemplo) realmente ferroelétricos destes materiais.

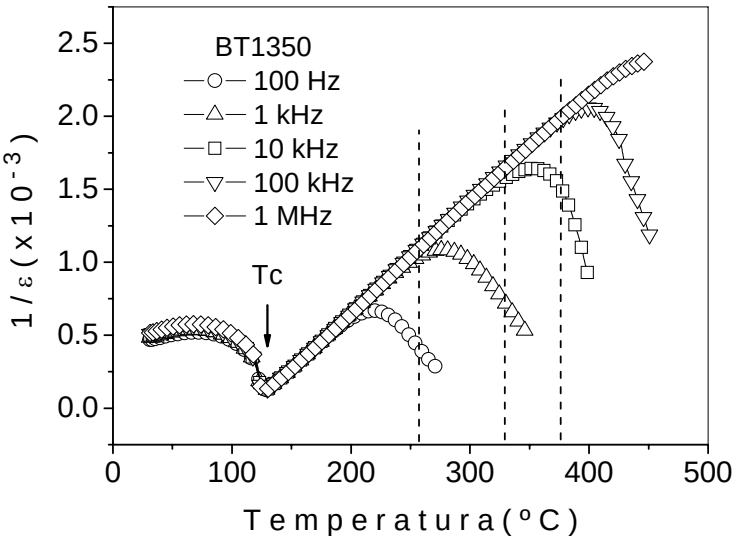


Figura 28 - Dependência do inverso da permissividade dielétrica com a temperatura segundo as medidas realizadas a várias freqüências (desde 100 Hz até 1 MHz) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora.

É notável nas duas figuras 27 e 28 que, na região de manifestação da anomalia dielétrica, tanto a permissividade quanto a temperatura à qual ocorre o desvio desta propriedade (ou o seu inverso) da lei de Curie-Weiss dependem da freqüência de medida. Considerando este fato, tem lógica supor que a aplicação da técnica de espectroscopia de impedância para a abordagem e compreensão desta anormalidade deva ser capaz de apontar elementos que possam vir a explicar a origem da mesma. Tomando novamente como referência a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C, a figura 29 mostra os espectros de impedância, Z'' *versus* Z', medidos a três temperaturas diferentes. Aqui, cada ponto nos gráficos corresponde às medidas realizadas a uma freqüência determinada. Observa-se a ocorrência de dois semicírculos que aparecem melhores (no sentido de tendência clara) ao se aumentar a temperatura, como conseqüência da dinâmica térmica dos processos envolvidos. Em termos de circuito equivalente, este tipo de resposta dielétrica sugere que o material cerâmico (não homogêneo por natureza) possa ser representado por um circuito como aquele apresentado na figura 13 B2 (tópico 2.4, capítulo de revisão bibliográfica), ou seja: dois blocos R-C conectados em série (modelo de camadas em série), onde cada par de elementos R e C envolvidos em cada bloco estão acoplados em paralelo (19,29), como foi discutido no capítulo acima referido. Cada um destes blocos é representativo de um processo de condução

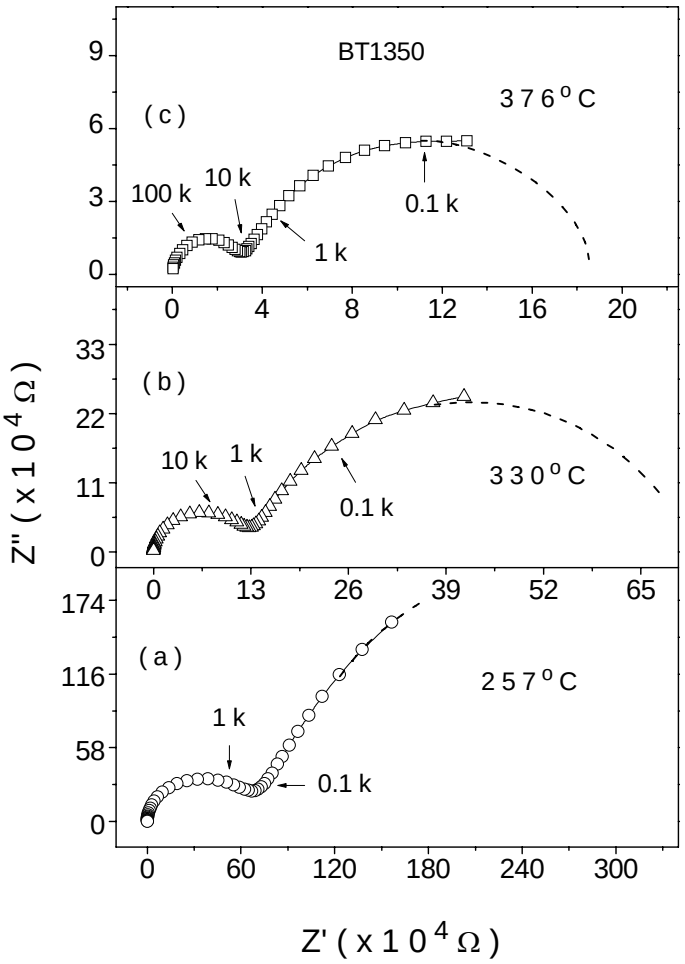


Figura 29 - Espectros de impedância, Z'' *versus* Z', medidos a três temperaturas diferentes (257, 330 e 376 ^{o}C) para a amostra sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora. Algumas freqüências de medida são indicadas.

combinado (em paralelo) com o resultado final de um processo de polarização acontecido em mais altas freqüências (curtos tempos). A impedância total de um circuito semelhante obedece a expressão 16. O ajuste de dados experimentais usando essa expressão permitiria estimar os valores de resistência R e capacitância C envolvidos em cada semicírculo.

Antes de prosseguir, é bom realizar uma observação em relação aos espectros de impedância geralmente encontrados em materiais. Teoricamente, a expressão 16 representa semicírculos cujos centros se encontram no eixo real dos planos complexos da impedância. Tratam-se nesse caso de semicírculos ideais, e respondem ao modelo clássico de Debye (19,29). Na prática, na maioria dos casos reais, os semicírculos apresentam os seus centros abaixo do eixo real (obedecendo a um modelo não ideal). Isto é geralmente interpretado em termos de defeitos nos materiais, levando à existência de uma distribuição de tempos de relaxação e não apenas um tempo de relaxação como sugere a expressão 16. Várias

expressões empíricas têm sido sugeridas para ajustar semelhantes dados, sendo um exemplo a expressão de Cole-Cole (19,29):

$$Z^*(\omega) = \sum_i \frac{R_i}{1 + (j\omega\tau_{ci})^{1-\alpha_i}} \quad , \qquad (20)$$

onde o fator α está associado à distribuição de tempos de relaxação no sistema e, portanto, grau de depressão dos semicírculos abaixo do eixo real, enquanto τ_c agora representa o valor médio desses tempos de relaxação. O modelo ideal de Debye, representado pela expressão 16, é reproduzido para o caso $\alpha = 0$.

Como comentado brevemente no capítulo de procedimento experimental, os espectros de impedância foram neste trabalho simulados usando o programa profissional ZView. O mesmo contempla a possibilidade de se usar elementos de fase constante (EFC), associados à inclusão de capacitâncias não ideais no lugar de capacitâncias ideais C nos circuitos equivalentes, todo este formalismo sendo equivalente a usar expressões como a de Cole-Cole (19,29). Concretamente, os valores equivalentes aqui encontrados para os fatores α foram diferentes, porém próximos de zero (especialmente para os semicírculos de altas freqüências). O que é importante aqui (em termos de resultados finais) de ser assinalado é que, para todos os espectros simulados neste trabalho, as capacitâncias exibiram valores da ordem de 10^{-10} F para os semicírculos de altas freqüências, e da ordem de 10^{-8} F para aqueles de baixas freqüências. Seguindo a ampla literatura sobre espectroscopia de impedância, que estabelece um critério de ordem de magnitude das capacitâncias para identificar a origem "microscópica" das respostas dielétricas associadas a tais semicírculos (19,29,34), os mesmos foram identificados como causados por grãos ferroelétricos, em altas freqüências, e contornos de grãos, em baixas freqüências.

Com estes resultados, uma comparação visual e direta entre a figura 29 e as figuras 27 e 28 permite construir uma idéia qualitativa da origem da anomalia dielétrica analisada. Como referência para realizar tal comparação, as três temperaturas às quais foram realizadas as medidas cujos resultados se apresentam na figura 29 (257, 330 e 376 ^oC) aparecem indicadas nas figuras 27 e 28, enquanto que, vice-versa, a localização de algumas das freqüências de medida contidas nestas figuras 27 e 28 (0,1, 1, 10 e 100 kHz) encontram-se indicadas na figura 29. Nota-se, à temperatura de 257 ^oC por exemplo, que enquanto a freqüência de 100 Hz localiza-se no semicírculo correspondente aos contornos de grãos, as outras freqüências de

referência estão sobre o semicírculo dos grãos (figura 29). Paralelamente, a esta temperatura a freqüência de 100 Hz encontra-se na região de ocorrência da anomalia dielétrica, enquanto que a permissividade medida às outras freqüências não mostram desvio da lei de Curie-Weiss (figuras 27 e 28). As observações realizadas em relação às três temperaturas acima mencionadas estão resumidas na tabela 5. Elas permitem concluir que a anomalia dielétrica analisada neste trabalho (em relação às figuras 27 e 28) manifesta-se realmente quando a resposta dielétrica do material passa a refletir, dominantemente, a resposta correspondente aos contornos de grãos que não têm porque ser, necessariamente, representativos das propriedades ferroelétricas do material, que são definidas essencialmente como volumétricas.

Tabela 5 - Localização de algumas freqüências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra BT1350.

T (^{o} C)	f (kHz)	Localização em termos de semicírculo segundo a figura 29	Observação segundo as figuras 27 e 28
257	0,1	C. Grãos	LCW → Não
	1, 10, 100 e 1000	Grãos	LCW → Sim
330	0,1 e 1	C. Grãos	LCW → Não
	10, 100 e 1000	Grãos	LCW → Sim
376	0,1, 1 e 10	C. Grãos	LCW → Não
	100 e 1000	Grãos	LCW → Sim

A conclusão acima deduzida em relação ao efeito dos contornos dos grãos na aparição da anomalia dielétrica reproduz bem algumas observações realizadas na literatura, semi-direta ou indiretamente, por alguns autores (6,7,9). A essência do problema, no entanto, merece sempre atenção especial no sentido de se entender bem o mecanismo envolvido na aparição desta anomalia. Neste sentido, a figura 30 mostra o espectro dielétrico completo da parte real da capacitância medida para a amostra BT1350 em uma ampla faixa de freqüências e a várias temperaturas. As linhas contínuas que acompanham as curvas são simulações dos dados realizadas a partir da expressão 20 seguindo o formalismo de usar capacitâncias do tipo EFC. Observa-se uma dispersão da capacitância total do material transitando desde a capacitância denotada como C_∞ em altas freqüências, $C'(\omega \rightarrow \infty) = C_\infty$, até aquela denotada como C_s em baixas freqüências, $C'(\omega \rightarrow 0) = C_s$. Ou seja, duas regiões podem ser

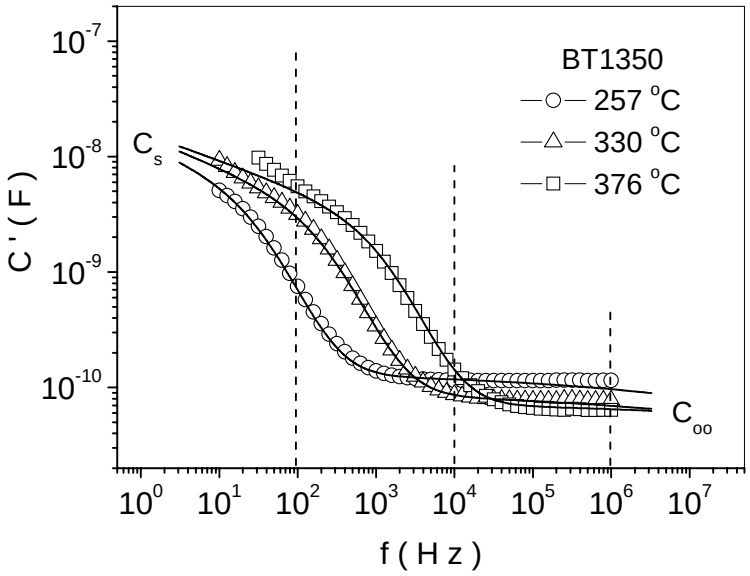


Figura 30 - Espectro de freqüência da parte real da capacitância segundo medidas realizadas a várias temperaturas na amostra sinterizada a 1350 °C por 1 hora.

identificadas nesta figura: uma região onde a capacitância (e, portanto, permissividade) é basicamente independente da freqüência (em altas freqüências) e dominada pelas propriedades dos grãos ferroelétricos (como discutido acima e resumido na tabela 5), e outra região de forte dispersão dominada pelas propriedades dos contornos dos grãos (vide também tabela 5). O cumprimento da lei de Curie-Weiss está restrito à região de freqüências dominada pela resposta dielétrica dos grãos, como já assinalado. Em outras palavras, a permissividade de alta freqüência provém fundamentalmente do mecanismo de polarização que está associado à orientação dos domínios ferroelétricos, como é classicamente bem conhecido (figura 5, tópico 2.1.1, capítulo de revisão bibliográfica), enquanto que os contornos dos grãos são responsáveis pela aparição de uma polarização adicional como analisado e justificado a seguir.

Considerando as relações matemáticas existentes entre as diferentes propriedades dielétricas de um material, com especial atenção àquela relação que associa impedância e capacitância complexa ($C^* = [j\,\omega\,Z^*]^{-1}$), pode ser demonstrado da equação 16 que, para uma combinação em série entre grãos (g) e contornos de grãos (cg), a capacitância total do material (19) deve obedecer a relação:

$$C^*(\omega) = C' - j\,C'' = \left[C_\infty + \frac{C_s - C_\infty}{1 + \omega^2\,\tau_p^2} \right] - j \left[\frac{1}{\omega\,(R_g + R_{cg})} + \frac{(C_s - C_\infty)\,\omega\,\tau_p}{1 + \omega^2\,\tau_p^2} \right], \qquad (21)$$

onde as capacitâncias C_s e C_∞ obedecem as expressões:

$$C_s = \frac{C_g\ R_g^2 + C_{cg}\ R_{cg}^2}{(R_g + R_{cg})^2} \quad \text{e} \tag{22}$$

$$C_\infty = \frac{C_g\ C_{cg}}{C_g + C_{cg}} \quad . \tag{23}$$

Estas capacitâncias C_s e C_∞ representariam regiões de capacitância (a parte real, no caso) independentes da freqüência (isto é, teoricamente, mas não necessariamente se elementos de fase constante –EFC– são considerados no lugar de capacitâncias C) no sentido, respectivamente, das baixas e as altas freqüências. Esta predição reproduz muito bem os resultados encontrados na figura 30. Como todo aumento de capacitância, isto representa um processo de polarização adicional, comumente conhecido como *polarização interfacial de Maxell-Wagner* (5,19,29), se manifestando com um tempo de relaxação:

$$\tau_p = \frac{R_g\ R_{cg}}{R_g + R_{cg}}(C_g + C_{cg}) \tag{24}$$

e cujas conseqüências, em termos de espectros térmicos das propriedades dielétricas, é a ocorrência da anomalia dielétrica aqui observada e analisada.

Para completar esta análise, a figura 31 mostra de forma ilustrativa os dados obtidos para as resistências (R) dos grãos e contornos de grãos da amostra BT1350, segundo o formalismo gráfico do tipo Arrhenius. Comportamentos lineares são observados, cada conjunto de dados podendo ser descrito segundo a fórmula de Arrhenius:

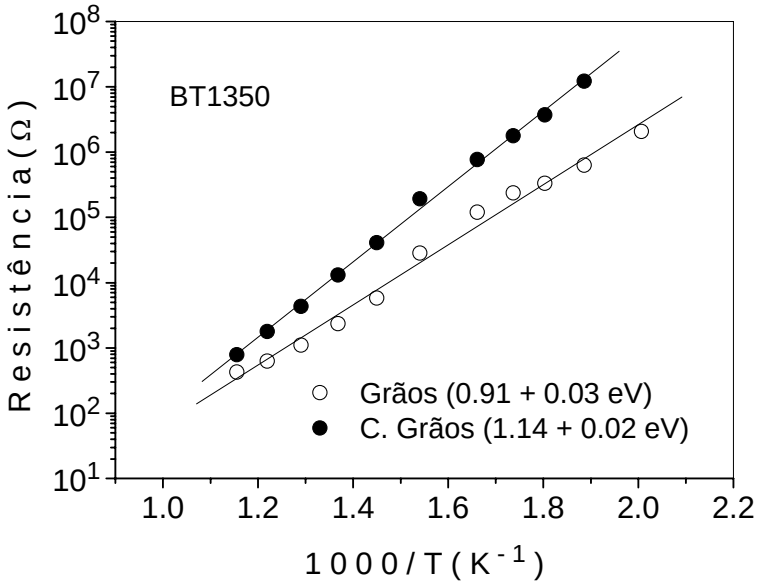


Figura 31 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências de grãos e contornos de grãos da amostra cerâmica sinterizada a 1350 ^{o}C por 1 hora.

$$R = R_o \exp(-\Delta E / k T), \quad (25)$$

onde R_o é o fator pré-exponencial, ΔE a energia de ativação (ou barreira de energia) dos processos condutivos envolvidos, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Na tabela 6 se resume os valores obtidos para ΔE, além dos valores de resistência e capacitância a uma determinada temperatura de medida (330 ^{o}C), para todas as amostras estudadas. Em particular, os valores obtidos para ΔE (da ordem de 0,94 ± 0,11 eV para os grãos e 1,23 ± 0,10 eV para os contornos dos grãos) são coerentes com os resultados (valores) relatados na

Tabela 6 - Valores obtidos para as energias de ativação (ΔE), resistências (R) e capacitâncias (C) à temperatura de 330 ^{o}C, segundo a região microestrutural de grãos ou contornos de grãos nas amostras estudadas.

T = 330 ^{o}C						
Amostras	**ΔE (eV)**		**R (kΩ)**		**C (nF)**	
	Grãos	**C. Grãos**	**Grãos**	**C. Grãos**	**Grãos**	**C. Grãos**
BT1150	0,95	1,29	106	17659	0,15	0,69
BT1250	1,02	1,15	134	1031	0,14	35,8
BT1300	1,02	1,27	105	983	0,17	39,2
BT1350	0,91	1,14	121	867	0,12	36,7
BT1450	0,87	1,32	94	739	0,13	43,8

literatura para cerâmicas a base de $BaTiO_3$, envolvendo processos de condução liderados por vacâncias de oxigênio (atuando como portadores de carga) (35). Importante, estes valores mostram serem maiores para os contornos dos grãos em relação aos grãos ($\Delta E_{cg} > \Delta E_g$), indicando que as primeiras regiões são relativamente mais resistivas em relação às segundas. A conseqüência desta relação é que, durante o processo de migração através do material, os portadores de carga são parcialmente acumulados nos contornos dos grãos, dando origem a uma polarização interfacial, como observado na figura 30, o que origina a anomalia dielétrica, como observado nas figuras 27 e 28.

4.3. Anomalia Dielétrica e Efeito da Densidade e Propriedades Dielétricas dos Contornos de Grãos

4.3.1. Quantificação da Intensidade da Anomalia Dielétrica Causada pelos Contornos de Grãos

Como assinalado na introdução desta dissertação, em se tratando de espectroscopia de impedância de materiais e circuitos equivalentes, a vantagem de se testar materiais ferroelétricos é o prévio conhecimento que se tem do comportamento das propriedades dielétricas intrínsecas destes materiais, no sentido de cumprir a permissividade (no caso) a lei de Curie-Weiss acima de Tc (1-5,15). Trata-se aqui de uma das poucas oportunidades que existem para provar a validade ou não da escolha de um circuito equivalente para ajustar e interpretar corretamente espectros de impedância de materiais eletrocerâmicos (5). Aplicando o modelo de camadas em série, que é uma das derivações do modelo *brick-layer*, o cumprimento desta lei foi de fato aqui verificado para os grãos dos materiais estudados, como concluído na tabela 5. A importância deste resultado é que o mesmo valida então, pelo menos em parte, a escolha do modelo de camadas em série para interpretar a resposta dielétrica destes materiais.

Agora, voltando ao assunto da anomalia dielétrica, uma questão importante a ser entendida e respondida é aquela relacionada com a forma final e intensidade com que os contornos dos grãos irão perturbar, em termos de aparência, a resposta ferroelétrica destes materiais. Isto é, em relação à figura 27, por exemplo, a questão é tentar pesquisar e entender

até que níveis de "anormalidade" espera-se que aumente a permissividade ao se aumentar a temperatura acima de Tc. Neste momento, é importante realizar a seguinte observação. Se na figura 30 a capacitância C_s em baixas freqüências for praticamente independente da temperatura (como parece, em primeira aproximação), seria então razoável esperar que o incremento da permissividade acima de Tc na figura 27 passe a mostrar (teoricamente) certa saturação em altas temperaturas. Esta observação reproduz muito bem os resultados experimentais que foram aqui obtidos, como exemplificado na figura 32 para o caso da amostra sinterizada a 1450 ^oC, onde são mostrados os espectros de impedância (Z" *versus* Z' a 417 ^oC, figura 32(a)) e térmico (C *versus* T a várias freqüências, figura 32(b)) correspondentes a esta amostra. A linha vertical na figura 32(b) indica a localização da temperatura de 417 ^oC para uma comparação direta com a figura 32(a), em termos de localização das freqüências de medida.

Segundo esta simples comparação, a primeira observação é que, assim como discutido para o caso da amostra BT1350, a anomalia dielétrica neste outro caso também aparece quando a freqüência de medida se localiza no semicírculo correspondente aos contornos de grãos, na região de baixas freqüências. Na figura 32(b) tem-se incluídos os valores das capacitâncias de grãos (C_g) e contornos de grãos (C_{cg}) simulados a partir dos espectros de impedância, considerando o modelo de camadas em série, para várias temperaturas de medida. C_g (com símbolo de estrela clara) diminui continuamente com a temperatura, conforme estabelece a lei de Curie-Weiss. Até a temperatura de 417 ^oC, em particular, as capacitâncias medidas às freqüências de 100 kHz e 1 MHz (localizadas no semicírculo dos grãos) reproduzem muito bem os valores esperados segundo esta lei. Já em relação aos contornos de grãos, a sua capacitância C_{cg} (com símbolo de estrela preta) mostra ser praticamente independente da temperatura, em primeira aproximação. Observa-se que, na região da anomalia dielétrica, a capacitância total do material mostra uma tendência de saturação até este valor de C_{cg}, o que fica muito evidente especialmente para as medidas realizadas às freqüências de 100 Hz e 1 kHz. Em outras palavras, a intensidade da anomalia dielétrica estaria determinada pelo valor da capacitância (e, portanto, permissividade dielétrica) correspondente aos contornos dos grãos, o que é uma observação e conclusão muito importante deste trabalho, coincidindo nesse sentido com uma sugestão qualitativa já realizada na literatura (6).

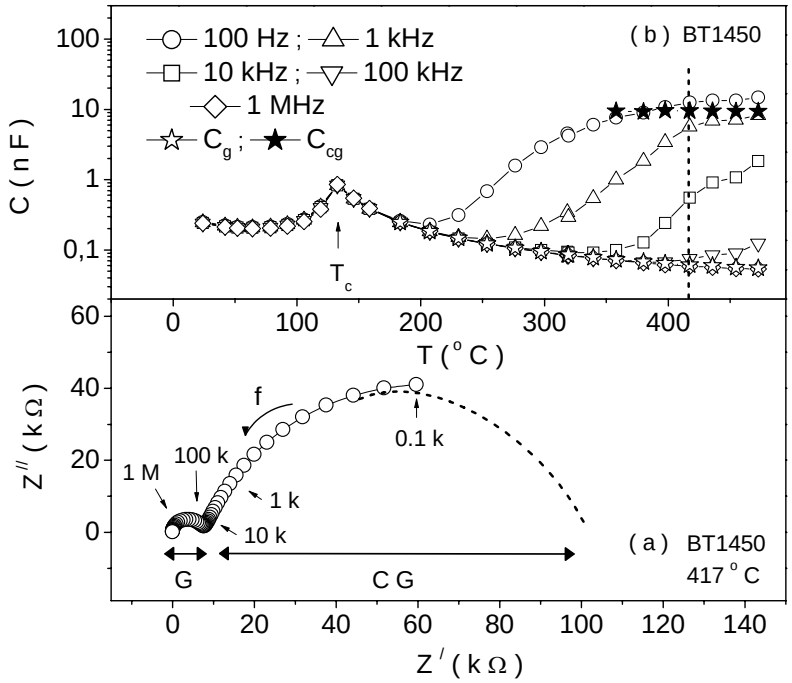


Figura 32 - (a) Espectro de impedância (*Z*" *versus Z*') medido à temperatura de 417 ^{o}C na amostra BT1450; (b) Espectro térmico da capacitância total do mesmo material, segundo medidas realizadas a várias freqüências. Esta última figura inclui os comportamentos dos valores simulados para as capacitâncias de grãos (C_g) e contornos de grãos (C_{cg}).

Em termos de espectros de freqüência e térmicos das propriedades dielétricas, todas estas observações, em relação à anomalia dielétrica analisada, parecem mostrar uma boa correlação. No entanto, é bom lembrar que estas observações se fundamentam em interpretações baseadas e realizadas a partir do circuito equivalente do material dado na figura 13, cuja capacitância total contempla a possibilidade real de ocorrência do processo chamado por polarização interfacial, segundo se deduz das expressões (21-23). Do ponto de vista quantitativo, portanto, espera-se que estas expressões sejam também capazes de predizer e explicar as condições sob as quais a intensidade da anomalia dielétrica estaria determinada, basicamente, pelas propriedades dos contornos de grãos. Segundo os resultados resumidos na tabela 6 para todas as amostras aqui estudadas, além do resultado associado à relação entre as barreiras de energia para os processos de condução através dos grãos (ΔE_g) e contornos de grãos (ΔE_{cg}), observando-se que $\Delta E_{cg} > \Delta E_g$, tem-se também que $R_{cg} >> R_g$ (vide também figura 31, especialmente no sentido das baixas temperaturas de medida) e $C_{cg} >> C_g$ (com exceção da amostra BT1150 onde pode aplicar-se simplesmente a relação $C_{cg} > C_g$). Quando estas relações entre magnitudes de resistência e capacitância de grãos *versus* contornos dos grãos são consideradas na hora de analisar as expressões 22 e 23, a conseqüência é o fato das

expressões para C_s e C_∞ se reduzirem basicamente a $C_s \cong C_{cg}$ e $C_\infty \cong C_g$, novamente em primeira aproximação e, de fato, em bom acordo com os resultados experimentais mostrados na figura 32 e comentados acima.

Logicamente, sendo propostos os contornos de grãos como os causadores da anomalia dielétrica aqui analisada, seria interessante explorar como a intensidade desta anomalia muda com a densidade destas interfaces no material. Para realizar esta análise de forma comparativamente mais completa, duas amostras cerâmicas adicionais de $BaTiO_3$ foram incluídas neste estudo, sendo elas produzidas em trabalhos paralelos desenvolvidos no nosso grupo de trabalho. Elas serão denotadas como BT1250* e BT1400*, e foram preparadas pelo método tradicional envolvendo, respectivamente, tratamentos térmicos a 1250 ^oC por 6 min e 1400 ^oC por 20h, densidades relativas de 97 e 98 % da densidade teórica do material, e tamanhos de grãos de 3 e 50 μm. A figura 33 mostra, de forma ilustrativa, os espectros de resistividade (calculados a partir da impedância: $\rho^* = \rho'' - j\,\rho' \equiv Z^* L$, onde $L = H/A$ é o fator geométrico) para três amostras com diferentes tamanhos médios de grãos, segundo as medidas realizadas a 417 ^oC. O gráfico inclui um aumento (*zoom*) dos espectros na região correspondente à resposta dominada pelos grãos (em altas freqüências). Nesta região, de fato, observa-se que a resistividade dos grãos basicamente coincide entre as três amostras,

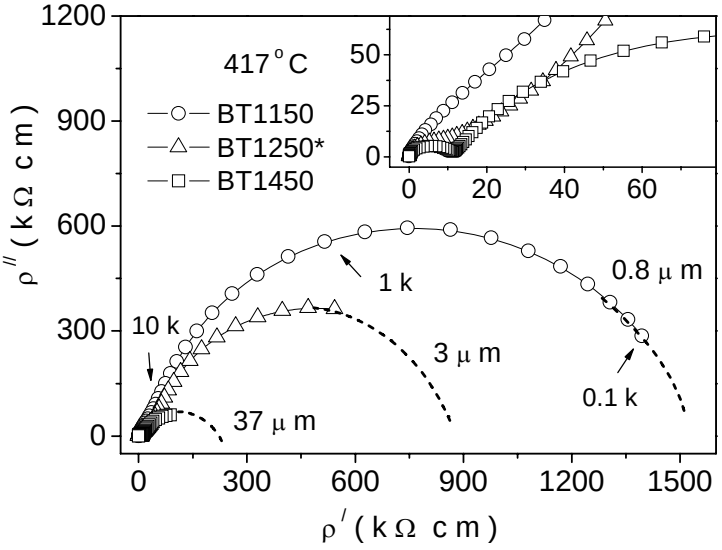


Figura 33 - Espectros de resistividade (ρ" *versus* ρ') medidos para três amostras de $BaTiO_3$ (BT1150, BT1250* e BT1450) com diferentes tamanhos médios de grãos. A figura inclui um aumento dos espectros na região de altas freqüências.

independentemente da sobreposição parcial relativamente maior observada entre impedâncias de grãos e contornos de grãos no caso específico da amostra BT1150. Além do mais, na região de baixas freqüências, fica evidente que a resistividade dos contornos dos grãos (e, portanto, a resistividade total) diminui com o aumento do tamanho médio dos grãos. Este resultado é lógico pois, ao aumentar o tamanho dos grãos, a densidade de contornos de grãos diminui, implicando uma diminuição da sua contribuição e influência em termos de impedância ou resistividade.

Considerando novamente a associação entre anomalia dielétrica aqui encontrada e contornos dos grãos, poderia se especular que uma diminuição na densidade dos contornos de grãos (equivalente ao aumento do tamanho de grãos) deveria implicar também uma diminuição na intensidade desta anomalia. No entanto, esta direta associação não foi observada. Isto é, a figura 34 mostra, novamente de forma ilustrativa, os espectros térmicos da permissividade dielétrica, segundo medidas realizadas a 1 kHz, para as mesmas três amostras de $BaTiO_3$ cujos espectros de resistividade (ρ" *versus* ρ') foram apresentados na figura 33. Seguindo o formalismo de processamento e apresentação de dados até aqui adotados, nesta figura 34 encontram-se também incluídos os valores simulados, usando o modelo de camadas em série, para as permissividades individuais de grãos (ε_g, símbolos claros) e contornos de grãos (ε_{cg}, símbolos pretos). Primeiro, observa-se que a permissividade dos grãos (ε_g) diminui

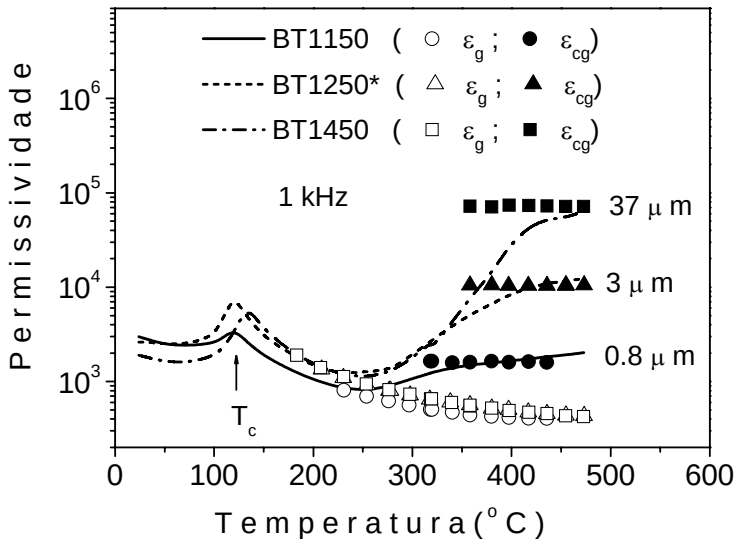


Figura 34 - Espectros térmicos da permissividade dielétrica real, ε' *versus* T, medidos para três amostras de $BaTiO_3$ (BT1150, BT1250* e BT1450) com diferentes tamanhos médios de grãos, à freqüência de 1 kHz. O gráfico inclui os valores estimados para as permissividades individuais de grãos e contornos de grãos segundo o modelo de camadas em série.

continuamente com a temperatura, em boa concordância com o comportamento previsto pela lei de Curie-Weiss em materiais ferroelétricos. Segundo, fica novamente evidente, nos três casos, que a intensidade da anomalia dielétrica é determinada pela permissividade (quase independente da temperatura) dos contornos de grãos (ε_{cg}). No entanto, terceiro e importante, esta intensidade da anomalia dielétrica aumenta com o aumento do tamanho médio dos grãos, o que pode ser surpreendente considerando que, como comentado acima, o aumento do tamanho dos grãos significa diminuição da densidade dos contornos de grãos que, por sua vez, são os causadores da anomalia dielétrica.

Para entender esta aparente ambigüidade, representada por um comportamento inverso entre resistividade e permissividade dos contornos de grãos em relação à densidade destas interfaces (tudo isto apesar da presença de uma impedância dos contornos dos grãos, mensurável através de ρ_{cg}, implicar ocorrência de anomalia dielétrica, com intensidade mensurável através de ε_{cg}), é preciso realizar, neste momento, uma análise comparativa entre propriedades dielétricas macroscópicas e microscópicas em materiais deste tipo. Isto é, considerando a conexão em série entre os blocos dos grãos e contornos de grãos (figura 13 B1 e B2), tanto a resistência quanto a capacitância de cada micro-região devem ser calculadas como: $R_i = \rho_i^{(mic)} \frac{d_i}{A} n_i$ e $C_i = \varepsilon_o \varepsilon_i^{(mic)} \frac{A}{d_i} \frac{1}{n_i}$, respectivamente. Nessas expressões, $\boldsymbol{A}$ se refere à área perpendicular ao campo elétrico aplicado, $\boldsymbol{d_i}$ a espessura dos grãos ($d_g \equiv D$) ou dos contornos de grãos ($d_{cg} \equiv \delta$) e $\boldsymbol{n_i}$ a densidade de grãos ou contornos de grãos no sistema, a qual cumpre a relação $n_g = \frac{H}{D+\delta} \cong n_{cg}$, sendo $\boldsymbol{H}$ a espessura da amostra cerâmica. Esta analise leva às seguintes relações entre propriedades (resistividade, ρ, e permissividade, ε) macroscópicas medidas e microscópicas envolvidas:

$$\rho_g^{(mac)} \cong \rho_g^{(mic)} \quad \text{e} \quad \rho_{cg}^{(mac)} \cong \rho_{cg}^{(mic)} \frac{\delta}{D} \quad ; \tag{26}$$

$$\varepsilon_g^{(mac)} \cong \varepsilon_g^{(mic)} \quad \text{e} \quad \varepsilon_{cg}^{(mac)} \cong \varepsilon_{cg}^{(mic)} \frac{D}{\delta} \quad . \tag{27}$$

onde o inverso do tamanho dos grãos pode ser interpretado como uma medida da densidade linear (λ) de contornos de grãos ao longo da espessura do material (ou seja, na direção do campo elétrico aplicado): $\lambda_{gb}\ (\equiv n_{gb} / H) \cong 1/D$. Desta forma, em boa concordância com os resultados experimentais observados nas figuras 33 e 34, acontece que, enquanto as

propriedades dielétricas macroscópicas e microscópicas dos grãos devem esperadamente coincidir e, de fato, *a grosso modo* coincidem, as propriedades macroscópicas dos contornos dos grãos são dependentes (inversamente, para a resistividade, e diretamente, para a permissividade) do tamanho dos grãos. Esta correlação entre propriedades macroscópicas e microscópicas previsíveis através das expressões 26 e 27 é um indicativo, portanto, de uma excelente correlação entre microestruturas, (escolha certa do) circuito equivalente e comportamento a ser observado para as propriedades (di)elétricas finais de tais materiais, o que também é uma importante observação e conclusão deste trabalho. Em conseqüência, embora diferentes causas tenham sido sugeridas na literatura para explicar a ocorrência de anomalias dielétricas em materiais ferroelétricos (causas que incluem interfaces grão-grão e material-eletrodo, competição entre processos volumétricos dielétricos e de condução, etc.), os resultados analisados neste trabalho apontam os contornos dos grãos como a causa da anomalia aqui encontrada.

4.3.2. Estudo Comparativo das Propriedades Dielétricas Intrínsecas dos Contornos de Grãos.

Ao se comparar diferentes amostras, logicamente que atribuir o comportamento e intensidade da anomalia dielétrica (aqui analisada) só às variações do tamanho dos grãos pressupõe que nem as propriedades microscópicas destas interfaces nem as suas dimensões geométricas variam de uma amostra à outra, em primeira aproximação. Isto é equivalente a supor que um tratamento dos dados de $\varepsilon_{cg}^{(mac)}$ *versus* D em um gráfico do tipo log-log, por exemplo, levaria à observação de um comportamento linear com coeficiente angular igual à unidade, segundo se deduz da expressão 27. Isto é:

$$\log \varepsilon_{cg}^{(mac)} \cong \log \frac{\varepsilon_{cg}^{(mic)}}{\delta} + \log D \ . \qquad (28)$$

A figura 35 ilustra este tipo de tratamento de dados para todas as amostras analisadas neste trabalho. Os dados experimentais são apresentados na forma de círculos claros. Aqueles outros dados aparecendo como círculos pretos são os mesmos dados após extrair o efeito da porosidade, segundo se explica a seguir. A figura 36 é uma representação esquemática

simples da disposição de dois grãos unidos por um pescoço (região intergranular **c**), regiões de carga espacial (**a**) crescendo certa espessura dentro dos grãos de tamanho médio D (isto é, segundo o modelo original de Frenkel, cuja validade tem sido objeto de várias pesquisas (37-42), com confirmação experimental recente via estudos envolvendo espectroscopia de

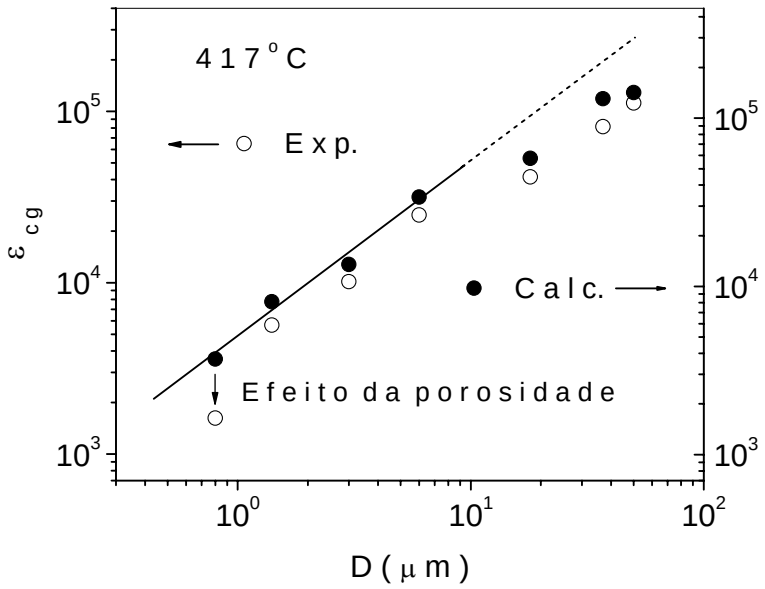


Figura 35 - Permissividade dielétrica ε_{cg} (valores experimentais e recalculados extraindo o efeito da porosidade) dos contornos dos grãos em função do tamanho dos grãos D.

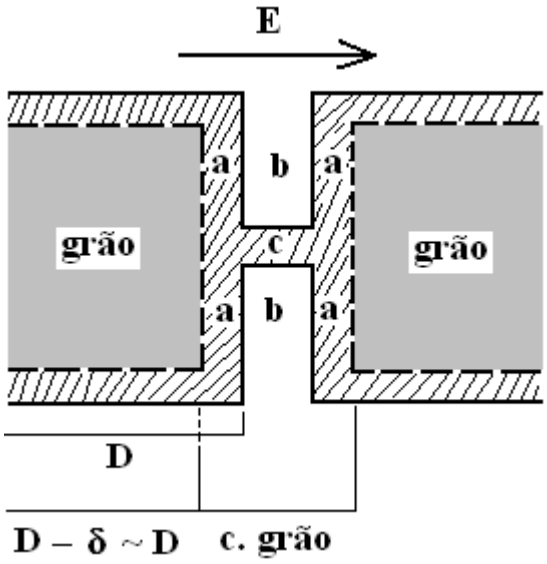


Figura 36 - Representação esquemática da disposição de dois grãos unidos por um pescoço (região c). Para completar, regiões de carga espacial (a), segundo a literatura, e porosidade (b) são também apresentadas (5,36).

impedância combinada com testes mecânicos (41,42), entre outras evidências (42)), além da porosidade (região **b**) alojada nas regiões intergranulares em materiais parcialmente densos (porosos) após o tratamento térmico final (processo de sinterização). Nesta representação simples, as regiões **a**, **b** e **c** formariam os aqui chamados simplesmente por "contornos dos grãos". Observa-se que, em relação ao sentido do campo elétrico (**E**) indicado nessa figura, **a** e **b** encontram-se arranjados em série, enquanto **b** e **c** o fazem em paralelo. De forma geral, olhando o material (sólido) como um todo (grãos mais contornos de grãos), o mesmo está conectado parte em série e parte em paralelo com a porosidade. É sabido da literatura que a permissividade total da mistura em série de duas fases obedece uma expressão do tipo $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{x_1}{\varepsilon_1} + \frac{x_2}{\varepsilon_2}$, enquanto à mistura em paralelo corresponde uma expressão do tipo $\varepsilon = x_1\ \varepsilon_1 + x_2\ \varepsilon_2$, sendo que $x_1 + x_2 \equiv 1$ em ambos os casos (x_i representa a fração volumétrica de cada fase). Em se tratando de uma mistura heterogênea (no sentido de contemplar ambos os arranjos e, portanto, contribuições série e paralelo), resulta muitas vezes conveniente, como no presente caso, usar a expressão de Lichtenecker que envolve a combinação das expressões dadas acima, ou seja $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{x_1 d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{x_2 d\varepsilon_2}{\varepsilon_2}$, derivando-se que (43):

$$\log \varepsilon_{mat}^{\exp} \equiv x_{mat}\ \log \varepsilon_{mat}^{teo} + x_{por}\ \log \varepsilon_{por} . \qquad (29)$$

onde (*i*) as propriedades (permissividades) à direita da expressão são microscópicas, enquanto aquela à esquerda é macroscópica, e (*ii*) os supra-índices ***exp*** e ***teo*** referem-se, respectivamente, a valores experimentais e teóricos, enquanto os sub-índices ***mat*** e ***por*** referem-se, respectivamente, a material (parte sólida) e porosidade, sendo que $x_{\text{mat}} = \rho^{\exp} / \rho^{\text{teo}}$ (ρ significa aqui densidade), $x_{\text{por}} = 1 - (\rho^{\exp} / \rho^{\text{teo}})$, e $\varepsilon_{por} = 1$. Desta forma, os valores teóricos da permissividade do material podem ser recalculados como:

$$\log \varepsilon_{mat}^{teo} \equiv \frac{\log \varepsilon_{mat}^{\exp}}{x_{mat}} . \qquad (30)$$

É bom relembrar que, na região de saturação da anomalia dielétrica (isto é, na região de altas temperaturas), $\varepsilon_{\text{mat}} \cong \varepsilon_{\text{cg}}$ (figuras 32 e 34), tornando válido escrever que:

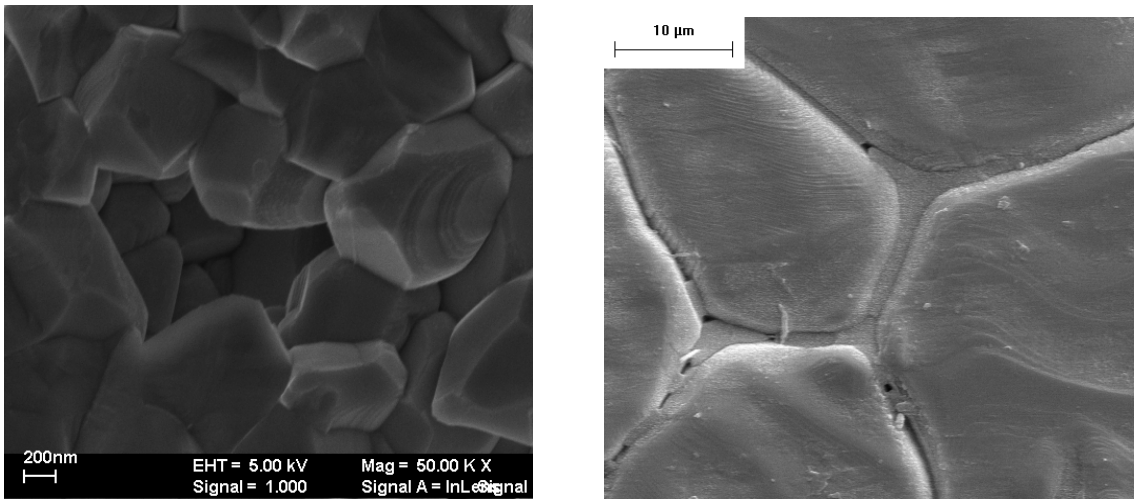
$$\log \varepsilon_{cg}^{teo} \equiv \frac{\log \varepsilon_{cg}^{\exp}}{x_{mat}} \ . \qquad (31)$$

Os valores estimados para ε_{cg}^{teo} são aqueles apresentados como círculos pretos na figura 35. A reta mostrada nessa figura indica o comportamento linear encontrado, usando o programa *Origin*, considerando o ajuste dos dados segundo uma equação do tipo y = A + B x, dando um coeficiente angular B ≅ 1,1 ± 0,1 (ou seja, basicamente a unidade, como esperado nos casos em que as propriedades microscópicas e espessura média dos contornos de grãos não variam), além de um intercepto de valor A ≅ 3,69 ± 0,05 ≡ $\log \frac{\varepsilon_{cg}^{(mic)}}{\delta}$. Vale a pena realizar uma análise rápida da implicação que teria este valor encontrado para o intercepto. Em materiais livres de segundas fases intergranulares, segundo a literatura, δ é normalmente da ordem de ~ 2–10 nm (44). Assumindo neste trabalho, em primeira aproximação (logicamente), esta faixa de valores para a espessura dos contornos de grãos, calcularia-se então um valor médio de permissividade intrínseca na faixa de $\varepsilon_{cg}^{(mic)} \sim 10 - 49$ (unidades). Observe que este baixo valor estaria assim refletindo, no caso, o caráter não necessariamente ferroelétrico destas interfaces, em boa concordância com o fato de $\varepsilon_{cg}^{(mac)}$ se manifestar praticamente independente da temperatura nas figuras 32 e 34, ou seja, não seguindo a tendência (diminuição hiperbólica com a temperatura) prevista pela lei de Curie-Weiss.

Acompanhando este tratamento de dados, por outro lado, é oportuno assinalar que a análise comparativa do comportamento (variação ou não) das propriedades intrínsecas (microscópicas) de materiais ou micro-regiões pode ser indiretamente realizada via inspeção, por exemplo, dos valores correspondentes às freqüências de relaxação associadas aos processos de condução elétrica através destes materiais ou micro-regiões. Em termos de espectros de impedância, estas freqüências são identificadas como aquelas onde ocorrem os máximos dos semicírculos, e cumprem teoricamente a relação $f_o = (2\ \pi\ R\ C)^{-1}$. Sendo R = ρ L e $C = \varepsilon_o\ \varepsilon\ L^{-1}$ (onde L=H/A representa o fator geométrico), conclui-se então que $f_o \equiv (2\ \pi\rho\ \varepsilon_o\ \varepsilon)^{-1}$; ou seja, cada freqüência de relaxação f_o só depende das propriedades intrínsecas do material ou micro-região sob análise, isto é, no sentido de não incluir fatores geométricos. Uma inspeção das figuras 32 e 33, que mostram os espectros de impedância (medidos na mesma faixa de freqüências) de diferentes amostras, permite concluir claramente que, enquanto a freqüência de relaxação dos contornos de grãos tem um valor em torno de 0,6 kHz

para a amostra BT1150 (D = 0,8 μm), as freqüências de relaxação correspondentes a BT1250* (D = 3 μm) e BT1450 (D = 37 μm) são basicamente iguais, com um valor em torno dos 100 Hz, indicando não variação das propriedades intrínsecas destas micro-regiões nestes dois casos. Na realidade, esta observação é também válida para BT1150, sendo que o resultado de f_o mostrando-se maior para esta amostra é só aparência causada pelo baixo valor da permissividade experimental em relação ao seu valor teórico (efeito da porosidade), como observado na figura 35. Complementando esta análise, os dados R e C resumidos na tabela 6, para um grupo maior de amostras, igualmente valida esta observação de não variação das freqüências de relaxação e, portanto, das propriedades intrínsecas dos contornos de grãos dos materiais aqui estudados, conjuntamente com o fato de que, para os grãos, as freqüências de relaxação de todas estas amostras também coincidem, tudo dentro de uma margem de erro razoável de 15 a 20 %.

Esta conclusão, segundo a qual (resumindo) as propriedades microscópicas dos grãos e, especialmente (para a presente análise), os contornos de grãos não variam com os tratamentos térmicos aplicados, permite completar a interpretação dos resultados ilustrados na figura 35. Isto é, o desvio dos valores de permissividade dielétrica do ajuste linear, segundo observado nessa figura para os tamanhos de grãos de 18, 37 e 50 μm (BT1350, BT1450 e BT1400*, respectivamente), deve então, segundo a expressão 27, envolver variações (no sentido de incremento) da espessura dos contornos dos grãos (δ) quando as amostras foram tratadas acima de 1300 ^{o}C. É bom relembrar que se trata aqui da região de temperaturas onde os efeitos da fase líquida durante a sinterização destes materiais foram evidentemente colossais, a julgar pelos altos valores finais de tamanhos médios de grãos obtidos. Por tal razão, procedeu-se a realizar uma observação comparativa das microestruturas destes materiais utilizando-se maior aumento do MEV e/ou um microscópio do tipo FEG (que tem maior resolução). A figura 37 é um exemplo de micrografias obtidas (*i*) por FEG sobre uma superfície fraturada para a amostra BT1250 (figura 37a, sinterização abaixo de 1300 ^{o}C) e (*ii*) por MEV (sem a necessidade de se usar o FEG) no caso da amostra BT1450 (figura 37b, sinterização acima de 1300 ^{o}C). Observa-se claramente que na amostra BT1250 os contornos dos grãos apresentam uma espessura muito abaixo dos 100 nm, enquanto na amostra BT1450 estas interfaces têm espessura com valor se aproximando a 1 μm em algumas regiões, o valor médio se aproximando da faixa de 0,2–0,4 μm, neste caso. Ou seja, comprova-se



(a) (b)

Figura 37 - Micrografias (com maior aumento) correspondentes às amostras (a) BT1250 fraturada (observação por FEG) e (b) BT1450 revelado termicamente (observação por MEV).

efetivamente que $\delta_{BT1450} >> \delta_{BT1250}$, justificando assim o desvio da permissividade ε_{cg} desta amostra (BT1450, com D = 37 μm) do comportamento linear teórico-experimental mostrado na figura 35, comportamento válido só sob a suposição das propriedades intrínsecas destas interfaces não variarem entre as amostras. Segundo foi constatado no desenvolvimento deste trabalho, esta tendência (de dimensões crescentes para os contornos de grãos) seria válida também para as outras duas amostras (BT1350 e BT1400*) tratadas acima de 1300 ^{o}C, por apresentar sinterização com participação de fase líquida acentuada.

Conclusões

Conforme foi anunciado na introdução desta dissertação, neste trabalho foram realizados estudos das propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $BaTiO_3$ com diferentes tamanhos de grãos, com especial atenção na origem e intensidade do fenômeno de anomalia dielétrica encontrada nestes materiais. De uma maneira geral, pode-se considerar que os objetivos propostos no início deste trabalho foram alcançados com sucesso. Seguindo estes objetivos, as conclusões mais importantes a serem citadas são as seguintes:

(1) Foi realizada a síntese de $BaTiO_3$ usando o método dos precursores poliméricos ou Pechini obtendo pós com tamanho de partículas em escala nanométrica, o que permitiu produzir corpos cerâmicos com diferentes tamanhos de grãos (na faixa desde 0.8 até 37 μm) aplicando várias temperaturas de sinterização (na faixa entre 1150-1450 ^oC). Este passo inicial foi importante considerando que o objetivo fundamental deste trabalho era o estudo da influencia do tamanho de grãos nas propriedades dielétricas destas cerâmicas, especialmente na região de altas temperaturas.

(2) Em termos de sinterização, os materiais aqui preparados mostraram um processo de crescimento de grãos de magnitude significativa quando tratados termicamente a partir dos 1300 ^oC (perto do ponto eutético para este composto), como resultado da formação de fase líquida que induz transporte de massa, levando paralelamente à observação de altas densidades (entre 95-97 % da densidade teórica na maioria dos casos). Porém, quando comparado com dados da literatura, a alta densificação nestes materiais foi também observada para tratamentos térmicos a 1250 ^oC, como conseqüência da sinterização via reação de estado sólido envolvendo pós nanométricos e, portanto, maior densidade de defeitos, um fato que melhora expressivamente os processos de difusão iônica.

(3) No que diz respeito às propriedades dielétricas, além de serem verificados aspectos como altas permissividades, observação de picos dielétricos denotando a transição de fase ferro-paraelétrica e cumprimento da lei de Curie-Weiss em uma ampla faixa de temperaturas, observou-se um fenômeno de anomalia dielétrica com resolução mais notável em baixas freqüências e altas temperaturas. Nestas condições (de freqüência e temperatura), a anomalia se manifesta como um desvio dos dados de permissividade total do material da lei de Curie-Weiss. Aplicando a técnica de espectroscopia de impedância, que neste caso envolveu a análise de espectros de impedância e permissividade complexa, assim como o formalismo de interpretação destes espectros via circuito equivalente (modelo de camadas em série, no caso),

foi possível estabelecer que esta anomalia dielétrica é conseqüência da influencia das propriedades dielétricas dos contornos de grãos, cujas respostas dielétricas são dominantes em baixas freqüências.

(4) Em termos de características quantitativas, foi observado que a magnitude desta anomalia é uma função direta do tamanho de grãos e, portanto, da densidade linear de contornos de grãos (na direção do campo elétrico aplicado, ou seja, ao longo da espessura de cada amostra). Foi possível explicar com sucesso este resultado se baseando na aplicação da espectroscopia de impedância e, neste caso específico, considerando as relações entre propriedades macroscópicas e microscópicas em materiais policristalinos cerâmicos simulados a partir do modelo de camadas em série. Desta forma, verificou-se uma correlação realmente excelente entre microestruturas, modelo de circuito equivalente e propriedades (di)elétricas finais destes materiais, em ambos os sentidos qualitativos e quantitativos.

Referências

(1) XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications.** New York: Elsevier Science Publishers, 1991. 391 p.

(2) JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London and New York: Academic Press Inc., 1971. 317 p.

(3) LINES, M.E.; GLASS, A.M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977. 680 p.

(4) HERBERT, J.M. **Ferroelectric transducers and sensors.** New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982. 437 p.

(5) HIROSE, N.; WEST, A.R. Impedance spectroscopy of undoped $BaTiO_3$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society,** v.79, n.6, p.1633-1641, 1996.

(6) M'PEKO, J.C. et al. Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. **Journal of Materials Science,** v.33, n.6, p.1633-1637, 1998.

(7) HUANOSTA, A.; WEST, A.R. The electrical properties of ferroelectric $LiTaO_3$ and its solid solutions. **Journal of Applied Physics,** v.61, n.12, p.5386-5391, 1987.

(8) SINCLAIR, D.C.; WEST, A.R. Electrical properties of a $LiTaO_3$ single crystal. **Physical Review B:** condensed matter and materials physics, v.39, n.18, p.13486-13492, 1989.

(9) EAST, J.; SINCLAIR, D.C. Characterization of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ using electric modulus spectroscopy. **Journal of Materials Science Letters,** v.16, n.6, p.422-425, 1997.

(10) KANG, B.S.; CHOI, S.K. Diffuse dielectric anomaly of $BaTiO_3$ in the temperature range of 400-700 ^oC. **Solid State Communications,** v.121, n.8, p.441-446, 2002.

(11) M'PEKO, J.C. Dynamics of resonance phenomenon and negative capacitances in the dielectric response of materials. **Applied Physics Letter,** v.77, n.5, p.735-737, 2000.

(12) LI, W. et al. Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics. **Applied Physics Letter,** v.85, n.20, p.4717-4719, 2004.

(13) KITTEL, C. **Introducción a la Física del estado sólido.** 2nd ed. Cuba: Edicion Revolucionaria Instituto Cubano Del Libro, 1965. 613 p.

(14) SEN, A.D.; ANICICH, V.G.; ARAKELIAN, T. Dielectric constant of liquid alkanes and hydrocarbon mixtures. **Journal of Physics D:** applied physics, v.25, n.3, p. 516-521, 1992.

(15) KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido.** Tradução de Adir M. Luiz, M. 5 ed. Rio de Janeiro: Gráfica Editora Primor S.A., 1978. 572 p.

(16) FATUZZO, E.; MERZ, W.J. **Ferroelectricity.** Amsterdam: North-Holland Publishing CO., 1967. 289 p.

(17) SMOLENSKII, G. A. et al. **Ferroelectrics and related materials.** New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1984. 763p.

(18) BLAKEMORE, J.S. **Solid state physics.** 2nd ed**.** USA: Cambridge University Press, 1985. 506 p.

(19) MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy:** emphasizing in solid state materials and systems. New York: John Wiley, 1987. 346p.

(20) GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice.** USA: John Wiley & Sons, 1946. 550 p.

(21) SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models – I. Densification. **Powder Metallurgy International,** v.21, n.3, p.16-21, 1989.

(22) LIN, T.F.; HU, C.T.; LIN, I.N. Influence of stoichiometry on the microstructure and positive temperature coefficient of resistivity of semiconducting barium titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society,** v.73, n.3, p.531-536, 1990.

(23) M'PEKO, J.C.; PORTELLES, J.; RODRIGUEZ, G. Densification process of $BaTiO_3$ containing $Bi_4Ti_3O_{12}$. **Journal of Materials Science Letters,** v.16, n.22, p.1850-1852, 1997.

(24) BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admitance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v.30, n.12, p.2657-2670, 1969

(25) M'PEKO, J.C. et al. Grain-bulk versus grain-boundary sensitivities to redox reaction in yttria-doped ceria ceramics viewed from impedance spectroscopy. **Applied Physics A:** materials science and processing, v. 89, n.2, p. 509-515, 2007.

(26) CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction.** Edicion Revolucionaria, Havana: University of Notre Dame, 1967. 514 p.

(27) MENDELSON, M.I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic Society,** v.52, n.8, p.443-446, 1969.

(28) SENDA, T.; BRADT, R.C. Grain-growth in sintered ZnO and ZnO-Bi_2O_3 ceramics. **Journal of the American Ceramic Society.** v.73, n.1, p. 106-114, 1990.

(29) GARCÍA-SÁNCHEZ, M.F. et al. An Elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, v.80, n.9, p.1062-1073, 2003.

(30) SHIH, W.Y.; SHIH, W.H.; AKSAY, I.A. Size dependence of the ferroelectric transition of small $BaTiO_3$ particles: Effect of depolarization. **Physical Review B,** v.50, n.21, p.15575-15585, 1994.

(31) ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; RABE, K.M. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites: the case of $BaTiO_3$. **Physical Review B**, v.52, n.9, p.6301-6312, 1995.

(32) ARLT, G.; HENNINGS, D.; WITH, G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics,** v.58, n.4, p.1619-1625, 1985.

(33) ARLT, G.; SASKO, P. Domain configuration and equilibrium size of domains in $BaTiO_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics,** v.51, n.9, p.4956-4960, 1980.

(34) IRVINE, J.T.S.; SINCLAIR, D.S.; WEST, A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v.2, n.3, p.132-138, 1990.

(35) M'PEKO, J.C.; RUIZ-SALVADOR, A.R.; RODRIGUEZ, G. Conductivity

activation energy and analysis of the sintering process of dielectric ceramics. **Materials Letters,** v.36, n.5-6, p.290-293, 1998.

(36) BRUCE, P.G.; WEST, A.R. The A-C conductivity of polycrystalline LISICON, $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$, and a model for intergranular constriction resistances. **Journal of the Electrochemical Society,** v.130, n.3, p.662-669, 1983.

(37) FRENKEL, J. **Kinetic theory of liquids.** Oxford: Oxford University Press, 1946.

(38) BADWAL, S.P.S.; HUGHES, A.E. The effects of sintering atmosphere on impurity phase formation and grain boundary resistivity in Y_2O_3-fully stabilized ZrO_2. **Journal of the European Ceramic Society,** v.10, n.2, p.115-122, 1992.

(39) TSCHÖPE, A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: space charge model. **Solid State Ionics,** v.139, n.3-4, p.267-280, 2001.

(40) GUO, X.; MAIER, J. Grain boundary blocking effect in zirconia: a schottky barrier analysis. **Journal of the Electrochemical Society,** v.148, n.3, p.E121-E126, 2001.

(41) M'PEKO, J.C.; DE SOUZA, M.F. Ionic transport in polycrystalline zirconia and Frenkel's space-charge layer postulation, **Applied Physics Letters,** v.83, n.4, p.737-739, 2003.

(42) GUO, X.; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. **Progress in Materials Science,** v.51, n.2, p.151-210, 2006.

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

(44) KINGERY, W.D. Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena: II, solute segregation, grain-boundary diffusion, and general discussion. **Journal of the American Ceramic Society,** v.57, n.2, p.74-83, 1974.