

Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com coeficiente de temperatura negativo

(High temperature electrical behavior of alpha-Fe₂O₃ ceramic thermistor with negative temperature coefficient)

S. Lanfredi¹, R. L. Grosso¹, A. C. Antunes², S. R. M. Antunes², M. A. L. Nobre¹

¹Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista - UNESP, R. Roberto Simonsen 305, C.P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

²Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Ponta Grossa, PR 84030-900
silvania@fct.unesp.br

Resumo

O comportamento elétrico da cerâmica densa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizada pelo método Pechini, foi investigado por espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. As medidas foram realizadas entre 298 K e 623 K ao ar. A evolução da resistividade do grão com a temperatura mostra um comportamento característico de termistor com coeficiente de temperatura negativo. A condutividade do grão em função da temperatura obedece a lei de Arrhenius com energia de ativação aparente 0,66 eV. A permissividade dielétrica em função da frequência mostra uma dispersão em frequências menores que 10 kHz, a qual aumenta com o aumento da temperatura. De forma similar, o parâmetro tangente de perdas ($\tan \delta$) exibe uma forte dispersão a baixa frequência e alta temperatura, em torno de 573 K. Uma diminuição na magnitude das perdas ocorre na região de altas frequências, acima de 10^4 Hz. Um mecanismo de condução do tipo *hopping* é discutido.

Palavras-chave: termistor, cerâmica NTC, espectroscopia de impedância, propriedades elétricas, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Abstract

The electrical behavior of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dense ceramic, synthesized by Pechini method, was investigated by impedance spectroscopy in the frequency range from 5 Hz to 13 MHz. Electrical measurements were carried out from 298 K to 623 K in air. The evolution of the resistivity as a function of temperature shows a thermistor behavior with negative temperature coefficient. The grain conductivity as a function of temperature follows the Arrhenius law exhibiting an apparent activation energy for the electrical conduction process equal to 0.66 eV. The dielectric permittivity as a function of frequency and temperature shows a dispersion phenomenon at frequencies lower than 10 kHz, which increase with temperature increasing. The tangent loss $\tan \delta$ shows a strong dispersion at low frequency and high temperature, around 573 K. A decrease of the loss magnitude occurs at frequencies $> 10^4$ Hz. A conduction mechanism of the hopping type is discussed.

Keywords: thermistor, NTC ceramic, impedance spectroscopy, electrical properties, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

INTRODUÇÃO

O óxido de ferro apresenta diversas aplicações tecnológicas, em uma série de áreas, tais como: tratamento de água e efluentes, resinas de troca iônica, agente anti-corrosivos, pigmentos, dispositivos magnéticos, sensores de umidade e catalisadores. Dentre as diversas estruturas e estequiometrias do óxido de ferro, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a forma do óxido de ferro de maior interesse comercial devido a sua estabilidade térmica, à não toxicidade e a boa resistência à corrosão. À temperatura ambiente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um material antiferromagnético de estrutura hexagonal compacta, sendo sua temperatura de Curie em torno de 956 K [1-6]. No intervalo de temperatura entre 263 e 956 K, a estrutura do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ consiste de camadas hexagonais compactas [4, 5] de átomos de oxigênio, empilhadas

perpendicularmente ao eixo cristalográfico z. Cátions Fe^{3+} ocupam dois terços dos interstícios octaédrais. Uma das faces do octaedro FeO_6 apresenta uma pequena distorção, gerando um deslocamento regular de íons Fe^{3+} [6]. Assim, a formação de uma camada de íons Fe^{3+} entre as camadas de átomos de oxigênio é viabilizada. A distorção das faces octaédrais e a ausência de ligações secundárias, do tipo ponte de hidrogênio, promovem uma estrutura compacta com densidade em torno de $5,26 \text{ g/cm}^3$ [6].

Algumas das propriedades elétricas da hematita têm sido descritas em alguns estudos teóricos e experimentais [1-5]. Dois modelos de condução eletrônica têm sido reportados para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2]: o modelo de elétron localizado e o de transporte via bandas [1]. No modelo de condução eletrônica localizada, a condução elétrica baseia-se em níveis eletrônicos espacialmente localizados,

associados ao Fe(3d), no qual o elétron é transferido de um íon de ferro para outro. Neste caso, o elétron move-se através dos cátions ferro de valência II/III (condutividade do tipo-n) [1]. A altas temperaturas o α -Fe₂O₃ apresenta uma transição no mecanismo de condução do tipo-n para o tipo-p [3]. Essa transição é atribuída a diferentes mobilidades de elétrons e buracos eletrônicos, onde elétrons apresentam maior mobilidade abaixo de 1073 K e os buracos acima desta temperatura. A existência de um mecanismo de condução do tipo *hopping* tem sido discutida [1, 5].

As propriedades elétricas da hematita têm sido estudadas por meio de experimento dc [7]. De acordo com tais medidas, o α -Fe₂O₃ exibe um comportamento termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTC) [8]. Este comportamento tem sido reportado em diversos materiais óxidos com distintas estruturas cristalinas como cúbicas tipo espinélio de metais de transição [9], monoclinicas tipo bismita [10], cúbicas tipo espinélio de zinco antimônio [11], cúbica tipo pirocloro de antimoniato de zinco bismuto [12] e cúbica de corpo centrado tipo silenita [13]. Recentemente, propriedades termistoras têm sido reportadas para contorno de grão de espinélios tipo antimoniato de zinco [14]. Termistores comerciais com resistência exibindo coeficiente de temperatura negativo, com operação até 300 °C, compõem uma classe de óxidos semicondutores que apresentam uma diminuição na resistividade elétrica com o aumento da temperatura [9]. Tais componentes são dispositivos relevantes para o monitoramento e controle de temperatura em diversos equipamentos e processos, uma vez que comparados com termopares ou termômetros convencionais, são muito mais precisos. Além disso são amplamente utilizados em elementos de proteção de motores e circuitos elétricos, em interruptores térmicos para a proteção de sistemas, em acionadores de mecanismos e sensores de temperatura. Dentre os materiais cerâmicos empregados destacam-se os termistores do tipo NTC, com fórmula geral Co_xFe_{2-x}O₄ de estrutura tipo espinélio. A adição de íons Co²⁺ ao α -Fe₂O₃ promove uma diminuição acentuada da resistividade com o aumento da temperatura (comportamento NTC). A concentração de cátions com estado de oxidação “2” mostra forte influência nas propriedades elétricas. Assim, a etapa de preparação é importante no desenvolvimento das propriedades destes materiais. A obtenção de óxidos a partir dos métodos convencionais requer elevadas temperaturas de calcinação para que a reação de estado sólido seja eficiente. Nesse processo é necessário uma mistura homogênea dos óxidos e um controle da granulometria dos pós de partida, caso contrário, a formação de fases secundárias, ocasionadas por uma reação incompleta dos óxidos, é inevitável. Dentre os métodos alternativos de preparação do pó, o método dos precursores poliméricos, conhecido como Pechini [15], pode ser aplicado com sucesso, pois permite a obtenção do óxido desejado com controle estequiométrico e baixas temperaturas de calcinação, quando comparadas com as temperaturas utilizadas pelo método convencional.

De forma geral, as propriedades dos materiais são influenciadas pelo tamanho de grão, grau de cristalinidade,

defeitos estruturais e adição de dopantes. Desse modo, a técnica de medida elétrica baseada em corrente, dc, é inadequada para análise das propriedades elétricas de materiais cerâmicos, pois não permite separar as contribuições elétrica e dielétrica do grão do material dos diferentes defeitos microestruturais presentes, como contorno de grão, poros, fissuras e segunda fase, e das interfaces entre o material e os eletrodos. Para tanto, a técnica de espectroscopia de impedância tem sido aplicada como um dos instrumentos mais versáteis e sensíveis no estudo das propriedades específicas dos materiais como: propriedades elétricas, dielétricas, caracterização de defeitos e transições de fases [16-18].

Neste trabalho foram investigadas, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância, as propriedades elétricas e dielétricas da cerâmica α -Fe₂O₃ monofásica preparada pelo método dos precursores poliméricos. Os parâmetros resistência, capacitância de grão e contorno de grão foram calculados por ajuste dos dados experimentais. A evolução da resistividade com a temperatura, bem como os parâmetros α e β foram determinados para caracterizar o tipo de cerâmica termistora. Os parâmetros permissividade, tangente das perdas foram utilizados para identificar o tipo de mecanismo de condução.

MATERIAIS E MÉTODOS

O α -Fe₂O₃ foi sintetizado pelo do método dos precursores poliméricos (Pechini) [15]. Foram utilizados como reagentes de partida: nitrato de ferro III [Fe(NO₃)₃], etilenoglicol [HOCH₂CH₂OH] e ácido cítrico [C₆H₈O₇.H₂O]. O ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol sob agitação e aquecimento (363 K). Após completa dissolução dos componentes, a temperatura foi elevada para 423 K, sendo mantida até completa eliminação da água. Formou-se assim uma resina polimérica (poliéster). Esta resina foi lentamente aquecida em forno tipo mufla até 623 K, permanecendo nesta temperatura por uma hora. O material resultante constituiu-se no precursor da fase cristalina. Após a calcinação do pó precursor a 1023 K obteve-se a fase hematita (α -Fe₂O₃). A formação dessa fase foi confirmada por difração de raios X, onde identificou-se a presença de uma única fase, associada a α -Fe₂O₃ de estrutura trigonal e grupo espacial R-3cH, de acordo com o arquivo ICSD # 64599. O pó foi desaglomerado em moinho de bolas com jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene), com capacidade para 250 mL, contendo bolas de zircônia estabilizada com ítria. A quantidade de bolas de zircônia contidas no jarro correspondeu a 1/3 do volume. A moagem do pó foi feita em meio de álcool isopropílico P.A. na proporção de 1:2 massa/álcool, durante 18 h. Após moagem, o pó foi seco em estufa por 12 h a 373 K, desaglomerado, passado em peneira de malha 300 mesh e prensado uniaxialmente em forma de pastilhas. As pastilhas cerâmicas a verde foram sinterizadas a 1273 K por 2 h ao ar. Cerâmicas densas com densidade em torno de 96,0% da densidade teórica (5,26 g/cm³) foram obtidas. Este valor está de acordo com o obtido para o α -Fe₂O₃ sinterizado em

atmosfera de nitrogênio [19]. A composição das amostras sinterizadas foi analisada por espectrometria de energia dispersiva de raios X, obtendo a percentagem em mol de óxido de ferro igual a 98,4%.

Em materiais policristalinos a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranular (grãos) e intergranular (contornos de grão). *A priori*, medidas realizadas em corrente contínua fornecem o valor da condutividade total [8], não permitindo separar as contribuições dos grãos e dos contornos de grão para a condutividade. Ainda, eventuais fenômenos de polarização associados aos eletrodos não podem ser monitorados por medidas dc. A pouca flexibilidade de medidas dc são superadas por meio de medidas de impedância com sua representação no plano complexo. Em geral, a modelagem dos dados de impedância é feita por meio de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. As componentes real e imaginária são representadas no diagrama de impedância ou de Nyquist, que consiste na representação do oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real, para cada frequência medida. A técnica de espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ de frequência variável fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_{\max} \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância $Z^*(\omega)$ pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j\text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{A})$$

onde $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância Z^* e j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$. Assim temos:

$$\text{Re}(Z^*) = Z'(\omega) = |Z^*| \cos \varphi \quad (\text{B})$$

$$-\text{Im}(Z^*) = Z''(\omega) = |Z^*| \sin \varphi \quad (\text{C})$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{D})$$

onde $|Z^*|$ representa o módulo de $Z^*(\omega)$.

Os dados de impedância podem ser derivados para permissividade complexa $\epsilon^*(\omega)$ através da seguinte equação:

$$\epsilon^*(\omega) = 1/(j\omega C_0 Z^*) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{E})$$

onde $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ são, respectivamente, as parte real e imaginária da permissividade.

Os valores de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ podem ser extraídos por meio dos dados de impedância, de acordo com as seguintes relações:

$$\epsilon' = \text{Im}(Z^*)/|Z^*|^2(\omega\epsilon_0 l/A) \quad (\text{F})$$

$$\epsilon'' = \text{Re}(Z^*)/|Z^*|^2(\omega\epsilon_0 l/A) \quad (\text{G})$$

onde l/A é o fator geométrico da célula de medida.

A caracterização elétrica da cerâmica de hematita foi feita por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV, em um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. A amostra foi colocada em um porta-amostras com a configuração de dois eletrodos. A deposição dos eletrodos em faces opostas das pastilhas foi feita com a aplicação de tinta prata. O solvente foi evaporado por 12 h à temperatura ambiente. A temperatura de cura das amostras foi de 473 K durante 30 min. As medidas foram feitas desde a temperatura ambiente até 623 K, com um intervalo de 25 K. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min. Para cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 2 h. O ajuste dos diagramas de impedância foi feito com o programa EQUIVCRT [20].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1a mostra o diagrama de impedância do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtido a 373 K, com seu ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste. Um excelente ajuste foi obtido entre dados experimentais e o ajuste teórico, considerando-se dois circuitos RC (Resistência-Capacitância) em série, ver circuito representado na Fig. 1a. O primeiro semicírculo, posicionado na região de alta frequência (> 1 kHz), representa a contribuição do grão e o segundo semicírculo, a baixas frequências (< 1 kHz), representa a contribuição do contorno de grão. Ambos os semicírculos mostram algum grau de descentralização, com pequeno ângulo de depressão, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento, identificado em todos os diagramas de impedância, obedece ao formalismo de Cole-Cole [21]. Neste formalismo, um semicírculo descentralizado tem sido interpretado como sendo devido a um fenômeno de relaxação envolvendo uma distribuição de tempos de relaxação, ao redor de um valor mais frequente [22]. Espera-se que quanto maior a amplitude da distribuição de tempos de relaxação, maior seja o grau de rebaixamento dos semicírculos. Em geral, quanto menores as temperaturas de medida, maiores são os efeitos sobre o grau de rebaixamento. Para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ investigado nesse trabalho, os fenômenos de rebaixamento e superposição das contribuições do grão e contorno de grão foram observados a maiores temperaturas, como mostrado na Fig. 1 (b). A Fig. 1b mostra dois diagramas de impedância do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidos a 548 K e 573 K. Os diagramas apresentam um único semicírculo descentralizado. O semicírculo observado compõe-se das contribuições de grão e contorno de grão. O grau de separação ou definição das contribuições de grão e contorno de grão, sobre o diagrama de impedância, está relacionado com a frequência de relaxação ou valor mais frequente para frequência de relaxação f , definida como: $f = 1/(2\pi RC)$. A partir do ajuste teórico dos diagramas de impedância foi possível separar as contribuições do grão e contorno de grão, como mostrado na Fig. 1c. Para tanto os

parâmetros, resistência do grão (R_g) e capacitância do grão (C_g), bem como resistência do contorno de grão (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}), foram calculados. Em geral, semicírculos associados ao grão e contorno de grão começam a se definir, quando suas frequências de relaxação diferem de duas ordens de grandezas. Na Fig. 1a a frequência de relaxação do grão é igual a 13 kHz e a frequência de relaxação do contorno de grão é em torno de 448 vezes menor. Assim, para o material investigado, as contribuições de grão e contorno de grão começam a ser identificadas, de forma visual sobre o diagrama de impedância,

abaixo de 523 K. A formação do semicírculo ocorre com a introdução da capacitância na representação da propriedade elétrica. Assim, a baixas temperaturas observa-se uma forte contribuição do contorno de grão, o que está associado a um grande valor de capacitância. De acordo com a Fig. 1c o diagrama de impedância exibe uma terceira parte da curva considerada como não contribuinte para a resposta elétrica modelada. Observa-se nos diagramas de impedância uma contribuição abaixo de 1 kHz, representada por um conjunto de pontos experimentais posicionados em seqüência quase que paralelos ao eixo das abscissas. Neste caso, tais pontos

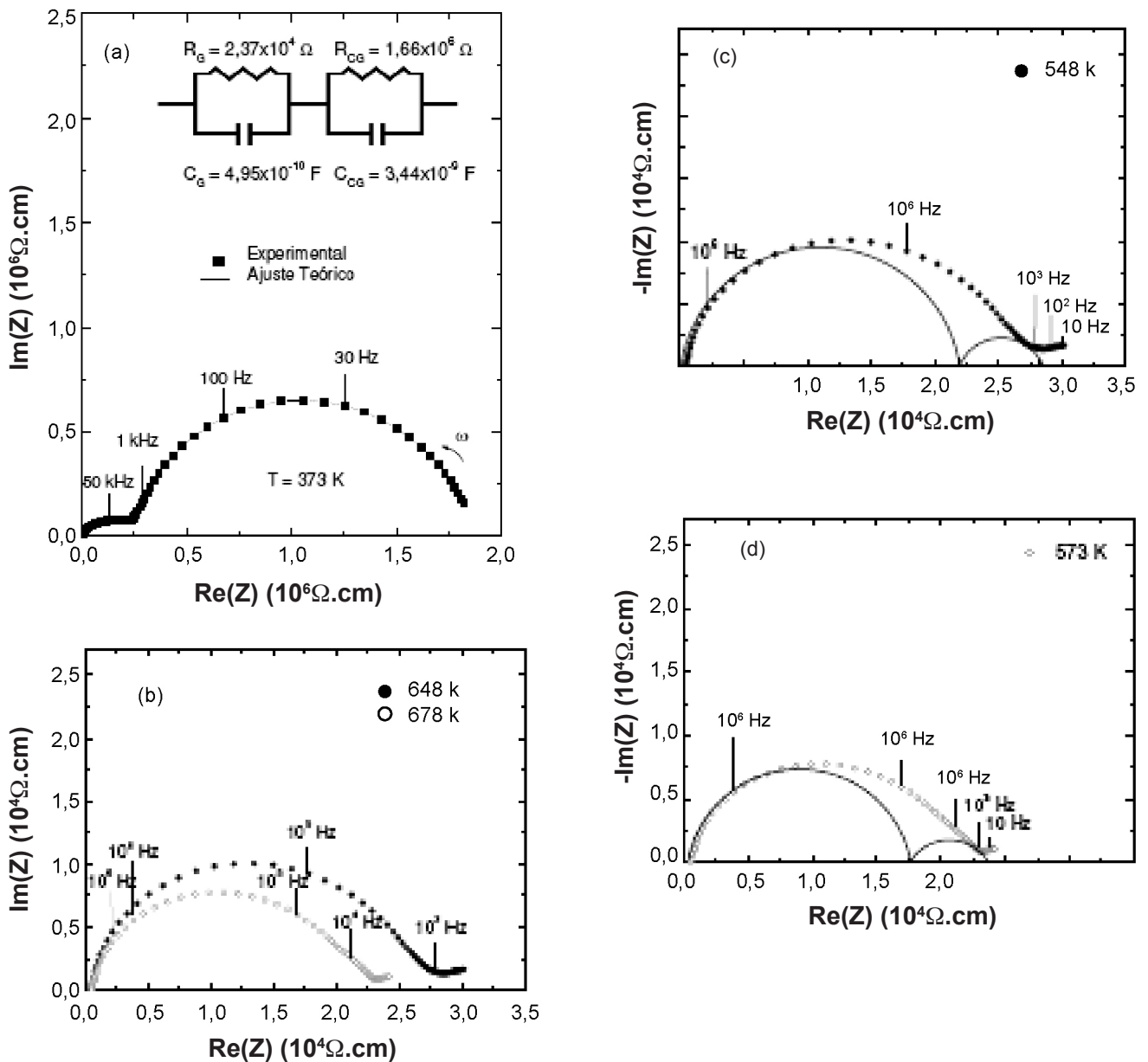


Figura 1: (a) Diagrama de impedância dos dados experimentais e teóricos do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com o correspondente circuito elétrico equivalente obtido a 373 K, (b) diagrama de impedância do do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtido a 548 K e 573 K, (c) Ajuste teórico dos diagramas de impedância obtidos a 548 K e 573 K.

[Figure 1: (a) Impedance data measured at 373 K and theoretical adjust of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electroceramic with the correspondent equivalent electric circuit used to fitting experimental impedance curve, (b) impedance diagram of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained at 548 K and 573 K, (c) theoretical adjust of the impedance diagrams obtained at 548 K and 573 K.]

em um diagrama de impedância representam uma resistência [23]. Este fenômeno é denominado de uma cauda (“tail” em inglês) e tem sido interpretado como uma resistência adicional à resposta da cerâmica. A ausência de contribuição capacitiva, no termo discriminado como cauda e sua baixa magnitude, implica que o mesmo pode ser desprezado na modelagem da resposta. Como exemplo, a 573 K, a contribuição da cauda na modelagem do comportamento pode ser desprezada para efeitos de modelagem, uma vez que sua magnitude ($4,72 \times 10^3 \Omega$) é muito inferior à resistência total determinada pela soma das resistências de grão e contorno de grão ($2,36 \times 10^5 \Omega$), o que corresponde a 2% da resistência total. Este comportamento tem sido identificado em outros materiais, onde a cauda foi associada a um componente regular do contorno de grão [24] devido a eventual distribuição de características de contorno de grão como estado de oxidação, orientação de grão, tensão da rede, etc.. Não foi observado nos diagramas de impedância fenômeno relacionado à contribuição do eletrodo, caracterizado por meio de retas representando difusão de espécies iônicas na região de baixas frequências [25].

A Tabela I mostra os valores de capacitância do grão, do contorno de grão e a relação entre a capacitância do contorno de grão e a capacitância do grão.

A Fig. 2a mostra o logaritmo da parte real da permissividade, ϵ' , em função da frequência em diversas temperaturas de medida. A permissividade dielétrica deveria decrescer de uma forma monotônica com a frequência de medida, uma vez que a troca eletrônica entre $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (mecanismo de condução do tipo *hopping*) não pode acompanhar a frequência do campo alternado, além de uma certa frequência crítica. Assim, para altas frequência os dipolos não podem seguir o campo, conseqüentemente observa-se um baixo valor de ϵ' . Em geral, a permissividade dielétrica de um dado material é devido a polarizações dipolar, eletrônica, iônica, e interfacial. As polarizações dipolar e interfacial contribuem significativamente para a permissividade dielétrica a baixas frequências. Os altos valores de ϵ' para

baixas frequências sugere a presença de alguns tipos de polarização como a interfacial e a dipolar. Todas as curvas exibem um complexo fenômeno de dispersão oriundos de um processo heterogêneo de polarização, o qual pode ser associado à soma das polarizações correlacionadas ao grão e contorno de grão. Exceto a curva para 298 K, todas as demais curvas exibem em maior ou menor grau uma mesma característica, ou seja, duas regiões com distintas taxas de diminuição da permissividade em função da frequência. Estas regiões são separadas por uma terceira região, onde a permissividade diminui em uma taxa muito menor que as outras duas regiões, mostrando como principal característica uma baixa dependência com a frequência. A região a mais baixa frequência é dominada pelo fenômeno de contorno de grão. Como um todo, este comportamento é característico de um fenômeno de polarização do tipo Maxwell-Wagner. O fenômeno pode ocorrer entre regiões de um mesmo material exibindo diferentes condutividades como grão e contorno de grão [25] ou entre fases distintas [26]. De fato, a condutividade do contorno de grão é esperada ser inferior ao do grão. Assim, portadores são armadilhados junto à região do contorno de grão, tal processo é acompanhado de um rearranjo de cargas denominadas de espaciais. Esse comportamento é típico em materiais semicondutores, o qual em sistemas à base de ferro é associado a um mecanismo de condução do tipo *hopping* [27]. A Fig. 2b mostra o logaritmo da parte real da permissividade ϵ' em função da temperatura em diversas frequências entre 100 Hz e 100 KHz. A magnitude da permissividade é sempre maior para frequências menores. A 548 K a permissividade varia de 39000 a 100 Hz para 240 a 100 kHz. Entre 100Hz e 10kHz, a permissividade aumenta com a temperatura alcançando um máximo em 548 K. Este máximo torna-se difuso para as frequências de 50 KHz e 100 KHz, deslocando-se para uma temperatura menor, 523 K. O desenvolvimento de máximos em ϵ' indica a presença de processos de polarização. A presença de um pico de polarização na curva de permissividade, em torno de 548 K, não pode ser relacionada a um fenômeno de polarização de rede, resultante das mudanças de orientação dos dipolos [28], uma vez que tal fenômeno ocorre a frequências maiores que 1 kHz, tipicamente. Porém, o comportamento observado na curva da permissividade ϵ' em função da frequência sugere a presença de fenômenos de polarização do tipo carga espacial [28]. Neste caso, menores frequências de medida devem levar a maiores valores de permissividade. Isto é compatível com o fenômeno de polarização do tipo Maxwell-Wagner, de acordo com a discussão da Fig. 2a. O comportamento da curva de permissividade, em torno de 548 K, na região de mais baixas frequências ($f \leq 133$ Hz) é mostrado na Fig. 2 c. Para frequências menores que 100 Hz também pode ser observado um pico na curva da permissividade entre 450 K e 573 K, o que sugere um intenso fenômeno de polarização nessa região. De acordo com a discussão da Fig. 1 a, a frequência de relaxação do contorno de grão ocorre em torno de 29 Hz a 373 K. Neste caso, a região do contorno de grão deve contribuir de forma ativa para o fenômeno identificado,

Tabela I - Valores de capacitância do grão (C_G) e contorno de grão (C_{CG}) e a relação entre a capacitância do contorno de grão e do grão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a várias temperaturas.

[Table I - Grain (C_G) and grain boundary (C_{CG}) capacitance values and ratio between grain boundary and grain capacitance of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, at several temperatures.]

T (K)	C_G (F)	C_{CG} (F)	C_{CG}/C_G
323	$3,29 \times 10^{-10}$	$3,05 \times 10^{-9}$	9,27
348	$4,04 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-9}$	8,22
373	$4,95 \times 10^{-10}$	$3,44 \times 10^{-9}$	6,95
423	$6,74 \times 10^{-10}$	$3,71 \times 10^{-9}$	5,50
473	$2,76 \times 10^{-9}$	$5,80 \times 10^{-9}$	2,10
548	$6,82 \times 10^{-9}$	$6,57 \times 10^{-9}$	0,96
573	$9,20 \times 10^{-9}$	$8,69 \times 10^{-9}$	0,94

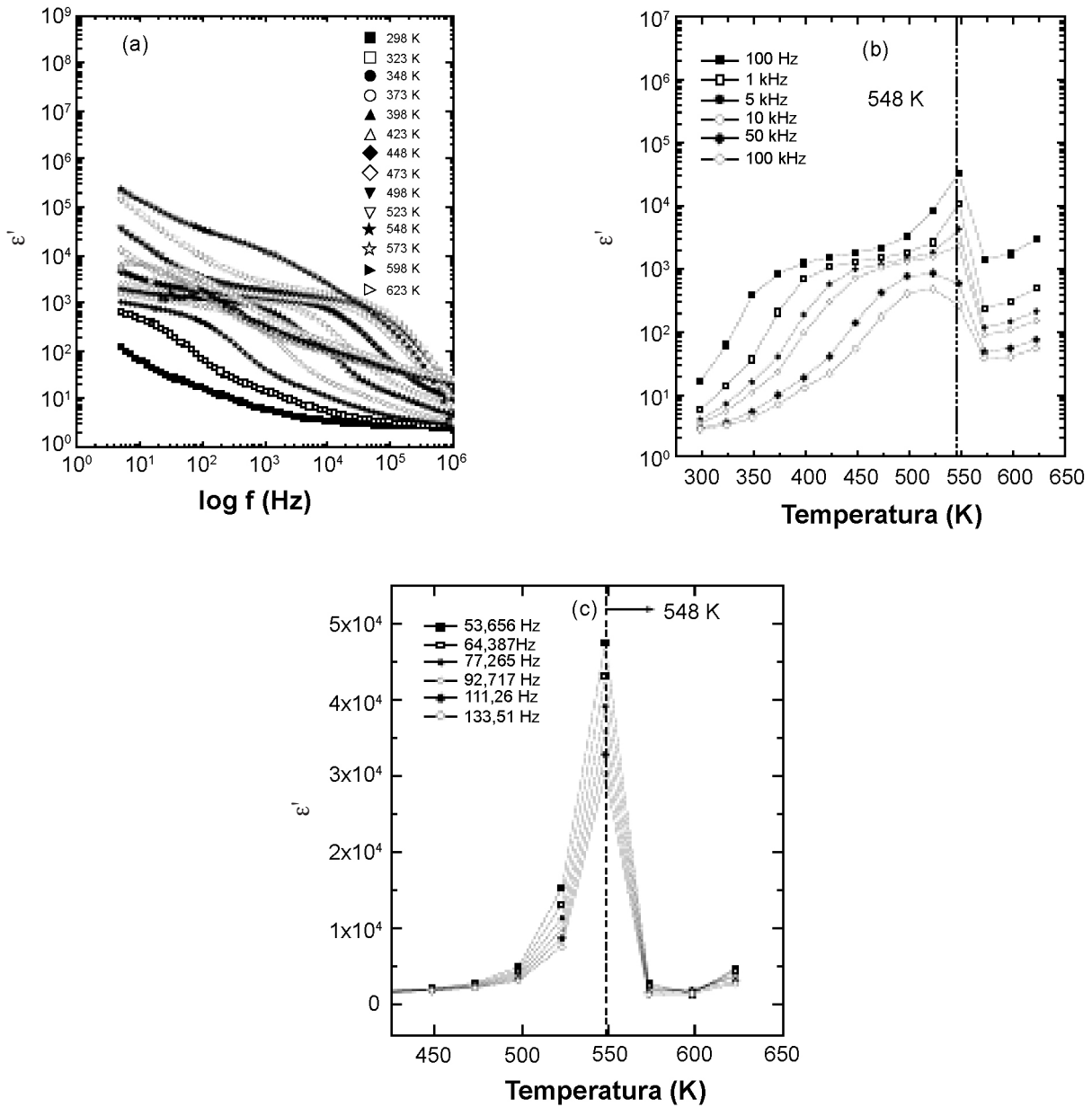


Figura 2: Parte real da permissividade: (a) em função da frequência a várias temperaturas, (b) em função da temperatura a várias frequências, (c) em função da temperatura na região de baixas frequências.

[Figure 2: Real part of the complex permittivity: (a) as a function of frequency at several temperatures, (b) as a function of temperature at several frequencies, (c) as a function of temperature at low frequencies.]

como pode ser observado nos diagramas de impedância mostrados na Fig. 1b.

A Fig. 3 mostra a tangente das perdas, $\text{tg } \delta(\omega)$, que pode ser representada em termos de ϵ' e ϵ'' pela relação $\text{tg } \delta(\omega) = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$, em função da frequência, a várias temperaturas. De acordo com a Fig. 3, uma forte dispersão ocorre a baixas frequências e acima de 373 K. Entre 473 K e 548 K uma anomalia é observada. As curvas de tangente das perdas em função da frequência não seguem o mesmo comportamento. Identifica-se uma variação na magnitude nesse intervalo de temperatura. Uma diminuição da magnitude das perdas ocorre com o aumento da frequência, mostrando-se

independente da frequência acima de 10^4 Hz. O fenômeno de dispersão identificado na curva $\text{tg } \delta(\omega)$ em função da frequência é associado à condução [27].

A Fig. 4 mostra a condutividade elétrica do grão em função do inverso da temperatura. O comportamento elétrico obedece à seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{H})$$

onde σ_0 representa o fator pré-exponencial e E_a , k e T são a energia de ativação para o processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente. O

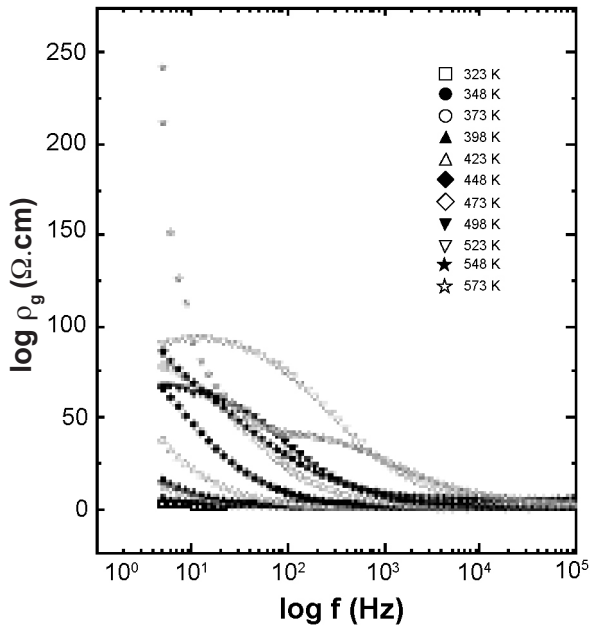


Figura 3: Perdas dielétricas, $\tan \delta$, em função da frequência a várias temperaturas.
 [Figure 3: Dielectric loss, $\tan \delta$, as a function of frequency at several temperatures.]

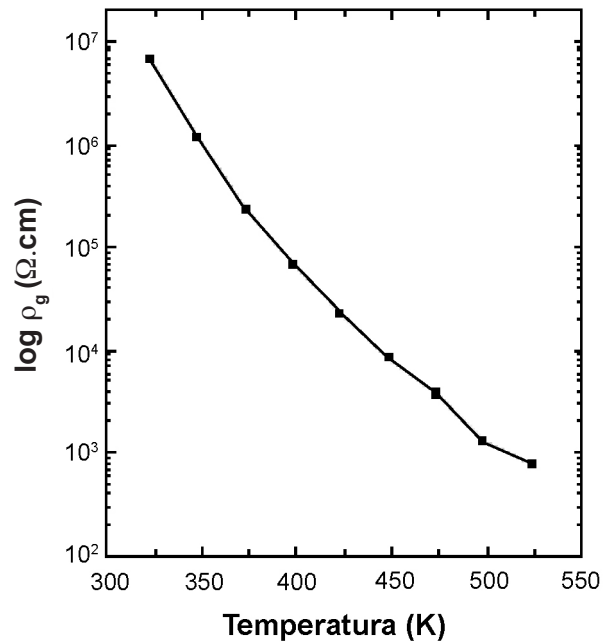


Figura 5: Resistividade do grão em função da temperatura.
 [Figure 5: Grain resistivity as a function of temperature.]

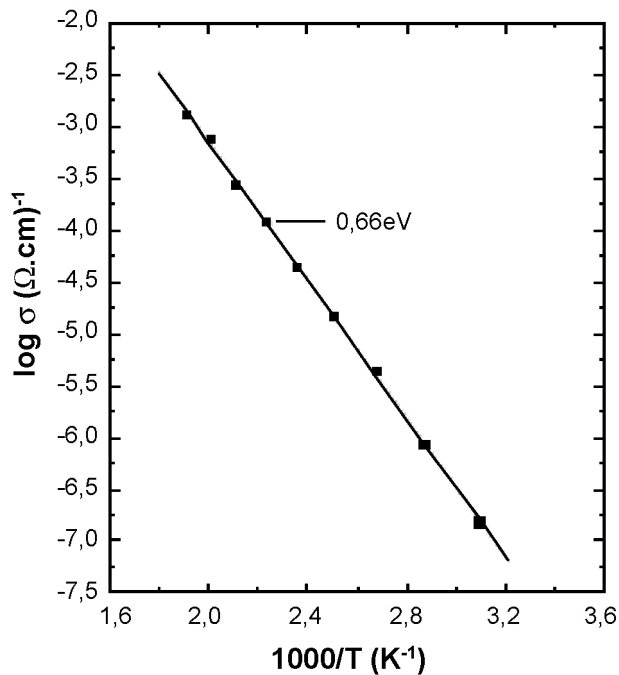


Figura 4: Diagrama de Arrhenius da condutividade do grão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
 [Figure 4: Arrhenius type diagram of the bulk conductivity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.]

diagrama de Arrhenius mostra uma região linear com energia de ativação igual a 0,66 eV. Este valor é similar ao calculado para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ caracterizado por corrente contínua [5], o qual é associado à condução do tipo *hopping*, envolvendo transporte baseado em *small polaron* [1, 5, 29].

A Fig. 5 mostra a evolução da resistividade em função

da temperatura. Uma variação de duas ou três ordens de grandeza do valor da resistividade em um estreito intervalo de temperatura (100-150 °C) representa um comportamento típico de termistor com coeficiente de temperatura negativo. A relação entre resistência e temperatura para um termistor NTC é expressa pela seguinte equação:

$$R_T = R_N \exp \{ \beta [(1/T) - (1/T_N)] \} \quad (I)$$

onde R_T é a resistência a temperatura T , R_N é a resistência a temperatura T_N conhecida, e β é um parâmetro característico do termistor. Reescrevendo e rearranjando os termos da equação (I) β pode ser derivado por:

$$\beta = \{ [T \cdot T_N / (T_N - T)] \} \cdot \ln (R_T / R_N) \quad (J)$$

A sensibilidade do termistor é definida pelo coeficiente de temperatura da resistividade α , o qual pode ser expresso em função do parâmetro β , de acordo com a seguinte relação:

$$\alpha = (1/R) [d(R)/dT] = - \beta/T^2 \quad (K)$$

De acordo com as equações J e K pode-se calcular os valores de β e α do grão do termistor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No intervalo entre 323 K e 523 K, β é igual a 7652 K. Este valor é superior àqueles reportados para composições baseadas em óxidos espinélios envolvendo os cátions Ni-Mn-Co-Cu, 3000 a 4500 K [30]. Os valores de α calculados a 323 K e 523 K são iguais a $-0,0733 \text{ K}^{-1}$ e $-0,02798 \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Nesse trabalho, o valor de β encontrado é 30% maior que o obtido para cerâmicas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas por mistura de óxidos e tratadas termicamente a 1373 K ao ar [8].

CONCLUSÕES

A caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, mostrou ser uma ferramenta flexível para investigar o fenômeno do grão em cerâmicas termistoras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O comportamento termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTC) mostrou elevado valor para o parâmetro β entre 323 K e 523 K. O mecanismo de condução do grão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é compatível com processo de condução do tipo *hopping* (envolvendo *small polaron*). O fenômeno de polarização intenso, associado ao contorno de grão, permite que valores de permissividade próximos sejam atingidos.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPESP e do CNPq e à Novocontrol GmbH.

REFERÊNCIAS

- [1] K. M. Rosso, D. M. A. Smith, M. Dupuis, J. Chem. Phys. **118**, 14 (2003) 6455.
- [2] F. J. Morin, Phys. Rev. **93**, 6 (1954) 1195.
- [3] A. Gurlo, M. Sahm, A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar, Sens. Actuators B **102** (2004) 291.
- [4] G. Dräger, W. Czolbe, J. A. Leiro, Phys. Rev. B **45**, 15 (1992) 8283.
- [5] P. Brahma, S. Dutta, M. Pal, D. Chakravorty, J. Appl. Phys. **100** (2006) 044302-1.
- [6] U. Schwertmann, R.M. Taylor, Minerals in Soil Environments, 2nd Ed., Soil Science Society of America Book Series, Eds.: J. B. Dixon, S. B. Weed, Madison, Wisconsin, EUA (1989) 379.
- [7] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, 3rd Ed., Marcel Dekker, Nova York, EUA (2004).
- [8] J. Certo, C. S. Furtado, A. R. Ferreira, J. M. Perdigão, J. Eur. Ceram. Soc. **11** (1993) 401.
- [9] J. G. Fagan, V. R. W. Amarakoon, Am. Ceram. Soc. Bull. **72** (1993) 70.
- [10] A. Basu, A. W. Brinkman, T. Hashemi, Int. J. Inorg. Mater. **3** (2001) 1219.
- [11] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 451.
- [12] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2284.
- [13] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 081916.
- [14] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, J. Appl. Phys. **93** (2003) 5576.
- [15] M. Pechini, US Pat. n. 3330697 (1967).
- [16] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, Adv. Mater. **2**, 3 (1990) 132.
- [17] E. N. S. Muccillo, T. C. Porfírio, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. A. Rocha, M. C. Steil, R. Muccillo, Cerâmica. **51**, 318 (2005) 157.
- [18] E. N. S. Muccillo, R. C. Buissa Neto, S. K. Tadokoro, R. Muccillo, Cerâmica **52**, 323 (2006) 207.
- [19] J. Certo, C. S. Furtado, A. R. Ferreira, J. M. Perdigão, J. Mater. Sci. **30** (1995) 3248.
- [20] B. A. Boukamp, Equivalent circuit. EQVCRT program - users manual, University of Twente, Holanda, vol. 3 (1989) 97.
- [21] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9** (1941) 341.
- [22] S. Lanfredi, A. C. M. Rodrigues, J. Appl. Phys. **86**, 4 (1999) 2215.
- [23] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, New York, EUA (1987) 16.
- [24] S. Lanfredi, L. Dessemond, A. C. M. Rodrigues, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 291.
- [25] T. Bonaedy, Y. S. Koo, K. D. Sung, J. H. Jung, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 132901.
- [26] Z. Yu, C. Ang, J. Appl. Phys. **91**, 2 (2002) 794.
- [27] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 2457.
- [28] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Mater. Lett. **47** (2001) 362.
- [29] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Mater. Res. **6**, 2 (2003) 151.
- [30] B. M. kulwicki, J. Phys. Chem. Solids **45** (1984) 1015 (Rec. 17/01/2008, Rev. 29/02/2008, 03/06/2008, Ac. 04/07/2008)