

MEDIDAS ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS EM CERÂMICAS DE BaTiO₃ DOPADAS COM SiO₂ E Nb₂O₅

A. N. C. CARVALHO¹ e F. H. S. SALES²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
fsales@ifma.edu.br²

Artigo submetido em 04/03/2018 e aceito em 23/04/2019

DOI: 10.15628/holos.2019.7046

RESUMO

O presente trabalho apresenta medidas de resistividade elétrica e constante dielétrica em função da temperatura, realizadas em compostos cerâmicos de titanato de bário (BaTiO₃) dopados com óxido de silício (SiO₂) e óxido de nióbio (Nb₂O₅). Na realização das medidas elétricas foi utilizado um medidor de capacitância, indutância e resistência (LCR) acoplado a um forno mufla. As amostras de BaTiO₃ foram dopadas e misturadas com percentuais diferentes de Nb₂O₅ e SiO₂, em um moinho de bolas tipo planetário e sinterizadas a 1.350 °C no ar. Após a sinterização, foram realizadas nas amostras medidas experimentais de resistência elétrica e capacitância elétrica para a determinação da resistividade elétrica e constante dielétrica, respectivamente, em um intervalo de temperatura de 30 a 200 °C. As amostras com melhores resultados foram submetidas às técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS) para

verificação de possíveis correlações entre a morfologia dos grãos e suas propriedades elétricas e dielétricas. Os resultados mostraram que a adição dos óxidos de silício e nióbio podem afetar sensivelmente as propriedades elétricas e dielétricas do BaTiO₃, tornando-o um bom semicondutor e um excelente dielétrico, exibindo valores para a resistividade elétrica da ordem de 10³ a 10⁵ e constante dielétrica da ordem de 10⁴ a 10⁵. Com o a variação da temperatura, as amostras dopadas com 0,5 mol % de SiO₂ e 0,75 mol % de Nb₂O₅ apresentaram comportamento semicondutor, com valores de resistividade da ordem de 10³ (Ω.cm), e também um comportamento dielétrico colossal, com valores de constante dielétrica da ordem de 10⁵, em temperatura ambiente. As medidas de MEV e EDS revelaram que tais comportamentos na resistividade elétrica e na constante dielétrica estão diretamente associados à redução do tamanho do grão matriz.

PALAVRAS-CHAVE: Resistência elétrica, Constante dielétrica, Titanato de Bário, Dopantes.

Electrical and Dielectric Measurements in SiO₂ and Nb₂O₅ doped BaTiO₃ Ceramics

ABSTRACT

The present work presents measures of electrical resistivity and dielectric constant as a function of temperature, made in ceramic compounds of barium titanate (BaTiO₃) doped with silicon oxide (SiO₂) and niobium oxide (Nb₂O₅). In the electrical measurements, a capacitance, inductance and resistance (CSF) meter coupled to a muffle furnace was used. The BaTiO₃ samples were doped and mixed with different percentages of Nb₂O₅ and SiO₂ in a planetary type ball mill and sintered at 1350 °C in air. After sintering, the experimental measurements of electrical resistance and electrical capacitance were carried out in the samples to determine the electrical resistivity and dielectric constant, respectively, in a temperature range of 30 to 200 °C. The samples with better results were submitted to X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Spectrometry (EDS) to verify

possible correlations between the grain morphology and its electrical properties and dielectrics. The results showed that the addition of silicon and niobium oxides can significantly affect the electrical and dielectric properties of BaTiO₃, making it a good semiconductor and excellent dielectric constant, exhibiting values for electrical resistivity in the order of 10³ to 10⁵ and dielectric constant of The samples doped with 0.5 mol% of SiO₂ and 0.75 mol% of Nb₂O₅ showed a semiconductor behavior, with resistivity values of the order of 10³ (Ω.cm), and also a colossal dielectric behavior, with values of dielectric constant of the order of 10⁵, at room temperature. The measurements of SEM and EDS revealed that such behaviors in electrical resistivity and dielectric constant are directly associated to the reduction of the size of the matrix grain.

KEYWORDS: Electrical resistivity, Dielectric constant, Barium titanate, dopants.

1 INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BaTiO_3) é um material cerâmico com propriedades ferroelétrica e piezoelétrica, apresentando uma estrutura perovskita e gap de espaçamento entre bandas de valência e de condução em torno de 3,05 eV. (Hu *et al.*, 2011.; Ertuğ, 2013). Possui constante dielétrica relativamente alta (Yan *et al.*, 2015), em temperatura ambiente no seu estado de pureza, em torno de 1.500 a 2.000 e resistividade na ordem de grandeza de até $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, aproximadamente (Mahbub *et al.*, 2013) . Quando dopado com óxidos metálicos a sua constante dielétrica tende a se elevar em ordens de 10^3 a 10^5 (Luo *et al.*, 2018) e a sua resistividade elétrica tende a diminuir para ordens entre 10 e $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, podendo, desta forma, exercer características de material semicondutor (Cheng, 1989; Pu *et al.*, 2005; Gheno *et al.*, 2007)

Óxidos da família perovskita são amplamente utilizados na indústria de eletrocerâmicos, eletroeletrônicos, eletromecânicos e eletro-ópticos (Al-Shakarchi, 2010; López-Joárez *et al.*, 2011; Asimalopoulos *et al.*, 2014). O titanato de bário, por ser um material ferroelétrico com alta constante dielétrica em temperatura ambiente, é bastante utilizado na fabricação de capacitores multicamadas, termistores com coeficientes de temperatura positiva (PTCs), transdutores piezoelétricos e uma variedade de dispositivos ópticos (Wang *et al.*, 2015; Mancini e Filho, 2007).

Estudos mostraram que cerâmicas de BaTiO_3 puro apresentam significantes dependências do tamanho de grão na constante dielétrica (Filho *et al.*, 2002; Sales *et al.*, 2011). Com tamanho de grão em torno de 1 μm , o material puro pode exibir constante dielétrica variando de 3.500 a 4.000 em temperatura ambiente (Arlt *et al.*, 1985). Valores de constante dielétrica acima de 6.000 e, recentemente, valores colossais acima de magnitudes da ordem de 10^5 também já foram reportados para cerâmicas de BaTiO_3 dopadas com elementos e óxidos metálicos (Valdez-Nava, 2009; Cao *et al.*, 2016; Luo *et al.*, 2018).

O BaTiO_3 dopado parcialmente com cátions trivalentes e pentavalentes pode exibir característica semicondutora do tipo PTCR (Coeficiente de Temperatura Positiva da Resistividade), em torno da sua temperatura de Curie ($\sim 120^\circ\text{C}$) (Silva *et al.*, 2012; Ertuğ, 2012), bastante utilizado na indústria eletroeletrônica como termistor (dispositivo de controle da resistividade em função da temperatura) (Ertuğ, 2012; Cho, 2006).

Defeitos extrínsecos, provocados pela adição de dopantes, podem promover modificações na temperatura de processamento, na microestrutura e nas propriedades elétricas e dielétricas do BaTiO_3 (Kuwabara e Matsuda, 1997; López *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019). A adição do óxido de silício (SiO_2) pode aumentar sua densificação (Hsiang *et al.*, 2008; Lee e Wang, 2009; Yadav e Gautam, 2014; Yan *et al.*, 2016), enquanto que o óxido de nióbio (Nb_2O_5) pode elevar sua condutividade elétrica (diminuindo a resistividade elétrica), pois o íon de nióbio (Nb^{5+}) ao substituir o íon de titânio (Ti^{4+}) pode propiciar o surgimento de vacância de titânio, criando assim, interstícios de bário e titânio respectivamente, otimizando, desta forma, os processos de difusão de portadores de carga do material (Paunovic *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2010).

Diante do exposto e também motivado pela procura por novos compostos cerâmicos com baixas resistividade elétrica e capacidade dielétrica, o presente trabalho realizou um estudo experimental nas propriedades elétricas e dielétricas do BaTiO_3 dopado com óxido de silício (SiO_2) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol % e com o óxido de nióbio (Nb_2O_5) nas concentrações de 0,75

e 2,0 mol %, visando obter um material cerâmico com comportamento semicondutor e dielétrico com alta constante dielétrica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Procedimento Experimental

O fluxograma abaixo (Figura 1) apresenta as etapas do procedimento experimental envolvidas neste trabalho.



Figura 1 : Fluxograma esquemático do procedimento experimental.

Fonte: autoria própria.

2.2 Mistura dos Pós

Para sintetizar as amostras foi utilizado o sistema $[100 - (x_1 + x_2)] \text{BaTiO}_3 \cdot x_1\text{SiO}_2 \cdot x_2\text{Nb}_2\text{O}_5$, em que $x_1 = 0,5 \text{ mol } \%$ ou $x_1 = 1,0 \text{ mol } \%$ e $x_2 = 0,75 \text{ mol } \%$ ou $x_2 = 2,0 \text{ mol } \%$. Estes percentuais de dopagem foram escolhidos baseados em percentuais próximas aos já utilizados na literatura (Sales *et al.*, 2011; Sales, 1997, McCoy *et al.*, 1998).

A Tabela abaixo (Tabela 1) apresenta a pureza de cada um dos reagentes (pós), utilizados neste trabalho e adquiridos através da empresa *Merck Millipore Corporation*.

Tabela 1: Reagentes com suas respectivas purezas.

Fonte: Autoria Própria.

Reagente	Pureza (%)
BaTiO ₃	99,98
SiO ₂	99
Nb ₂ O ₅	99,48

Os pós tiveram suas massas medidas e, em seguida, estes foram inseridos em frascos apropriados, para a homogeneização em moinho de bolas na velocidade de 400 rpm, contendo

esferas de zircônia, por possuírem dureza de 6,5 pela escala de Mohs (NBR 10004, 2004; Paula *et al.*, 2014), na razão de 1:10 (massa sólida do pó para massa em esferas), com álcool isopropílico P. A.

2.3 Homogeneizações dos Pós

Os frascos contendo a mistura dos pós com esferas de zircônia de diâmetro médio de 5,3 mm, inseridos em álcool isopropílico (Paunovic *et al.*, 2004), foram adaptados no moinho de bolas planetário (Quimis, modelo Q298-2).

O tempo médio para cada ensaio no moinho de bolas foi de cinco horas, com a finalidade da obtenção de uma melhor homogeneização dos pós, para que os óxidos dopantes influenciassem significativamente nas propriedades da resistividade elétrica ($\rho_{\text{elétrica}}$) e da constante dielétrica ($K_{\text{dielétrica}}$), medidas em função da temperatura (de 30 a 200 °C) e da concentração de dopantes. Em seguida, as esferas foram separadas da mistura dos pós em um processo de lavagem com álcool isopropílico, e secos em estufa de secagem e esterilização (LUCADEMA), a 95 °C por 12 horas.

Após a remoção do álcool isopropílico, os pós foram coletados e acondicionados em recipientes apropriados para as análises por DRX e EDS e, também para prensagem, a fim de serem obtidos os corpos a verde em forma de pastilhas.

2.4 Análises por Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas em um Difratorômetro X'Pert PRO (PANalytical, modelo MPD PW 3040/60) com geometria 2 Theta e um detector Pixel 1 D, de radiação monocromática $K\alpha$, tendo comprimento de onda (λ) equivalente a 1,5405598 Å, e tubo de cobre.

Os materiais, na forma de pó, foram caracterizados por DRX, com a utilização do software HigScore Plus, versão 3.0, base de dados PDF 2-ICDD versão 2.4, para a formação do difratograma de DRX que exibiu os planos cristalográficos para a verificação das fases nas misturas homogeneizadas.

2.5 Compactações dos Pós

Os pós foram compactados em um molde de aço cilíndrico matricial com diâmetro de 10 mm e 2 mm de espessura (Mccoy *et al.*, 1998), com a utilização da prensa hidráulica (Marconi, modelo MPH-30), a uma pressão uniaxial de 200 MPa (Sales *et al.*, 2011).

A Tabela a seguir (Tabela 2) apresenta o número de combinações e a quantidade de pastilhas prensadas para cada sistema.

Tabela 2: Especificações do total de pastilhas prensadas para cada sistema e suas

distribuições nas etapas de sinterização, medidas elétricas, MEV e EDS.

Fonte: Autoria Própria.

Nº	Sistema			Sinterização	Medidas Elétricas	MEV e EDS	Medida de Densidade
	BaTiO ₃ (mol %)	SiO ₂ (mol %)	Nb ₂ O ₅ (mol %)				
1	98,75	0,5	0,75	7	3	1	3
2	97,5	0,5	2,0	7	3	1	3
3	98,25	1,0	0,75	7	3	1	3

2.6 Sinterização das Amostras

O processo de sinterização consistiu em um processo de densificação, recristalização e ligação via tratamento térmico de pós, após a compactação destes, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do componente base do sistema (BaTiO₃), envolvendo, assim, transporte de massa em escala atômica (Peçanha Junior, 2014).

As amostras foram sinterizadas a 1350 °C durante duas horas, em forno cerâmico resistivo programável (Fabricante: *Lindbergh Blue*), em atmosfera ambiente e sob taxas de aquecimento e resfriamento de 3 °C por minuto.

2.7 Medidas de Densidades das Amostras Sinterizadas

Para o método de Arquimedes especificada pela norma da ABNT (NBR 10004, 2004), o peso aparente de uma amostra porosa P_{AP}^P na forma de pastilha é dado por:

$$P_{AP}^P = P_U - d_L \cdot V_L^P \quad (1)$$

Em que P_U é o peso da pastilha porosa dado em Newton, com os poros preenchidos pelo líquido, d_L é a densidade do líquido dado em gramas por centímetros cúbicos e V_L^P é o volume do líquido utilizado para preencher os poros dado em centímetros cúbicos, que pode ser calculado por:

$$V_L^P = \frac{(P_U - P_{AP}^P)}{d_L} \quad (2)$$

Portanto, para a determinação da densidade aparente (d_{AP}^P), dada em gramas por centímetros cúbicos, para pastilhas porosas, foi utilizada a equação:

$$d_{AP}^P = \frac{P_C^P}{V_L^P} \quad (3)$$

Em que P_C^P é o peso da pastilha porosa. E ao substituir V_L^P da Equação 3 pela Equação 2, obteve-se a equação determinante da densidade da pastilha porosa (d_C^P), dada abaixo:

$$d_C^P = \frac{P_C^P}{\left(\frac{P_U - P_{AP}^P}{d_L}\right)} = \left(\frac{P_C^P}{P_U - P_{AP}^P}\right) \cdot d_L = \left(\frac{m_C^P \cdot g}{m_U \cdot g - m_{AP}^P \cdot g}\right) \cdot d_L$$

$$d_C^P = \left(\frac{m_C^P}{m_U - m_{AP}^P}\right) \cdot d_L \quad (4)$$

Em que m_C^P é a massa da pastilha porosa seca, m_U é a massa da pastilha porosa com os poros preenchidos com líquido (H₂O), m_{AP}^P é a massa aparente da pastilha porosa com os poros preenchidos pelo líquido e imerso no líquido, e a unidade utilizada para todas essas massas foi o grama, e d_L é a densidade do líquido em que a pastilha foi imersa, que variou em função da temperatura.

2.8 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS)

As amostras, na forma de pastilhas, foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (PHENOM, modelo Pro X). Para isso as mesmas tiveram de ser adaptadas em um porta amostras, para as análises morfológicas e estruturais dessas cerâmicas no MEV.

Além das medidas de MEV, foram realizadas medidas complementares de Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS), para caracterização química das amostras.

2.9 Medidas de Resistividade Elétrica e Constante Dielétrica em Função da Temperatura e da Concentração de Dopantes.

Para facilitar o contato elétrico, as amostras tiveram suas faces pintadas com tinta de prata (Fukuda *et al.*, 2013), e para eliminar toda a resina contida na tinta, com o objetivo de permanecer somente a prata, as pastilhas foram tratadas termicamente em um forno mufla (Quimis, modelo Q318S21), a 400°C por 10 min, para que a prata permanecesse como eletrôdo nas bases das amostras cerâmicas.

Com a utilização de um aparato experimental (Figura 2), foi possível medir os valores de Resistência Elétrica ($R_{elétrica}$), dada em Ohm (Ω) e de Capacitância Elétrica ($C_{elétrica}$), dada em Farad (F) e, com a passagem de corrente contínua (CC) nas amostras, e na frequência de 1 kHz, fornecidas pelo aparelho LCR de bancada (INSTRUTERM, modelo RLC-850), em função da temperatura de interesse (T) fornecida pelo forno mufla, dada em graus Célsius (°C) e da concentração dos dopantes SiO₂ e Nb₂O₅ das pastilhas cerâmicas de BaTiO₃.



Figura 2: Aparato experimental para análise do comportamento elétrico das Amostras sem que: (A) Medidor LCR; (B) Porta amostra; (C) Forno mufla.
Fonte: Autoria Própria.

A Figura 3 mostra com mais detalhes o aparato experimental.



Figura 3: Representação esquemática do aparato experimental utilizado nas medidas de resistência elétrica e a capacitância elétrica das amostras.
Fonte: Autoria Própria.

Com os valores obtidos de resistência elétrica ($R_{elétrica}$), utilizando o LCR, foi possível determinar os respectivos valores de resistividade elétrica, através da relação (Callister,2007; Kingery, 1975):

$$\rho_{elétrica} = \frac{R_{elétrica} \cdot A}{l} \quad (5)$$

Onde l e A são a espessura e a área de secção transversal da amostra, respectivamente, e a $\rho_{elétrica}$ é medida em unidades de ($\Omega \cdot m$) pelo Sistema Internacional de Unidades (SI).

De forma análoga, com os valores obtidos para a capacitância elétrica ($C_{elétrica}$), determinar-se os respectivos valores para a constante dielétrica da amostra (K), dado por (Callister,2007; Kingery, 1975):

$$K = \frac{C_{elétrica} \cdot l}{\epsilon_0 A} \quad (6)$$

Em que ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo que vale $8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m) no (SI).

O acoplamento do forno mufla ao LCR permitiu a obtenção de medidas térmicas de resistividade elétrica e constante dielétrica das amostras cerâmicas de BaTiO₃ dopadas com Nb₂O₅ em função da temperatura (de 30 a 200 °C).

2.10 Tratamento Estatístico dos Dados Experimentais

Para obtenção de melhores resultados nas medidas experimentais deste trabalho, foi realizado um tratamento estatístico associado a um conjunto de N medidas.

O resultado de uma série de N medidas pode ser escrito na forma (Vuolo, 1992):

$$x = \bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad (7)$$

Onde \bar{x} é valor médio de um conjunto de N medidas, e $\sigma_{\bar{x}}$ é o desvio padrão amostral da média, indicando quão boa foi a distribuição das medidas realizadas, em torno do valor médio obtido a cada três medidas realizadas por amostra (N=3).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Densidades das Pastilhas Sinterizadas de BaTiO₃

A Tabela 3 apresenta os valores para as densidades média e relativa das pastilhas sinterizadas, obtidos pela norma da ABNT (NBR 10004, 2004) e pela técnica de Arquimedes (Soares, 1993; Slotwinski *et al.*, 2014), com seus respectivos cálculos de erros tratados estatisticamente (Vuolo, 1992).

Tabela 3: Densidade média correspondente a cada sistema de mistura das pastilhas sinterizadas com as densidades relativas.

Sistema das pastilhas sinterizadas	Densidade média (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
0,5 mol % SiO ₂ + 0,75 mol % Nb ₂ O ₅ + BaTiO ₃	5,409 ± 0,133	90
0,5 mol % SiO ₂ + 2,0 mol % Nb ₂ O ₅ + BaTiO ₃	5,177 ± 0,312	86
1,0 mol % SiO ₂ + 0,75 mol % Nb ₂ O ₅ + BaTiO ₃	5,485 ± 0,432	91

Com os valores de densidade supra-citados (Tabela 5.3) foi possível observar uma boa densificação das amostras após o processo de sinterização em torno de 90% de densidade relativa para cada sistema obtido.

3.2 Difração de Raios X da Composição BaTiO₃ + SiO₂ + Nb₂O₅

A Figura 4 apresenta os difratogramas para amostras de BaTiO₃ dopadas com (A) 1,0 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅, (B) 0,5 mol % de SiO₂ + 2,0 mol % de Nb₂O₅ e (C) 0,5 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅.

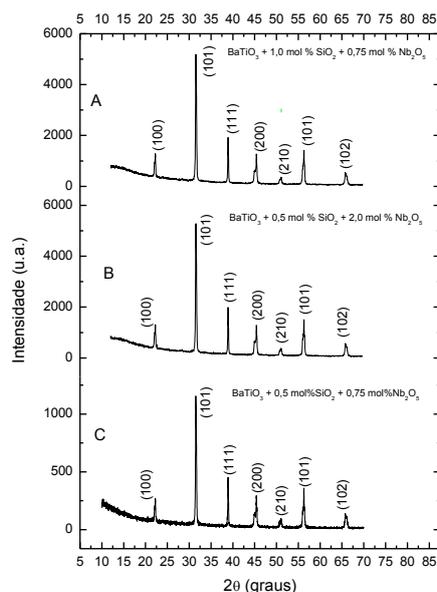


Figura 4: Difratogramas para amostras de BaTiO_3 dopadas com SiO_2 e Nb_2O_5 .

Os difratogramas (Figura 5.1) mostraram a não formação de novas fases no BaTiO_3 mesmo com a adição de SiO_2 e Nb_2O_5 , mas foi observada a influência de algumas combinações dos óxidos dopantes na intensidade dos picos da fase do BaTiO_3 .

3.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) DO SISTEMA $\text{BaTiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

A microestrutura das amostras de BaTiO_3 com 1 mol% de SiO_2 e 0,75 mol % de Nb_2O_5 foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 5).

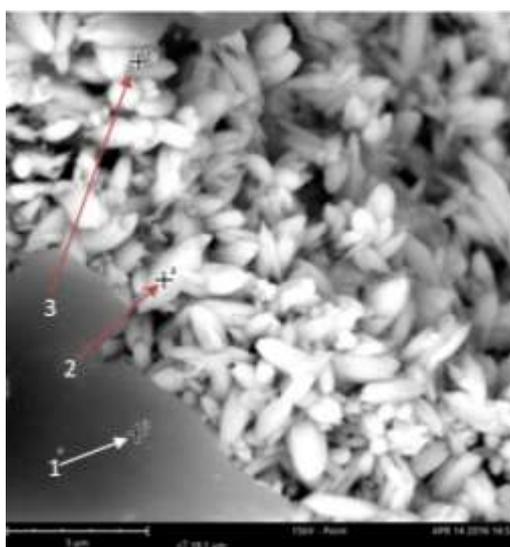


Figura 5: Microestrutura do BaTiO_3 na concentração de 1,0 mol % de SiO_2 + 0,75 mol % de Nb_2O_5 , com ampliação em 20.000 vezes e três pontos indicativos para análise por EDS.

Uma análise em EDS foi realizada nestas amostras para a identificação dos elementos constituídos nas regiões delimitadas em três pontos distintos distribuídos em regiões estratégicas da imagem micrográfica.

A Tabela 4 apresenta valores percentuais da quantidade em massa dos elementos químicos constituintes das regiões 1, 2 e 3 da micrografia do sistema $\text{BaTiO}_3 + 1 \text{ mol \% SiO}_2 + 0,75 \text{ mol \% Nb}_2\text{O}_5$.

Tabela 4: Percentual de quantidade em massa dos elementos químicos localizados nas regiões 1, 2 e 3 micrografia do BaTiO_3 com 1,0 mol % de SiO_2 + 0,75 mol % de Nb_2O_5 .

Região	%Ba	%Ti	%O	%Si	%Nb
1	15,1	10,0	73,4	1,2	0,3
2	13,8	7,2	76,4	1,9	0,7
3	25,2	20,0	48,0	5,3	1,5

A Figura 6 apresenta a microestrutura das amostras de BaTiO_3 com 0,5 mol% de SiO_2 e 2,0 mol % de Nb_2O_5 analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

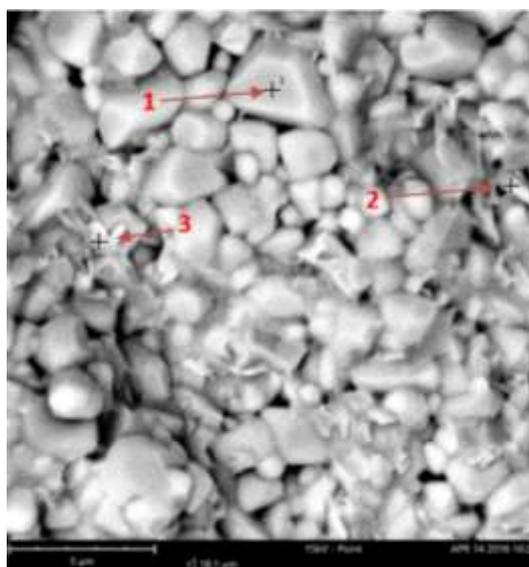


Figura 6: Microestrutura do BaTiO_3 na concentração de 0,5 mol % de SiO_2 + 2,0 mol % de Nb_2O_5 , com ampliação em 15.000 vezes e três pontos indicativos para análise por EDS.

A Tabela 5 mostra a quantidade em massa dos elementos químicos constituintes das regiões 1, 2 e 3 para o sistema $\text{BaTiO}_3 + 0,5 \text{ mol \% SiO}_2 + 2,0 \text{ mol \% Nb}_2\text{O}_5$.

Tabela 5: Percentual de quantidade em massa dos elementos químicos localizados nas regiões 1, 2 e 3 da micrografia do BaTiO₃ com 0,5 mol % de SiO₂ + 2,0 mol % de Nb₂O₅.

Região	%Ba	%Ti	%O	%Si	%Nb
1	14,8	11,0	71,4	1,6	1,2
2	7,7	9,3	81,6	0,8	0,6
3	16,3	10,6	70,1	1,8	1,2

A Figura 7 apresenta a microestrutura das amostras de BaTiO₃ com 0,5 mol% de SiO₂ e 0,75 mol % de Nb₂O₅ analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

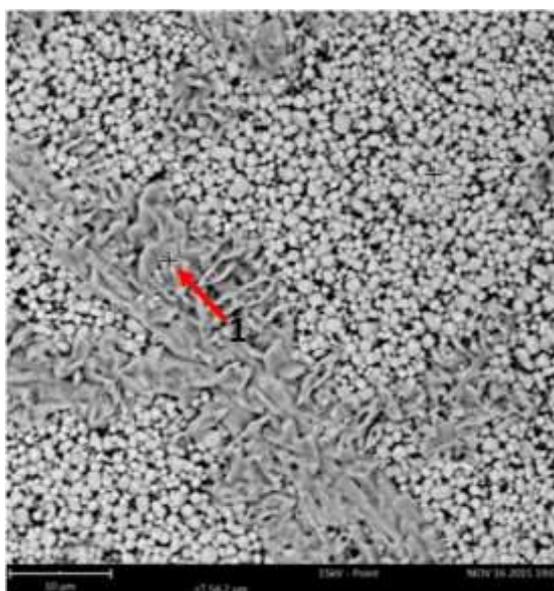


Figura 7: Microestrutura do BaTiO₃ na concentração de 0,5 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅, com a ampliação em 5.000 vezes e um ponto indicativo para análise por EDS.

A Tabela 6 apresenta a quantidade em massa dos elementos químicos constituintes da região 1 para o sistema BaTiO₃ + 0,5 mol % SiO₂ + 0,75 mol % Nb₂O₅.

Tabela 6: Percentual de quantidade em massa dos elementos químicos localizados na região 1 do BaTiO₃ com 0,5 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅.

Região	%Ba	%Ti	%O	%Si	%Nb
1	17,5	15,5	59,9	6,1	1,0

Para cada sistema de dopagem do BaTiO₃ as amostras apresentaram microestruturas muito diferentes (Sales *et al.*, 2011), enquanto que a amostra dopada com 0,5 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅ produziu um material com menor tamanho de grão.

A presença de 0,75 mol % de óxido de nióbio em 0,5 mol % de sílica pode ter limitado o crescimento de tamanho de grão do titanato de bário. A grande diferença de tamanhos de grão verificada na microestrutura dessas amostras pode explicar o aumento colossal no valor da constante dielétrica, em temperatura ambiente, observado neste trabalho. Tal comportamento é consistente com resultados recentes relatados em outros estudos (Cao *et al.*, 2016; Dong *et al.*, 2017).

A boa densificação das amostras após o processo de sinterização em torno de 90% de densidade relativa demonstrou a formação de uma microestrutura com pouca porosidade e com uma distribuição de grãos mais uniforme, favorecendo assim a um aumento no processo condução elétrica de portadores (elétrons e buracos) deste sistema.

3.4 Medidas Térmicas de Resistividade Elétrica e Constante Dielétrica do Sistema

BaTiO₃ + SiO₂ + Nb₂O₅

A Figura 8 apresenta os valores médios (Vuolo, 1992) medidos da resistividade elétrica em função da temperatura, para amostras sinterizadas de BaTiO₃ dopadas com 1,0 mol % de SiO₂ + 0,75 mol % de Nb₂O₅, 0,5 mol % de SiO₂ + 2,0 mol % de Nb₂O₅ e 0,5 mol % SiO₂ + 0,75 mol % Nb₂O₅, com desvio padrão de $\pm 0,1$ % em todas as medidas.

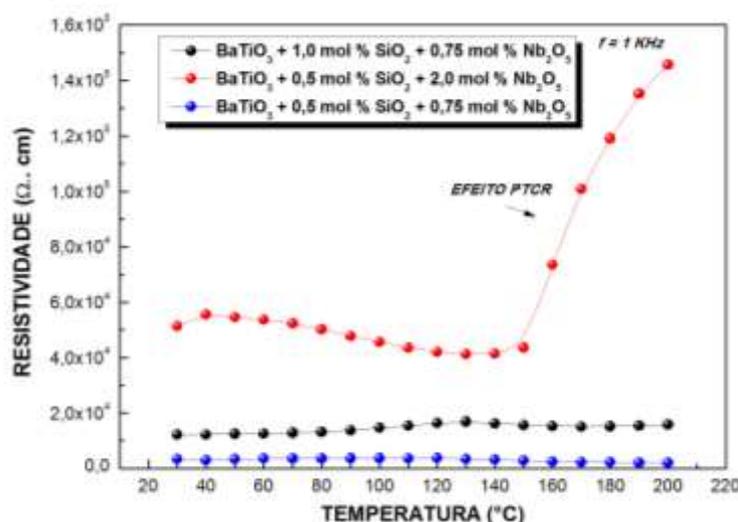


Figura 8: Variação da resistividade elétrica do BaTiO₃ em função da temperatura e teor de SiO₂ e Nb₂O₅.

O BaTiO₃ dopado com 0,5 mol % SiO₂ + 0,75 mol % Nb₂O₅ (curva em azul) apresentou a menor resistividade elétrica com baixa magnitude da ordem de 10³ (Figura 9). A redução da dopagem de óxido de nióbio, por ter inibido o crescimento dos grãos do BaTiO₃ (apresentados nos resultados de MEV), pode ter favorecido uma melhor fluidez do nióbio nos interstícios entre os grãos do titanato e desta forma, houve um aumento considerado na mobilidade de portadores do material, reduzindo assim a sua resistividade elétrica.

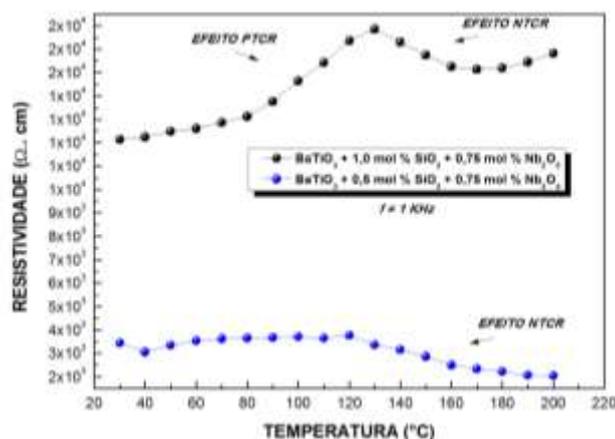


Figura 9: Variação da resistividade elétrica do BaTiO_3 em função da temperatura e teor de SiO_2 e Nb_2O_5 .

O BaTiO_3 dopado com 0,5 mol % SiO_2 + 2,0 mol % Nb_2O_5 , apresentou, a partir da temperatura 130 °C, aproximadamente, um aumento da resistividade em função da temperatura, característico do efeito PTCR, relacionado à mudança de fase estrutural tetragonal para a fase cúbica do BaTiO_3 , devido a um aumento das barreiras potenciais resistivas dependentes com a temperatura que se formam entre os contornos de grão, impedindo a mobilidade de portadores de carga de um grão para o outro grão da vizinhança (Mancini e Filho, 2007; Silva et al., 2012).

A combinação de dopantes através da redução da dopagem de sílica de 1,0 mol % para 0,5 mol % + 0,75 mol % Nb_2O_5 reduziu ainda mais o efeito PTCR do sistema, devido provavelmente à uma considerável diminuição na barreira resistiva entre grãos em razão de um maior fluxo de portadores de cargas injetados nos contornos de grão, favorecendo desta forma, o surgimento do efeito NTCR observado.

A Figura 10 apresenta os valores medidos da constante dielétrica em função da temperatura, para amostras sinterizadas de BaTiO_3 dopadas com 1,0 mol % de SiO_2 + 0,75 mol % de Nb_2O_5 , 0,5 mol % de SiO_2 + 2,0 mol % de Nb_2O_5 e 0,5 mol % de SiO_2 + 0,75 mol % Nb_2O_5 , com desvio padrão de $\pm 0,1$ % em todas as medidas.

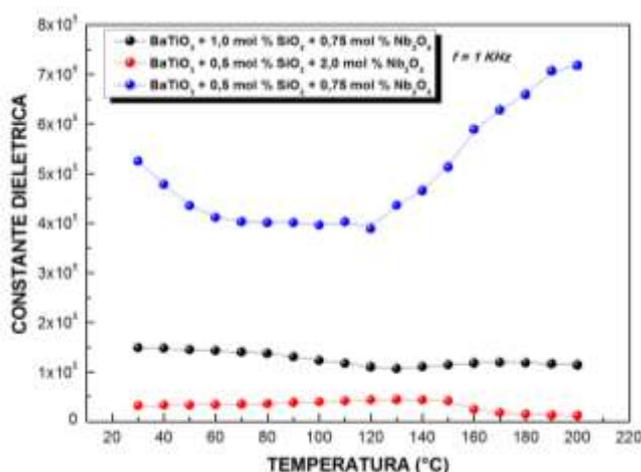


Figura 10: Variação da constante dielétrica em função da temperatura e teor de SiO_2 e Nb_2O_5 .

As amostras dopadas com 0,5 mol % SiO_2 + 0,75 mol % Nb_2O_5 (curva em azul) apresentaram a maior constante dielétrica com altíssima magnitude (colossal) da ordem de 10^5 (Figura 9).

Todas as amostras dopadas de BaTiO_3 apresentaram valores com altas magnitudes para a constante dielétrica em função da temperatura (Figuras 10 e 11) na ordem de 10^4 e 10^5 .

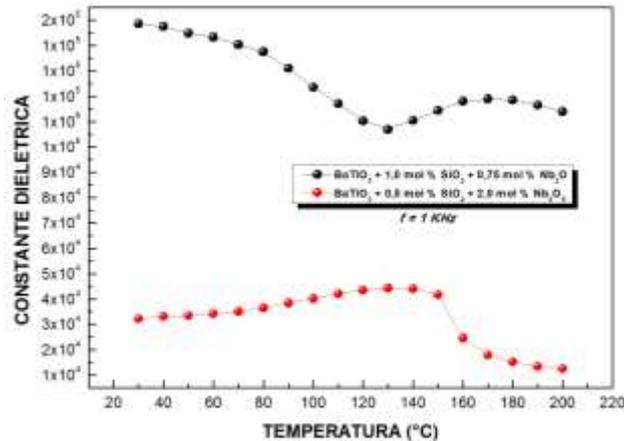


Figura 11: Variação da constante dielétrica em função da temperatura e teor de SiO_2 e Nb_2O_5 .

O aumento colossal na magnitude da constante dielétrica do BaTiO_3 pode ser justificado pelos mecanismos de compensação eletrônica e iônica promovidos pela alta concentração de Nb nos grãos, resultando em reações químicas de dopagem extrínseca, do tipo doadora, produzindo desta forma, grãos semicondutores (Cao et al., 2016; Dong et al., 2017)

O aumento e diminuição de valores da constante dielétrica com o aumento da temperatura, observados em todos os sistemas medidos, é explicado pelo deslocamento relativo de íons de titânio (Ti) nas estruturas octaédricas de oxigênio e titânio (Cao et al., 2016).

A distribuição uniforme de íons de Nb^{5+} nos estados doadores do BaTiO_3 pode produzir um campo elétrico que aumenta o deslocamento de Ti^{4+} , influenciando assim no aumento na constante dielétrica do sistema (Cao et al., 2016; Dong et al., 2017).

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- 1- Os óxidos de silício e bismuto podem reduzir a resistividade elétrica e aumentar drasticamente a constante dielétrica do titanato de bário.
- 2- A concentração de 0,5 mol% de óxido de silício + 0,75 mol% de óxido de nióbio apresentou baixa resistividade elétrica da ordem de 10^3 , com características de um semicondutor, assim como uma constante dielétrica colossal da ordem de 10^5 .
- 3- O SiO_2 não alterou significativamente os comportamentos elétrico e dielétrico do titanato de bário mas contribuiu enormemente no processo de densificação das amostras durante a sinterização.

- 4- O Nb_2O_5 pode atuar na microestrutura do BaTiO_3 promovendo a inibição no crescimento de grãos do titanato de bário, e conseqüentemente, o aumento ainda maior da constante dielétrica do material, o que é de grande interesse, por exemplo, para a indústria de dispositivos eletrônicos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem:

À Capes, CNPq e IFMA, pelo suporte financeiro da pesquisa.

À UFMA e IFMA, pela disponibilização dos equipamentos necessários para a realização das atividades experimentais deste trabalho.

Aos grupos de pesquisa PPGEM, LABNES e LIAF do IFMA, pelo apoio na realização da pesquisa.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Shakarchi, K. (2010). Dielectric properties of a BaTiO_3 ceramic prepared by using the freeze drying method. *Journal of the Korean Physical Society*, 57 (2), 25-250.
- Arlt, G., Hennings, D. & With, G. de (1985). Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 58 (1), 619-625.
- Asimalopoulos, A., Psarras, C. & Zoumpoulakis, L. (2014). Barium titanate/polyester resin nanocomposites: development, structure-properties relationship and energy storage capability. *Express Polymer Letters*, 8(9), 692-707.
- Callister, J. (2010). *Materials science and engineering, an introduction (8ª ed.)*. Rio de Janeiro: LTC.
- Cao, Q., Xu, F., Ismail, M. & Huang, L. (2016). Colossal dielectric constant of NaNbO_3 doped BaTiO_3 ceramics. *Materials Science-Poland*, 34(2), 322-329.
- Cheng, F. (1989). Effect of sintering aids on the electrical properties of positive temperature coefficient of resistivity BaTiO_3 ceramics. *Journal of Applied Physics*, 66(1), 382-387.
- Cho, H. (2006). Theoretical aspects of PTC thermistors. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 43 (11), 673-679.
- Dong, H., Ying, W., Ji-Yuan, M., Zhi-Fu, Liu. & Yong-Xiang, Li. (2017). Colossal Permittivity and Dielectric Relaxations of (Nb, Al) Co-doped BaTiO_3 Ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 32(1), 219-224.
- Ertuğ B. (2012). The fabrication of porous barium titanate ceramics via pore-forming agents (PFAs) for thermistor and sensor applications. *Powder Metallurgy*, 4(1), 73-98.
- Ertuğ, B. (2013). The overview of the electrical properties of barium titanate. *American Journal of Engineering Research*, 2 (8), 1-7.

- Filho, M., Pinto, B. de M., Oliveira, P. de & Araujo, S. (2002). Influência das temperaturas de síntese e de queima na sinterização de cerâmicas de titanato de bário obtido por via hidrotérmica (8ª ed.). Minas Gerais: Revista Escola de Mina.
- Fukuda, K., Hikichi, K., Sekine, T., Takeda, Y., Minamiki, T., Kumaki, D. & Tokito, S. (2013). Strain sensitivity and durability in p-type. *Scientific Reports*, 3(1), 1-6.
- Gheno, S., H. L. Hasegawa, H. & Paulin Filho, P. (2007). Direct probing of semiconductor barium titanate via electrostatic force microscopy. *Cerâmica*, 53(1), 200-204.
- Hsiang, I, His, S., Huang, C. & Fu, L. (2008). Sintering behavior and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics with glass addition for internal capacitor of LTCC. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1), 307-310.
- Hu, J., Zhang, Z., Preis, W., Sitte, W. & Dehm, G. (2011). Electrical properties and structure of grain boundaries in n-conducting BaTiO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1), 763-771.
- Kingery, D., Bowen, K. & Uhlman, R. (1975). *Introduction to ceramics* (2ª ed.). U.S.A: John Wiley & Sons.
- Kuwabara, M. & Matsuda, H. (1997). Shift of the Curie point of barium titanate ceramics with sintering temperature. *Journal American Chemical Society*, 80 (10), 590-596.
- Lee, Y., Lu, W., Wang, S. & Lin, C. (2009). Effect of SiO₂ addition on the dielectric properties and microstructure of BaTiO₃-based ceramics in reducing sintering. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16(1), 124-127.
- Li, L., Yu, J., Zhang, N. & Ye, J. (2015). Synthesis and characterization of X8R BaTiO₃-based dielectric ceramics by doping with NiNb₂O₆ nanopowders. *J Mater Sci: Mater Electron*, 26(1), 9522-9528.
- Liu, Q., Liu, J., Lu, D., Li, T. & Zheng, W. Dense Sm and Mn Co-Doped BaTiO₃ Ceramics with High Permittivity (2019). *Materials*, 12(1), 1-13.
- López-Joárez, R., González, F. & Villafuerte-Castrejón, E. (2011). Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. *Ferroelectrics - Material Aspects*, 5(1), 305-330.
- Lu, X., Zhang, L., Talebinezhad, H., Tong, Y. & Cheng, Z. (2018). Effects of CuO additive on the dielectric property and energy-storage performance of BaTiO₃-SiO₂ ceramic-glass composite. *Ceramics International*, 44(1), 16977-16983.
- Luoa, B., Wang, X., Tian, E., Song, H., Zhao, Q., Caia, Z., Feng, W., Lia, L. (2018). Giant permittivity and low dielectric loss of Fe doped BaTiO₃ ceramics: Experimental and first-principles calculations. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(1), 1562-1568.
- Mahbub, R., Fakhrul, T. & Islam, F. (2013). Enhanced dielectric properties of tantalum oxide doped barium titanate based ceramic materials. *Procedia Engineering*, 56(1), 760-765.
- Mancini, W. & Filho, P. (2007). Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO₃ dopadas com lantânio. *Cerâmica*, 53(1), 174-152.
- Marcomini F. & Souza, F. de (2011). Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. *Chemical and Metallographic Characterization of Stainless Steel in Implants Removed from Patients*,

- 57(1), 100-105.
- Mccooy, A., Lee, E. & Grimes, W. (1998). Analysis of planar defects in Nb₂O₅- and Bi₂O₃- doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*, 33(1), 759-771.
- NBR 10004 (2004): Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro (1ª ed.):ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- Paula, L., Alves, C., Alves, S., Ribeiro, A., Madurro, B. & Madurro, M. (2014). Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. *Química Nova*, 37 (4), 736-739.
- Paunovic, V., Živkovic, L., Vracar, L., Mitic, V. & Miljkovic, M. (2004). The effects of additive on microstructure and electrical properties of BaTiO₃ ceramics. *Serbian Journal of Electrical Engineering*, 1 (3), 89-98.
- Peçanha Júnior, L. (2014). Sinterização de Compósitos Tib2-Aln via Plasma Pulsado Aplicado A Ferramenta de Corte. 175 f. Tese de Doutorado. Engenharia e Ciências dos Materiais, UFF Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro.
- Pu, Y., Chen, W., Chen, S. & Langhammer, T. (2005). Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. *Cerâmica*, v. 51, p. 214-218.
- Sales, F. (1997). Estudo das propriedades elétricas em compostos de BaTiO₃. 149 f. Dissertação de Mestrado. Física da Matéria Condensada – UFRN, Natal-RN.
- Sales, F., Acchar, W. & Costa, A. (2011). Propriedades elétricas de BaTiO₃ dopado com SiO₂ e Bi₂O₃. *Holos*, (1), 127-136.
- Silva, S., Santos, H. & Silva, S. (2012). Sinterização a laser e caracterização do comportamento PTCR de cerâmicas de BaTiO₃: La. *Scientia Plena*, 8 (3), 1-7.
- Slotwinski, A., Garboczi, J. & Hebenstreit M. (2014). Porosity measurements and analysis for metal additive manufacturing process control. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 119(1), 494-528.
- Soares, T., Ferraro, G. & Santos, C. (1993). *Aulas de Física (1ª ed.)*. São Paulo: Atual Editora.
- Valdez-Nava, Z., Guillemet-Fritsch, S., Tenailleau, C., Lebey, T., Durand, B. & Chane-Ching, J. (2009). Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering. *Journal of Electroceramics*, 22(1), 238-244.
- Vuolo, J. (1992). *Fundamentos da teoria de erros. (1a Ed)*. , São Paulo: Ed. Edgard Blücher.
- Wang, F., Hsu, F., Hung, W. & Liu, X. (2015). Effect of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ dopants on the stable dielectric properties of BaTiO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based materials. *Applied Sciences*, 5(1), 221-234.
- Wu, S., Wei, X., Wang, X., Yang, H. & Gao, S. (2010). Effect of Bi₂O₃ additive on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics sintered at lower temperature. *Journal Materials Science Technologic*, 26 (5), 472-476.
- Yadav, K. & Gautam, R. (2014). A review on crystallisation behaviour of perovskite glass ceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 113 (4), 193-207.
- Yan, Y., Liu, L., Ning, C., Yang, Y., Xia, C., Zou, Y., Liu, S., Wang, X., Liu, K., Liu, X. & Liu, G. (2016). Improved electrical properties of SiO₂-added BaTiO₃ ceramics by microwave sintering.

Materials Letters. 165(1) , 135–138.

Yan, Y., Ning, C., Jin, Z., Qin, H., Luo, W. & Liu, G. (2015). The dielectric properties and microstructure of BaTiO₃ ceramics with ZnOeNb₂O₅ composite addition. Journal of Alloys and Compounds, 646(1), 748-752.

Yang, Y., Liu, K., Liu, X., Liu, G., JieXi, C., He, Z. & Yan., Y. (2016). Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped BaTiO₃ ceramics prepared by microwave sintering. Ceramics International. 42(1), 7877–7882.