



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE CERÂMICAS  
DE  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

**Por**

*Lílian Menezes de Jesus*

**São Cristóvão – SE**

**2012**

SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE CERÂMICAS DE  
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

*Lílian Menezes de Jesus*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão – SE

2012

*São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento. (Leonardo da Vinci)*

*Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu namorado. Com todo meu amor!*

## *Agradecimentos*

Agradeço a Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pela valiosa e competente orientação, pela amizade e por organizar meus pensamentos desconexos. Sem você tudo teria sido mais difícil!

Aos professores do DFI/UFS que contribuíram para a minha formação, em especial à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciara Benedita Barbosa e ao Prof. Dr. Diogenes Reyes Ardilla por toda a ajuda e pelas valiosas discussões.

A todos os amigos que fiz durante essa longa jornada na UFS, em especial aos colegas do grupo de pesquisa e aos amigos da sala 9, pelas discussões valiosas e pelos momentos de descontração.

À minha mãe Maria do Carmo, ao meu pai José, aos meus irmãos Lidiane e Lidemarques, e ao meu cunhado Wesllei. Obrigada pelo amor incondicional! Amo muito vocês!!!

Ao meu namorado Elison pelo amor, companheirismo e paciência.

A todos os amigos que conquistei durante a vida, em especial agradeço à Francielle, Silvaneide, Fernanda, Danilo, Leonardo e Vitor pelos momentos de descontração! Amo muito vocês!

Ao amigo Carlos Pinheiro, pelo apoio, incentivo e pela grande ajuda em tempos difíceis!

Aos técnicos do DFI.

À UFS, à FAPITEC, à CAPES, à FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que já falei, agradeço por acreditarem no meu potencial, na minha profissão, nas minhas ideias, nos meus devaneios, principalmente quando nem eu mais acreditava.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

# Sumário

<b>Produção Científica no Período</b> .....	i
<b>Lista de Figuras</b> .....	iii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>1 – Introdução e Objetivos</b> .....	1
1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos.....	4
<b>2 – Revisão da Literatura</b> .....	5
2.1 – Materiais com alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ): breve histórico.....	6
2.2 – Estudos estruturais no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .....	8
2.3 – Origem da constante dielétrica gigante (CDG) no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .....	9
2.3.1 – Efeitos intrínsecos.....	9
2.3.2 – Efeitos extrínsecos.....	10
2.3.2.1 - Efeitos de polarização interfacial.....	10
2.3.2.2 – Modelo da camada de capacitância interna à barreira.....	11
2.4 – Efeitos das condições de processamento nas propriedades do CCTO.....	11
2.5 – Espectroscopia de impedância.....	12
2.6 – Sinterização.....	15
2.7 – O Laser de $\text{CO}_2$ .....	16
<b>3 – Procedimento Experimental</b> .....	19
3.1 – Síntese pelo método dos precursores poliméricos.....	20
3.2 – Análise térmica.....	21
3.3 – Dilatometria.....	21
3.4 – Sinterização.....	22
3.4.1 – Sinterização convencional.....	22
3.4.2 – Sinterização a laser.....	22
3.5 – Método de Arquimedes para determinação da densidade.....	24
3.6 – Difractometria de raios X.....	25
3.7 – Microscopia eletrônica de varredura.....	26
3.8 – Espectroscopia de impedância.....	27
<b>4 – Resultados e Discussões</b> .....	28
4.1 – Síntese do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .....	29
4.2 – Sinterização.....	32
4.2.1 – Sinterização convencional.....	32
4.2.2 – Sinterização a laser.....	37
4.3.2 – Conclusões da seção.....	43
4.3 – Refinamento Rietveld e caracterização dielétrica.....	44
4.3.1 – Refinamento Rietveld.....	44
4.3.2 – Caracterização dielétrica.....	49
4.3.3 – Conclusões da seção.....	55
<b>5 – Conclusões</b> .....	57
<b>6 – Sugestões para Trabalhos Futuros</b> .....	60
<b>Referências</b> .....	62

## **Produção Científica no Período**

### **Trabalhos relacionados à dissertação:**

#### ✓ **Artigos completos publicados em periódicos**

NERES, T. S.; MATOS, S. J.; **JESUS, L. M.**; SILVA, R. S.; CARVALHO, J. F.; ARDILA, D. R.; BARBOSA, L. B. Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Scientia Plena, 2012.

#### ✓ **Artigos aceitos para publicação**

**JESUS, L. M.**; BARBOSA, L. B.; SILVA, R. S.. Laser sintering and dielectrical characterization of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012.

#### ✓ **Trabalhos completos publicados em anais de eventos**

**JESUS, L. M.**; SILVA, R. S.; BARBOSA, L. B. Sinterização a laser e caracterização dielétrica de cerâmicas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . In: 56 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012,

### **Outros Trabalhos:**

#### ✓ **Artigos completos publicados em periódicos**

BARBOSA, L. B.; **JESUS, L. M.**; MATOS, S. J.; MACEDO, Z. S. Produção de espuma cerâmica com baixo impacto ambiental para aplicação em petróleo. Scientia Plena, v. 6, p. 123401-1:123401-5, 2010.

#### ✓ **Patente submetida ao INPI**

**JESUS, L. M.**; MATOS, S. J.; SILVA, R. S.; ARDILA, D. R.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Processo de produção de espumas cerâmicas de alumina obtidas por um método de baixo impacto ambiental. 2012.

#### ✓ **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)**

SOUZA, N. R. S.; **JESUS, L. M.**; SILVA, R. S. Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy. In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

**JESUS, L. M.**; FRANÇA, E.C.M.; SILVA, R. S. Laser sintering and electric characterization of  $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$  based varistor ceramics. In: Encontro de Física, 2011.

MATOS, S. J.; NERES, T. S.; **JESUS, L. M.**; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Espumas cerâmicas de alumina obtidas por um método de baixo impacto ambiental. In: 16 Encontro Sergipano de Física, 2011.

MATOS, S. J.; **JESUS, L. M.**; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Preparação e caracterização de cerâmicas de alumina obtidas por um método de baixo impacto ambiental. In: Resumos -Workshop sobre Luz Síncrotron, 2011.

**JESUS, L. M.**; BARBOSA, L. B.; SILVA, R. S. Sinterização a laser e caracterização elétrica de cerâmicas varistoras à base de ZnO. In: 16 Encontro Sergipano de Física, 2011.

**JESUS, L. M.**; MATOS, S. J.; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Preparação de espumas cerâmicas de alumina com baixo impacto ambiental para aplicações na indústria do petróleo. In: II Encontro de Física de Itabaiana, 2011.

MATOS, S. J.; **JESUS, L. M.**; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B.; ARDILA, D. R. A study of porosity control in alumina ceramic foams obtained by an environmentally clean method. In: Encontro de Física, 2011.

## Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Representação da estrutura cristalina do CCTO. É mostrado o octaedro  $TiO_6$ , em que o Ti está no centro; os íons de Cu estão na metade das arestas do cubo e os íons de Ca nos vértices do cubo [39].....8
- Figura 2.2:** Padrões de difração de Raios X de cerâmicas de CCTO encontrados em trabalhos da Literatura (a) ref. [45] e (b) ref. [45]. As setas indicam respectivamente as fases CuO e  $TiO_2$ .....12
- Figura 2.3:** Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão. Adaptado de [31].....16
- Figura 2.4:** Níveis de energia das moléculas de  $N_2$  e  $CO_2$ . Adaptado de [30,1].....17
- Figura 3.1:** Representação esquemática das reações químicas básicas envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos [30].....20
- Figura 3.2:** Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização via radiação laser.....23
- Figura 3.3:** Potência real do feixe laser incidente sobre a amostra versus potência relativa (parâmetro controlado) do laser de  $CO_2$  utilizado durante o processo de sinterização.....24
- Figura 3.4:** Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos. Adaptado de [59].....25
- Figura 4.1:** Fluxograma do processo de obtenção do CCTO pelo método dos precursores poliméricos.....29
- Figura 4.2:** Curvas de DTA/TG da resina precursora do CCTO após secagem a  $100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$ .....30
- Figura 4.3:** Difractometria de raios X dos pós calcinado a diferentes temperaturas  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h.....31
- Figura 4.4:** Retração linear e sua derivada em função da temperatura de sinterização em forno elétrico.....32
- Figura 4.5:** Retração linear em função da temperatura e do tempo de patamar para cerâmicas de CCTO: (a) temperatura de patamar de  $960\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) temperatura de patamar de  $980\text{ }^\circ\text{C}$ .....34
- Figura 4.6:** Difractometria de raios X das cerâmicas sinterizadas convencionalmente a diferentes temperaturas:  $980\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.....35
- Figura 4.7:** Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas (a) e (b) a  $980\text{ }^\circ\text{C}$ , (c) e (d)  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  e (e) e (f)  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .....37
- Figura 4.8:** Evolução da temperatura com o tempo durante a sinterização a laser a  $P_{\max} = 1,3\text{ W/mm}^2$ : (a) Primeiro lado; (b) segundo lado da cerâmica.....39
- Figura 4.9:** Densidade ( $\rho$ ) e densidade relativa ( $\rho_{\text{Rel}}$ ) das cerâmicas sinterizadas a laser em função da densidade de potência máxima ( $P_{\max}$ ), para um patamar de 30 s.  $\rho_0 = 5,05\text{ g/cm}^3$ [2]. As linhas são apenas guia para os olhos.....41
- Figura 4.10:** Difractometria de raios X das cerâmicas sinterizadas a  $P_{\max} = 1,2\text{ W/mm}^2$ ,  $P_{\max} = 1,3\text{ W/mm}^2$  e  $P_{\max} = 1,5\text{ W/mm}^2$  por 30 s.....41

<b>Figura 4.11:</b> Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas: (a) e (b) $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ , centro e borda, respectivamente; (c) e (d) a $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ , centro e borda, respectivamente; (e) e (f) a $P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ , centro e borda, respectivamente.....	42
<b>Figura 4.12:</b> Difractogramas de raios X ajustados por meio do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para as cerâmicas sinterizadas a $980 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) por 2 h.....	46
<b>Figura 4.13:</b> Difractogramas de raios X ajustados por meio do método Rietveld, utilizando o programa DBWS, para a cerâmica sinterizada a $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ (a), $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ (b) $P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ (c) por 30 s.....	48
<b>Figura 4.14:</b> <i>Constante dielétrica <math>\epsilon'</math> em função da frequência medida à temperatura ambiente para cerâmicas sinterizadas: (a) Convencionalmente em forno elétrico e (b) a laser.....</i>	50
<b>Figura 4.15:</b> <i>Perda dielétrica <math>\text{tg}\delta</math> em função da frequência medida à temperatura ambiente para cerâmicas sinterizadas: (a) Convencionalmente em forno elétrico e (b) a laser.....</i>	51
<b>Figura 4.16:</b> <i>Dependência da <math>\epsilon'</math> e <math>\text{tg}\delta</math> com a temperatura para várias frequências e para cerâmicas de CCTO sinterizadas em forno a: (a) e (b) <math>980 \text{ }^\circ\text{C}</math>, (c) e (d) <math>1050 \text{ }^\circ\text{C}</math> e (e) e (f) <math>1100 \text{ }^\circ\text{C}</math> com patamar de 2h.....</i>	53
<b>Figura 4.17:</b> <i>Dependência de <math>\epsilon'</math> e <math>\text{tg}\delta</math> com a temperatura para várias frequências e para as cerâmicas de CCTO sinterizadas laser a <math>P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2</math> (a) e (b), a <math>P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2</math> (c) e (d) e a <math>P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2</math> (e) e (f) com patamar de 30 s.....</i>	54

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Relação entre os formalismos derivados da impedância.....	14
<b>Tabela 2:</b> Valores de densidade para cerâmicas sinterizadas em forno elétrico em diferentes temperaturas e patamar de 2 h.....	34
<b>Tabela 3:</b> Taxas de aquecimento e resfriamento e temperaturas de patamares para cerâmicas sinterizadas a $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ , $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ e $P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ por 30 s.....	40
<b>Tabela 4:</b> Condições de sinterização, densidades e tamanho médio de grãos (AGS) das amostras estudadas.....	43
<b>Tabela 5:</b> Detalhes do refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX das cerâmicas sinterizadas.....	48
<b>Tabela 6:</b> Valores de $\epsilon'$ e $tg\delta$ obtidos para as cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos....	52

## Resumo

Estudos estruturais com o  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) são feitos desde os anos 1970, contudo investigações acerca de suas propriedades elétricas somente se iniciaram recentemente. Em 2000, foi reportado uma alta permissividade de  $\sim 12000$  (a 1 kHz) em cerâmicas deste material, que permanecia constante da temperatura ambiente a  $\sim 200$  °C, cujas explicações físicas ainda são bem controversas na comunidade científica. Constantes dielétricas altas permitem menores componentes capacitivos, oferecendo assim a oportunidade de diminuir o tamanho de dispositivos eletrônicos. Desta forma, o CCTO tem atraído muito o interesse de pesquisadores, tanto do ponto de vista tecnológico quanto científico. Um dos principais problemas que limitam sua imediata aplicação como dielétrico em capacitores cerâmicos é a sua alta perda dielétrica ( $\sim 0,15$ ) próximo à temperatura ambiente. Por outro lado, este material tem sido preparado por diversos pesquisadores principalmente pelo método da reação de estado sólido, no intervalo de temperatura de 1000 °C a 1100 °C, com tratamentos térmicos de até 48 h. Como resultado, algumas fases secundárias têm sido encontradas tanto no pó calcinado quanto na cerâmica sinterizada. Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos. Neste trabalho, estudamos a síntese do CCTO por uma rota baseada no método Pechini e sua sinterização usando um novo método, no qual um laser de  $\text{CO}_2$  é usado como principal fonte de aquecimento. Além disso, estudamos as propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO, a fim de verificar a influência deste novo processo de sinterização em suas propriedades bem como no entendimento dos mecanismos físicos envolvidos. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram alta densidade relativa ( $95 \pm 1\%$ ), com microestrutura homogênea e constante dielétrica em torno de 2000 e baixa perda dielétrica (0,06) a 1 kHz, quando sinterizadas a  $1,3 \text{ W/mm}^2$ . O valor de perda dielétrica obtida neste trabalho está entre os mais baixos já registrados. Baseando-se em nossos resultados também foi proposto um mecanismo para auxiliar no entendimento da constante dielétrica gigante no CCTO. Finalmente, acreditamos que a sinterização a laser pode ser uma importante ferramenta para a otimização das propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO e conseqüentemente futuras aplicações na indústria de capacitores e dispositivos eletrônicos, cujo consumo mundial é cada vez maior.

## Abstract

Structural studies with  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) are made since the 1970s, however investigations about their electrical properties only started recently. At 2000, it was reported a high permittivity of  $\sim 12000$  (at 1 KHz) in ceramics of this material which remained constant between the room temperature to  $\sim 200$  °C, and whose physical explanations be still controversial in the scientific society. High dielectric constants allow smaller capacitive components, enabling the size reduction of the electronic devices. In this way, CCTO has attracted the interest of many researchers as technological as scientific point of view. One of the main problem that limit its immediate application as dielectric in ceramic capacitors is its high dielectric loss ( $\sim 0,15$ ) near at room temperature. On the other hand, this material has been prepared by several researchers mainly by the solid state reaction method, in the temperature range of 1000 °C to 1050 °C, with thermal treatment up to 48 h. As result, some secondary phases have be found as in the calcined powders as in the sintered ceramics. Thus, other synthesis methods have been proposed and tested in the last years. In this work, we have studied the CCTO synthesis by a route based on Pechini's method and its sintering using a new method, in which a  $\text{CO}_2$  laser is used as the main heating source. Besides, the dielectric properties of CCTO ceramics were investigated in order to verify the influence of this sintering process on the ceramic properties as well as onto the understanding of the involved physical mechanisms. The laser sintered ceramics presented high relative density ( $95 \pm 1\%$ ), with homogeneous microstructure and dielectric constant at about 2000 with low dielectric loss (0,06) at 1 kHz, when sintered at  $1,3 \text{ W/mm}^2$ . The dielectric loss value obtained in this work is among the lowest ever recorded. Based on our results was also proposed a mechanism to aid in the understanding of the giant dielectric constant in CCTO. Finally, we believe that laser sintering can be an important tool for the optimization of the dielectric properties of CCTO ceramics and consequently future applications in the capacitors and electronic devices industry, whose worldwide consumption is increasing.

## **1-Introdução e Objetivos**

## 1.1–Introdução

O titanato de cálcio e cobre  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) faz parte da família de compostos com estrutura do tipo perovskita (Fórmula geral  $\text{ABO}_3$ ), em que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  compartilham o sítio A [2-3]. Este material é cúbico de corpo centrado e até o momento, nenhuma transição de fase estrutural foi relatada no intervalo desde  $-238\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [3-4].

Apesar de estudos estruturais com o CCTO serem feitos desde os anos 1970, investigações acerca de suas propriedades elétricas somente se iniciaram recentemente. Em 2000, Subramanian et al. [4] reportaram uma alta permissividade de  $\sim 12000$  em cerâmicas de CCTO, a qual, quando medida a 1kHz, permanecia constante da temperatura ambiente até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; o autor também reportou uma diminuição da permissividade à temperatura ambiente com o aumento da frequência de medida.

Óxidos com estrutura perovskita são bem conhecidos por possuírem alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ); entretanto, constantes dielétricas acima de 1000 têm sempre sido associadas com propriedades ferroelétricas ou fenômenos de relaxação. Em ambos os casos, a constante dielétrica apresenta um pico como função da temperatura [4]. Porém, a constante dielétrica observada no CCTO, que não apresenta uma transição ferroelétrica ou comportamento relaxor, é extraordinariamente alta.

Constantes dielétricas altas permitem menores componentes capacitivos, oferecendo assim a oportunidade de diminuir o tamanho de dispositivos eletrônicos [5]. Contudo, esta é uma condição necessária, mas não suficiente para que o material seja aplicado como capacitor. Dentre outras características, ele deve possuir também uma baixa perda dielétrica ( $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) e em alguns casos uma pouca variação da  $\epsilon'$  com a temperatura.

O CCTO é um material muito promissor para aplicação em capacitores cerâmicos e têm atraído muito o interesse de pesquisadores, tanto do ponto de vista tecnológico, quanto científico. Porém, ele ainda não tem sido aplicado, por causa de sua alta  $\text{tg}\delta$  ( $\sim 0,15$ ) próximo da temperatura ambiente [6]. Por causa disso este material tem sido preparado por diversos pesquisadores através de processamento cerâmico convencional utilizando o método de síntese no estado sólido, no intervalo de temperatura de  $1000$  a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , com tempo de tratamento térmico de até 48 h [5,7-11]. Este método demanda um trabalho custoso, tempos de reação relativamente longos, altas temperaturas de calcinação e de outros tratamentos térmicos intermediários, além de em vários casos, tanto o pó final quanto a cerâmica sinterizada apresentarem subprodutos e/ou fases secundárias [7,12-17], mesmo sendo

utilizadas moagens intermediárias do material reagido entre os tratamentos térmicos [18-22]. Além disso, a microestrutura e as propriedades do CCTO são fortemente dependentes das condições de processamento [20-21,23-25]. Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos. Dentre eles podemos citar, a rota do oxalato precursor [22], o método do complexo polimerizado [26], a rota de sol-gel convencional [12,15], a coprecipitação de oxalato [27], e a síntese de citrato assistida por gel [28]. Jha et. al [29] foram os únicos a sintetizarem o CCTO através da rota dos precursores poliméricos, entretanto utilizaram longos tempos de calcinação (até 40 h) com moagens intermediárias e sinterizaram as cerâmicas a 1000 °C por 20 h.

Por outro lado, estudos recentes [30-34] têm reportado a obtenção de corpos cerâmicos densos, por meio da técnica de sinterização a laser. Neste método, um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como principal fonte de aquecimento e, de acordo com os autores, suas principais vantagens são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão.

Portanto, neste trabalho, descrevemos a síntese do CCTO pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini, que se baseia na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. Este método consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido carboxílico e o poliálcool [30]. Estudamos ainda a sinterização usando um método novo, no qual um laser de CO<sub>2</sub> é usado como principal fonte de aquecimento, e as propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO.

## 1.2–Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- ✓ A síntese de pós de titanato cálcio e cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini;
- ✓ A sinterização de corpos cerâmicos utilizando dois métodos distintos: a sinterização convencional, em forno elétrico e a sinterização a laser, visando sempre à obtenção de corpos cerâmicos densos;
- ✓ O estudo das propriedades dielétricas em função do método de sinterização, de modo a permitir um maior entendimento dos mecanismos responsáveis pela constante dielétrica gigante no CCTO.

## **2-Revisão da Literatura**

## 2.1 – Materiais com alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ): breve histórico

Materiais com alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) têm atraído muito o interesse dos pesquisadores, tanto do ponto de vista científico, quanto tecnológico. Durante a segunda guerra mundial um dos materiais dielétricos mais utilizados em capacitores foi a mica e, devido a sua escassez, houve uma demanda urgente pelo desenvolvimento de novos materiais com esta propriedade, sendo, portanto essa, a questão chave para a evolução da tecnologia de capacitores cerâmicos.

Todavia, o mais notável sucesso em materiais com alta constante dielétrica (materiais com  $\epsilon'$  maiores que 1000) surgiu somente com a descoberta da propriedade dielétrica anômala em corpos cerâmicos de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$  – BT) ( $\epsilon' \sim 1100$ ) em 1943 por meio de estudos simultâneos e independentes de Wainer e Salomon, nos Estados Unidos, Ogawa, no Japão e Wul e Goldman, na Rússia. Desde então, o BT se tornou um dos materiais ferroelétricos mais estudados e aplicados, como por exemplo, em capacitores, transdutores, dispositivos eletro-ópticos, etc. [35-36].

Desde o descobrimento do fenômeno da ferroeletricidade, grande tem sido a atenção da comunidade científica em vista da sua relevância tecnológica e também por seus aspectos teóricos fundamentais. Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentar uma polarização espontânea em um determinado intervalo de temperatura e na ausência de um campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. A orientação dessa polarização pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo ou, em alguns casos, por estresse mecânico. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase na qual a polarização espontânea desaparece pela mudança de simetria na rede do cristal, se tornando um material paraelétrico. A temperatura em que essa transição ocorre é chamada de temperatura de Curie ( $T_C$ ) [30].

Além disso, um material ferroelétrico pode apresentar uma dependência da constante dielétrica e de sua intensidade com a frequência aplicada, na temperatura de Curie sendo neste caso chamado de relaxor. Estes materiais apresentam a chamada transição de fase difusa (TFD), que se caracteriza por estender-se por um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima constante dielétrica [37].

Nos relaxores, além da resposta dielétrica difusa ao longo de um intervalo de temperatura ser muito maior do que em um ferroelétrico normal, ocorre também uma variação

desta resposta como função da frequência de medida. A transição de fase paraelétrica/ferroelétrica na curva  $\epsilon' \times T$ , que é de forma abrupta e pronunciada em  $T_c$  para os ferroelétricos normais, assume uma forma alargada no perfil da curva em função da frequência para os relaxores [38]

Com o desenvolvimento da tecnologia de capacitores cerâmicos e a contínua redução das dimensões dos dispositivos eletrônicos, como por exemplo, em automóveis e aeronaves, há uma grande necessidade de desenvolver materiais com alta  $\epsilon'$  que sejam estáveis sob uma ampla faixa de temperatura, diferente dos óxidos ferroelétricos ou ferroelétricos relaxores utilizados atualmente, e que possuem uma alta dependência da constante dielétrica com a temperatura, principalmente próximo da  $T_c$ . Esta dependência com a temperatura faz com que esses materiais sejam incompatíveis com uma série de aplicações.

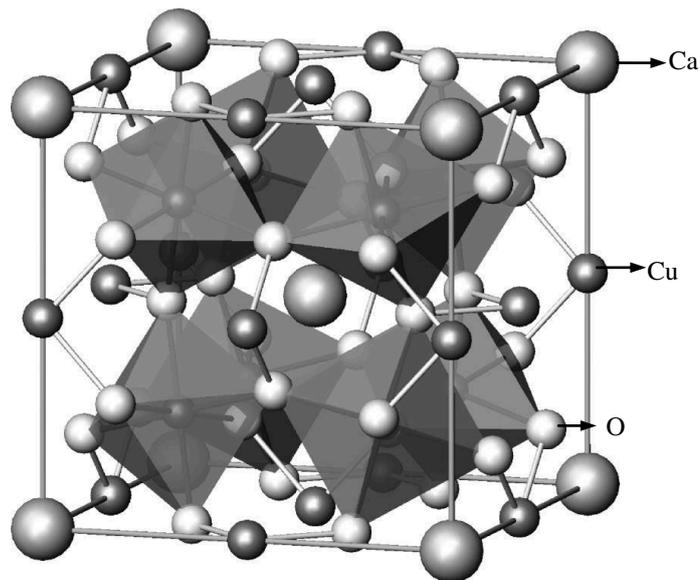
Dessa forma, torna-se claro que materiais dielétricos alternativos com alta  $\epsilon'$  e com baixa dependência com a temperatura são objeto de interesse de muitos pesquisadores, principalmente por causa do seu potencial para o uso em dispositivos microeletrônicos. Dentre esses materiais, a descoberta revelada recentemente, em 2000, por Subramanian et. al. [4] é significativa. Os autores reportaram a permissividade dielétrica de vários óxidos com estequiometria do tipo  $ACu_3Ti_4O_{12}$  e  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  ( $A =$  íons metálicos) e observaram altas constantes dielétricas nesses materiais, sendo mais extraordinária a do titanato de cálcio e cobre ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$  – CCTO) que foi de  $\sim 12000$  medida a 1 kHz e a temperatura ambiente. Ao contrário dos ferroelétricos ou relaxores, este material mostrou muito pouca dependência da constante dielétrica com a temperatura desde a temperatura ambiente até  $\sim 200$  °C. Além disso, o CCTO tem mostrado outra propriedade dielétrica intrigante, o comportamento não ôhmico, ampliando ainda mais o potencial de aplicação deste material [39].

Posteriormente, outros estudos comprovaram a estabilidade da constante dielétrica com a temperatura para o CCTO, e nenhuma transição de fase desde  $-238$  °C até  $1000$  °C foi observada. Apesar de muitos pesquisadores tentarem revelar a natureza e origem desta constante dielétrica gigante (CDG) e estável em uma ampla faixa de temperatura, até este momento esta questão ainda não foi resolvida. Muitas hipóteses têm sido reportadas na Literatura, relacionado este comportamento tanto a efeitos intrínsecos quanto a efeitos extrínsecos. Nas seções seguintes será apresentada uma revisão da Literatura em que tentam descrever estas hipóteses.

## 2.2 – Estudos estruturais no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) faz parte da família de compostos com estrutura perovskita (Fórmula geral  $\text{ABO}_3$ ), em que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  compartilham o sítio A. Os primeiros detalhes acerca da estrutura cristalina da família  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi feita em 1967 por pesquisadores franceses. Bochu et. al. [2] reportaram mais detalhadamente e precisamente as análises estruturais nestes compostos em 1979. Baseando-se neste estudo, o CCTO possui estrutura perovskita cúbica distorcida, com grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}$  e parâmetro de rede de 7,391 Å.

Mais recentemente, em 2000, Subramanian et. al. [4], utilizando o método de difração de nêutrons, reportaram que a estrutura do CCTO pertence ao grupo espacial  $\text{Im}3$ , com parâmetro de rede de 7,391 Å, além disso não foi observada nenhuma transição de fase estrutural de  $-238\text{ }^\circ\text{C}$  até  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ . Segundo os autores, a estrutura perovskita deste material é mais compacta em comparação à perovskita usual e seu octaedro  $\text{TiO}_6$  possui uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon de  $\text{Cu}^{2+}$ . Mencionaram ainda que o melhoramento na polarizabilidade e na constante dielétrica do CCTO estaria relacionado às tensões das ligações Ti-O, porém uma transição para um estado ferroelétrico é frustrada pela inclinação do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Apesar disso, eles também suspeitaram de fatores oriundos da microestrutura do CCTO. Na Figura 2.1 é apresentada a representação da estrutura cristalina do CCTO.



**Figura 2.1:** Representação da estrutura cristalina do CCTO. É mostrado o octaedro  $\text{TiO}_6$ , em que o Ti está no centro; os íons de Cu estão na metade das arestas do cubo e os íons de Ca nos vértices do cubo [40].

Em 2001, Moussa et. al. [3], também utilizando o método de difração de nêutrons, confirmaram que a estrutura do CCTO pertence ao grupo espacial  $Im\bar{3}$ , com parâmetro de rede de 7,3798 Å. Nessa estrutura o octaedro ( $TiO_6$ ) possui uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon  $Cu^{2+}$ . Nenhuma transição de fase foi observada até 1000 °C e, foi sugerida como fator significativa para isso, a preferência do cobre pela geometria quadrado planar.

### **2.3 – Origem da constante dielétrica gigante (CDG) no $CaCu_3Ti_4O_{12}$**

Como mencionado brevemente na seção 2.1, a constante dielétrica gigante incomum que o CCTO apresenta levou os pesquisadores a especular sobre os possíveis mecanismos que podem explicar sua origem.

#### **2.3.1 – Efeitos intrínsecos**

A partir de medidas dielétricas a baixas temperaturas, a interpretação desta CDG com base no ponto de vista intrínseco foi introduzida principalmente por dois grupos de pesquisa.

Ramirez et. al. [41] relataram que a constante dielétrica em cerâmicas de CCTO era praticamente independente da temperatura em um amplo intervalo, de -173 °C a 107 °C, porém sob resfriamento abaixo de -173 °C seu valor decresce drasticamente por um fator de 100. Este decréscimo era acompanhado por um pico largo na perda dielétrica ( $tg\delta$ ) e a frequência em que este pico surgia dependia fortemente da temperatura. Os autores sugeriam então possíveis mecanismos de relaxação. É importante ressaltar que as amostras possuíam uma quantidade diminuta de  $CuO$ , esta quantidade não foi informada pelos autores.

Homes et. al. [42] também reportaram resultados similares, de grande redução da constante dielétrica (abaixo de -173 °C), mas neste caso para monocristais. Como no caso anterior, medidas da perda dielétrica em frequências maiores mostraram um aumento na chamada “temperatura de transição”. Eles sugeriram que a alta permissividade era originada por mecanismos incomuns de polarização facilitados pela estrutura do CCTO, e que a transição para um estado de baixa permissividade era causado pelo “congelamento” de momentos de dipolos, os quais consideraram estar associados aos íons de  $Ti^{4+}$ .

Segundo Adams et. al. [25], tais explicações não foram consistentes com as informações cristalográficas, que não mostraram evidências de transição de fase estrutural ou deslocamentos significativos dos íons de  $Ti^{4+}$  do centro de simetria dentro dos sítios dos

octaedros. Além disso, diversos outros trabalhos contradizem a ideia de efeitos intrínsecos para explicar a CDG no CCTO. Esta discussão será apresentada na seção seguinte.

### **2.3.2 – Efeitos extrínsecos**

Apesar da sugestão de modelos intrínsecos introduzida na seção 2.3.1, surgiram argumentos em relação à possível contribuição de efeitos extrínsecos na CDG do CCTO. Baseados em cálculos de primeiros princípios, He et. al. [43] relataram que não havia nenhuma evidência de contribuição intrínseca da rede para a CDG. O estudo subsequente sobre a resposta dielétrica da rede tanto do  $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  quanto do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  reforçaram seus resultados matemáticos, sugerindo fortemente a ideia de um modelo extrínseco [44].

Existem vários trabalhos que abordam efeitos extrínsecos. Dentre estes efeitos estão incluídos os contornos “gêmeos” (twin boundaries) em monocristais [4], contornos de grão em cerâmicas policristalinas [25] e interfaces eletrodo/amostra (carga espacial) [45].

#### **2.3.2.1 – Efeitos de polarização interfacial**

Em 2004 Lunkenheimer et. al. [8] afirmaram que a alta polarizabilidade do CCTO está associada a efeitos de polarização de eletrodo e o desenvolvimento de barreiras Schottky nas interfaces eletrodo/cerâmica que é devida a contatos não ôhmicos e não a efeitos de contorno de grão. Os autores realizaram estudos usando eletrodos de bronze, Au e Ag e também utilizando cerâmicas de diferentes espessuras (0,69 mm e 0,24 mm) e concluíram que as mudanças na permissividade observadas abaixo de ~ 1MHz, em ambos os casos são atribuídas a efeitos de eletrodo, isto é, polarização interfacial. Os autores também descartaram a possibilidade da CDG ser originada pelo mecanismo da camada de capacitância interna à barreira (internal barrier layer capacitors - IBCL), considerando que as propriedades deveriam ser independentes da espessura da amostra.

Por outro lado Adams et. al. [25] afirmaram que, embora esta hipótese seja provavelmente válida para cerâmicas com grãos pequenos (pelo menos para o corpo cerâmico com espessura menor que ~ 0,24 mm), pode não ser válida para cerâmicas com grãos grandes. Porém, Lunkenheimer et. al. [8] não reportaram qualquer detalhe sobre a microestrutura das cerâmicas, e, portanto a hipótese sobre os experimentos de espessura da amostra pode ou não ser válida [25].

### **2.3.2.2 – Modelo da camada de capacitância interna à barreira**

Inicialmente Subramanian et al. [4] mencionaram sua observação de contornos “gêmeos” no monocristal de CCTO fornecendo a possibilidade da criação do efeito camada de capacitância interna à barreira (IBCL). Adicionalmente, Sinclair et al. [19], usando espectroscopia de impedância, demonstraram que cerâmicas de CCTO eram eletricamente heterogêneas, consistindo de grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes. Os dados foram analisados usando um circuito equivalente simplificado, consistindo de dois elementos RC (resistor e capacitor) em paralelo, conectados em série, um representando a região de grão e outro a de contorno de grão. Baseados neste circuito equivalente e no modelo Brick Layer para eletrocerâmicas, o arco observado na região de baixas frequências foi atribuído à resposta do contorno de grão e o intercepto diferente de zero no eixo  $Z'$  foi atribuído à resistência do bulk. Medidas em várias temperaturas foram realizadas e as energias de ativação para condução associada ao bulk e ao contorno de grão foram, respectivamente,  $\sim 0,08$  eV e 0,60 eV.

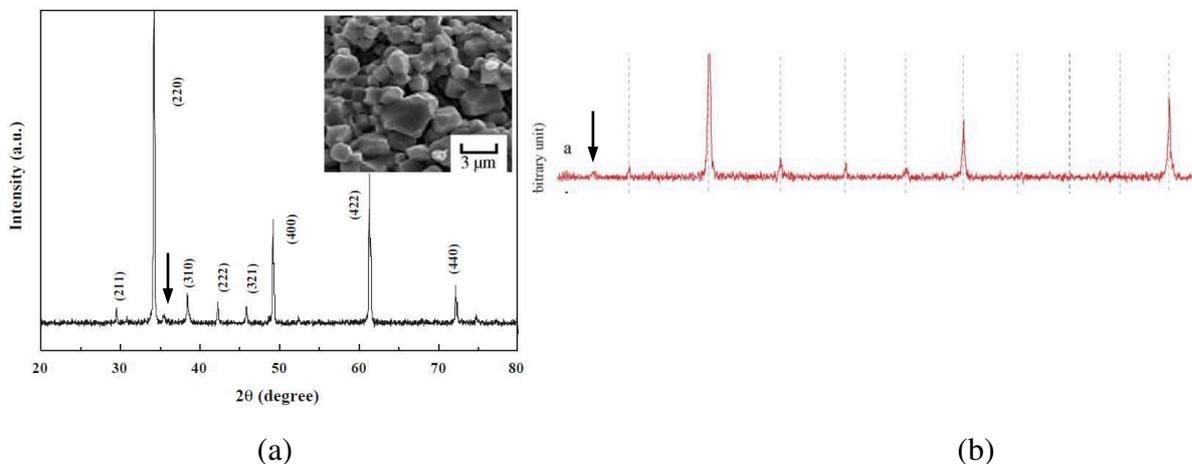
Em seguida, em 2006, Adams et al. [25] analisaram a influência do tipo do eletrodo, da espessura das cerâmicas e do tamanho médio dos grãos para cerâmicas com grãos pequenos ( $\sim 3-5$   $\mu\text{m}$ ) e com crescimento anômalo de grãos, grãos maiores entre 100  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$  e “ilhas” de grãos menores. Os autores concluíram que a resposta da impedância é praticamente independente da função trabalho do material do eletrodo, mas observaram uma significativa dependência com a microestrutura da cerâmica. Os valores da resistência e capacitância do contorno de grão das cerâmicas de grãos maiores apresentaram forte variação com a espessura das cerâmicas e com a tensão dc aplicada, entretanto, tais efeitos não foram observados nas cerâmicas de grãos menores. Finalmente, os autores concluíram que estes resultados são consistentes com a formação de barreiras do tipo Schottky e reforçam o mecanismo IBCL para o comportamento elétrico nas cerâmicas de CCTO.

## **2.4 – Efeitos das condições de processamento nas propriedades do CCTO**

Um fato bastante conhecido na Literatura é que as propriedades dielétricas são fortemente dependentes das condições de síntese e sinterização dos materiais, no caso do CCTO não é diferente [20-21,23-25]. Em particular, Bender e Pan [20], observaram que aumentando-se a temperatura e o tempo de sinterização havia um aumento considerável na constante e perda dielétrica do CCTO. Os autores sugeriram que o aumento na constante

dielétrica ocorria devido ao aumento da concentração de defeitos no interior do grão, resultando assim em uma maior condutividade nesta região e conseqüentemente uma maior constante dielétrica efetiva, porém com uma elevada perda dielétrica. Também foi observado um crescimento anormal de grãos, o qual foi atribuído à presença de pequenas quantidades de CuO.

Vários outros trabalhos têm reportado a presença de pequenas quantidades de fases secundárias durante a síntese do CCTO, principalmente o CuO [6,11-16]. Um fato interessante é que mesmo em trabalhos nos quais os autores afirmam que há somente a fase CCTO (100%), é possível observar nos padrões de difração picos não identificados de fases espúrias, como pode ser visto na Figura 2.2a e b. Neste caso, ambos os autores afirmaram que os padrões de difração possuíam somente picos referentes ao CCTO. A seta na Figura 2.2a indica um pico que possivelmente é do CuO, enquanto que na Figura 2.2b o pico é provavelmente da fase Ti<sub>2</sub>O. Veremos no decorrer deste trabalho que a presença ou não de fases secundárias resulta em grandes variações na microestrutura e propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO.



**Figura 2.2:** Padrões de difração de Raios X de cerâmicas de CCTO encontrados em trabalhos da Literatura (a) ref. [45] e (b) ref. [46]. As setas indicam respectivamente as fases CuO e TiO<sub>2</sub>.

## 2.5 – Espectroscopia de impedância [30]

Quando aplicamos uma tensão alternada em um circuito, a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser ampliada, pois não somente os resistores, mas também os capacitores e indutores oferecem resistência à passagem da corrente alternada, tais resistências são denominadas resistências reativas ou

reatâncias. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância, deste modo, a impedância é um conceito mais geral que a resistência elétrica.

A espectroscopia de impedância (IS – Impedance Spectroscopy) é uma técnica de caracterização elétrica de materiais e teve sua origem com o trabalho clássico de K. S. Cole e R. H. Cole, publicado há mais de 60 anos [47]. Inicialmente, esta técnica foi amplamente aplicada em sistemas eletroquímicos em solução, entretanto a partir do trabalho pioneiro de Bauerle em 1969, tornou-se possível sua aplicação em sólidos [48].

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar o material sob análise entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante, que se refere tanto às propriedades elétricas pertinentes ao material em si, quanto àquelas pertinentes às interfaces entre o material e os eletrodos. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; em ambos os casos, efeitos de eletrodo também podem ser evidenciados [49].

Matematicamente, quando o estímulo aplicado é um potencial alternado do tipo:

$$V^*(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

a resposta à excitação é uma corrente elétrica, também alternada na forma:

$$I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2.2)$$

em que,  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida, através da generalização da Lei de Ohm, como a razão:

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (2.3)$$

o asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos.

Na IS, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de  $Z^*$ , tomadas em um intervalo de frequências  $\omega$ .

No caso de um sólido dielétrico, quando um campo elétrico é aplicado, pode produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais, etc.) [30].

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

relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i \varepsilon''(\omega) \quad (2.4)$$

em que, a parte real  $\varepsilon'$  é a permissividade relativa ou constante dielétrica, e a parte imaginária  $\varepsilon''$  traduz o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia sob a forma de calor é um importante parâmetro quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e pode se quantificada pela expressão:

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.5)$$

A permissividade relativa ( $\varepsilon'$ ) e a perda dielétrica ( $\text{tg}\delta$ ) são parâmetros de grande importância no estudo e na aplicação de materiais dielétricos. Capacitores com maior permissividade relativa podem possuir parâmetros geométricos reduzidos, possibilitando assim a miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Além disso, também é requerido que a perda dielétrica seja pequena, de modo a diminuir o consumo de energia dos componentes.

Os dados experimentais da IS podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: i) a impedância  $Z^*$ ; ii) o módulo elétrico  $M^*$ ; iii) a admitância  $Y^*$ ; e iv) a permissividade  $\varepsilon^*$ . Estes formalismos estão relacionados entre si através das equações apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Relação entre os formalismos derivados da impedância.

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\mu Z^*$	$\mu Y^{*-1}$	$\varepsilon^{*-1}$
$Z^*$	$\mu^{-1} M^*$	$Z^*$	$Y^{*-1}$	$\mu^{-1} \varepsilon^{*-1}$
$Y^*$	$\mu M^{*-1}$	$Z^{*-1}$	$Y^*$	$\mu \varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$M^{*-1}$	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	$\varepsilon^*$

com  $\mu = i\omega C_0$ , em que  $C_0$  é a capacitância da célula de medida vazia.

Utilizando a relação 2.4 e a relação entre  $\varepsilon^*$  e  $Z^*$  (Tabela 1), podemos reescrever a permissividade complexa como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \frac{A}{d} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.6)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $d$  é a espessura da amostra e  $A$  é a área dos eletrodos confeccionados sobre a amostra.

Separando as partes real e imaginária na equação (2.6), obtemos as relações:

$$\varepsilon' = \frac{dZ''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon'' = -\frac{dZ'}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.8)$$

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

## 2.6 – Sinterização

A sinterização é uma técnica amplamente conhecida e utilizada desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos para aumentar sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de joias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c. [50].

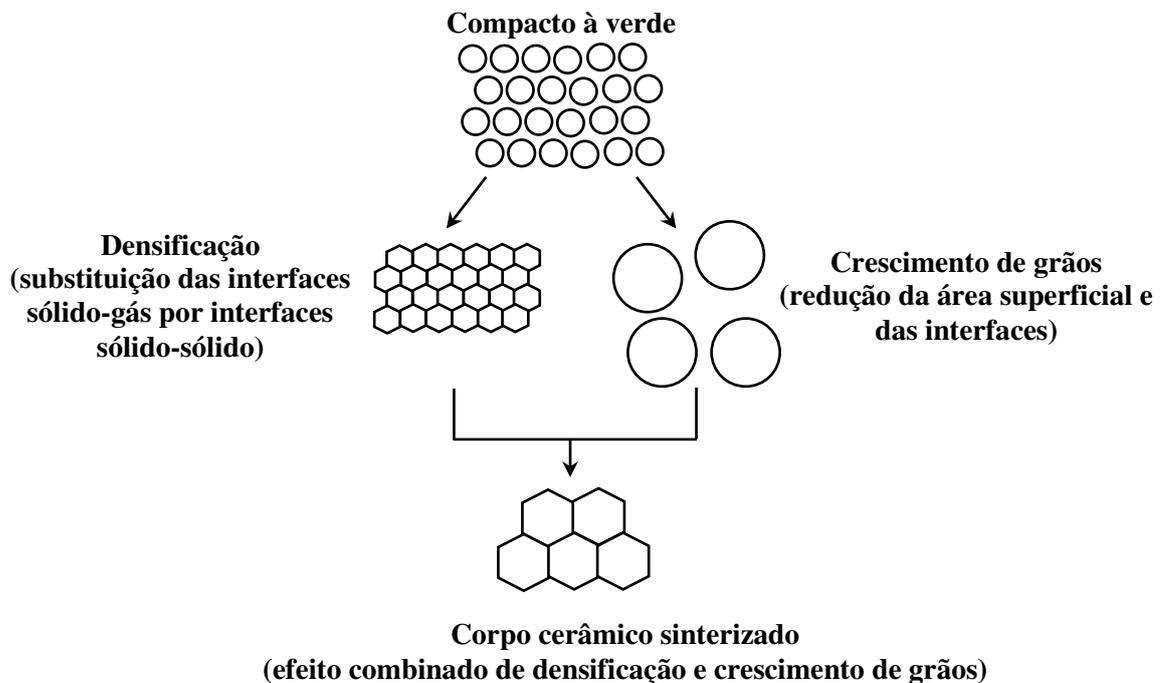
A sinterização pode ser descrita como o processo pelo qual um compacto de um pó, cristalino ou não, é ativado termicamente para formar um sólido único. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar poros. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes [32]. A sinterização do CCTO é um exemplo dos casos nos quais a densificação acompanha o processo de sinterização e, portanto esses serão os casos tratados aqui.

As variáveis importantes no processo de sinterização são: i) o tempo e a temperatura de sinterização; ii) o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas; iii) a atmosfera; iv) a composição do compacto, incluindo os aditivos; v) a pressão durante o processamento para os casos de prensagem a quente.

Há concordância entre todos os autores que a força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, que pode ocorrer de duas formas: i) pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos); ou ii) pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam quase sempre da combinação dos efeitos: crescimento de grãos e densificação [32,51], conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.3.

Frequentemente o processo de sinterização é subdividido em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde

ocorre o arredondamento das partículas, havendo formação de pescoços ou de contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grãos, e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação [32].



**Figura 2.3:** Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão. Adaptado de [32].

## 2.7 – O Laser de CO<sub>2</sub>

Laser (do inglês Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, ou seja, Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação) possui um grande número de aplicações no processamento de materiais, que se devem entre outras causas, às vantagens operacionais e/ou às características especiais que a radiação laser oferece; tais como:

- i) A luz laser, ao contrário das luzes naturais, apresenta um comprimento de onda bem definido, ou seja, é monocromática; existe um vasto espectro de lasers, com possibilidade de escolha da faixa de comprimento de onda utilizável;
- ii) Os feixes são colimados, isto é, têm praticamente a mesma direção, possibilitando a focalização em pequenas regiões e, portanto, uma alta densidade de energia num determinado alvo;

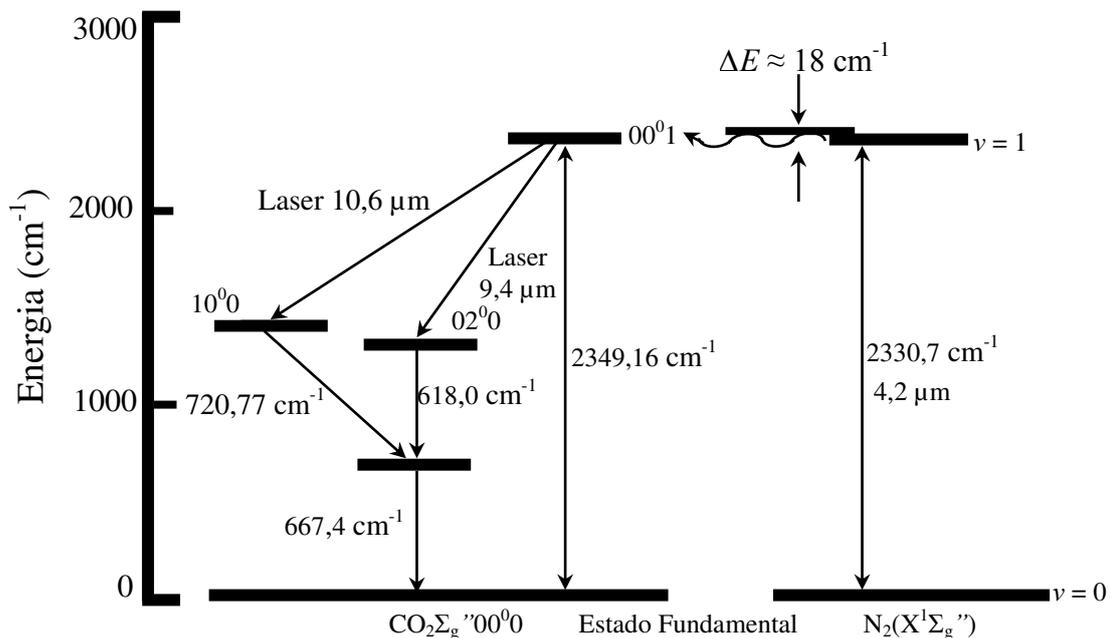
iii) A radiação laser é coerente, ou seja, os fótons oscilam em fase.

Dessa forma é possível produzir um aquecimento extremamente localizado no material; proporcionando altas temperaturas, devido à intensa absorção em certos materiais (superiores ao ponto de fusão, às vezes até ao ponto de ebulição) e taxas de aquecimento de até  $10^9$ - $10^{10}$  °C/s e gradientes térmicos da ordem de  $10^3$  °C/cm [52].

Pesquisas experimentais dos efeitos de feixes intensos de laser sobre diversos materiais surgiram logo após a invenção do primeiro laser em 1960. As técnicas de processamento na forma de corte, perfuração, picotagem, gravação, usinagem, e diversos tipos de tratamento térmico para fins de endurecimento desenvolveram-se acentuadamente nos últimos anos.

Dentre os diversos lasers encontrados, pode-se destacar o laser de CO<sub>2</sub>, que possui emissão principal em 10,6 μm, e tem sido utilizado com sucesso na sinterização de diversos materiais óxidos [30-34,53].

A emissão do laser de CO<sub>2</sub> ocorre da transição dos níveis rotacionais do estado (00<sup>0</sup>1) para os níveis rotacionais do estado vibracional mais baixo (Figura 2.4).



**Figura 2.4:** Níveis de energia das moléculas de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> Adaptado de [30,54].

A interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros ópticos e térmicos do material. Entre eles estão [52]:

1. A atenuação óptica, definida como o inverso do comprimento de penetração óptica ( $\tilde{\delta}$ ) do material, e que obedece à relação:

$$\alpha = \frac{2\pi\mu\sigma\omega^{1/2}}{c} \quad (2.9)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\mu$  é a permeabilidade magnética,  $\sigma$  a condutividade óptica do material e  $\omega$  é a frequência da radiação incidente.

2. A refletividade  $R$  da superfície a ser processada, definida como a razão entre a potência radiante refletida e a potência radiante incidente na superfície. Este fator determina qual fração da radiação disponível é potencialmente absorvida pelo material.
3. A condutividade térmica do material  $K$  que fornece uma medida de quão rapidamente um material conduzirá energia térmica;
4. A penetração térmica, ou distância de difusão térmica ( $Z_D$ ) no material, definida como:

$$z_D = \left(4 \frac{K}{\rho C} t\right)^{1/2} \quad (2.10)$$

na qual,  $\rho$  é a densidade e  $C$  a capacidade térmica. O parâmetro  $Z_D$  relaciona a penetração com o tempo de irradiação. Assim, controlando-se o tempo de irradiação, pode-se obter um aquecimento a maiores profundidades, ou apenas superficial, dependendo da aplicação de interesse.

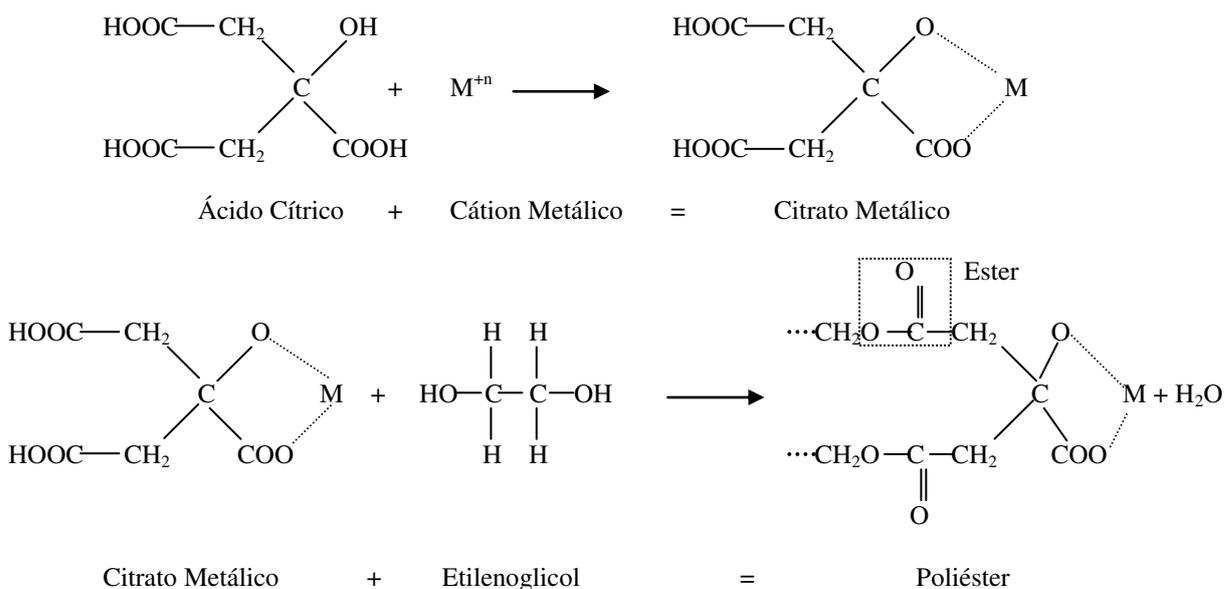
## **3-Materiais e Métodos**

### 3.1 – Síntese pelo método dos precursores poliméricos

Para a síntese do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) utilizamos um processo de síntese via úmida, baseado no método Pechini. Este método, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido por Magio Pechini em 1967 [55]. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos a partir de uma resina polimérica, na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente.

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a posterior adição de um poliálcool (etilenoglicol), permitindo a formação de um éster, e a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante [30].

A escolha por este método deve-se ao fato dele ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos além de proporcionar um bom controle da estequiometria, permitir a obtenção de materiais em temperaturas inferiores aos métodos convencionais, como por exemplo, método da reação de estado sólido, e ao seu baixo custo de implantação, não necessitando de condições especiais [30]. Na Figura 3.1 tem-se uma representação esquemática das etapas do processo Pechini.



**Figura 3.1:** Representação esquemática das reações químicas básicas envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos [30].

### 3.2 – Análise Térmica

Os métodos de análise térmica permitem medir variações de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A técnica de análise térmica diferencial (DTA do inglês Differential Thermal Analysis) monitora a diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência termicamente inerte (no intervalo de temperatura estudado), por meio de aquecimento ou resfriamento linear. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência (que ocorrerá sempre que a amostra passar por um processo exotérmico ou endotérmico) é a grandeza analisada e dará informações sobre as reações envolvidas.

Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando com uma temperatura maior que a referência, correspondendo a um pico na curva de DTA. Por outro lado, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência, o que corresponde a um vale na curva de DTA [56]. Geralmente, transições de fase, desidratações, reações de redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [57].

Por outro lado, em um ensaio de termogravimetria (TG) a massa da amostra é monitorada continuamente em função do aumento linear da temperatura. Uma curva de massa ou porcentagem em massa em função da temperatura é chamada de Curva de decomposição térmica. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliarmos a estabilidade térmica e os processos de decomposição térmica de materiais, em condições variadas, para examinarmos a cinética de processos físico-químicos que ocorrem na amostra [58].

Os ensaios foram realizados na resina precursora do CCTO, após secagem a 100 °C por 24h por meio de medidas simultâneas de DTA/TG em um sistema SDT 2960 da TA Instruments, da temperatura ambiente a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 = 1/4$ ), e utilizando a platina como material de referência.

### 3.3 – Dilatometria

A dilatometria permite a determinação da contração linear ( $Y = \Delta L/L_0$ ) do corpo de prova, em função da temperatura e/ou tempo, enquanto este é submetido a uma programação

controlada de temperatura. Neste trabalho esta técnica foi utilizada para determinar as condições ideais de temperatura e tempo de sinterização do CCTO sinterizado convencionalmente em forno elétrico.

Considerando que a contração é isotrópica, as dimensões lineares e volumétricas obedecem à relação  $V = L^3$ , independente do grau de sinterização do compacto. Deste modo, a contração volumétrica pode ser convertida em linear, que é a grandeza macroscópica obtida em ensaios dilatométricos de sinterização, e a partir dos resultados, é possível acompanhar a evolução da densidade ( $\rho$ ) com a temperatura e o tempo de sinterização [32].

Os ensaios dilatométricos foram realizados em um dilatômetro NETZSCH, DIL 402 PC/4 em atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 = 1/4$ ) a uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente a 1100 °C e, sob condições isotérmicas. Os corpos de prova empregados eram cilíndricos com dimensões de 6 mm de diâmetro e 8-10 mm de altura, conformados por prensagem uniaxial.

### **3.4 – Sinterização**

#### **3.4.1 – Sinterização Convencional**

A sinterização convencional (em forno elétrico) foi utilizada como referência para o processo de sinterização a laser que será apresentado a seguir. Inicialmente a temperatura e o tempo de sinterização foram determinados pelos ensaios dilatométricos, entretanto fez-se necessárias novas condições de sinterização como será discutido no Capítulo 4.

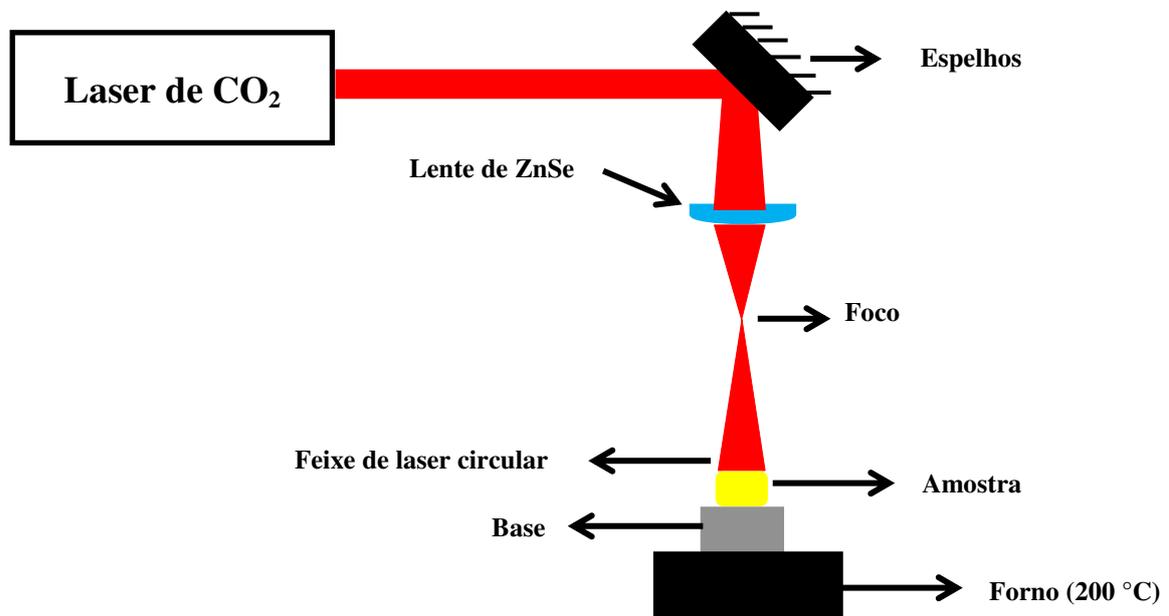
Para a sinterização, os pós calcinados a 800 °C por 5 h foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/ml), e em seguida conformados, por prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1,5 mm de espessura por 4 mm de diâmetro, alcançando uma densidade a verde de  $47 \pm 3 \%$ . Após a prensagem, as amostras foram aquecidas em forno elétrico de atmosfera aberta à taxa de 2 °C/min até 400 °C permanecendo por 30 minutos, para eliminação do ligante orgânico, e em seguida, foi iniciado o processo de sinterização seguindo uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

#### **3.4.2 -- Sinterização a laser**

O processo de sinterização a laser consiste na utilização de um laser de CO<sub>2</sub> como principal fonte de aquecimento de corpos cerâmicos. O procedimento experimental adotado neste trabalho foi manter o laser de CO<sub>2</sub> (GEM-100L – Coherent), em modo contínuo, fixo no

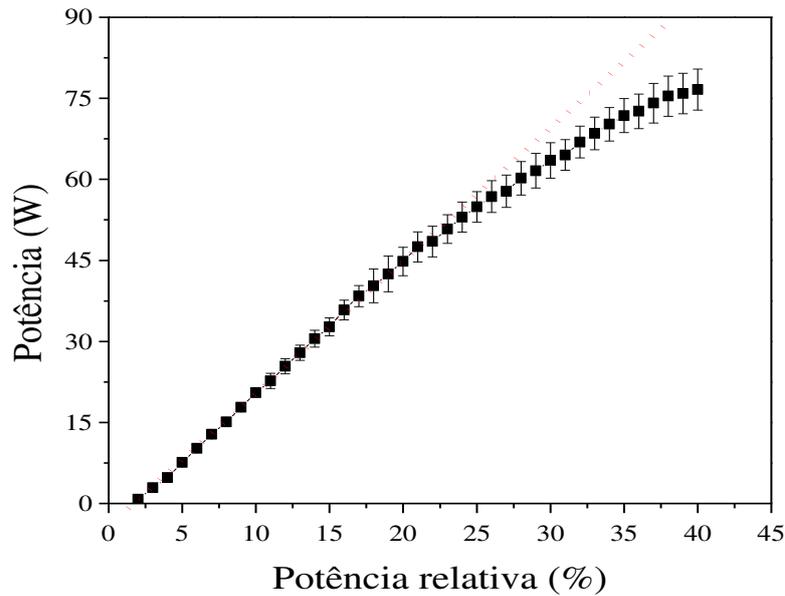
ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente. Para a sinterização a laser, a cerâmica a verde foi obtida como mencionado na seção anterior.

Na Figura 3.2 é ilustrado o arranjo experimental utilizado no processo de sinterização laser, no qual está esquematizada a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos, é expandido por uma lente plano-convexa de ZnSe e, finalmente, chega ao corpo cerâmico. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de ouro, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub>. No sistema montado, a amostra era posicionada além do ponto focal da lente, de modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe laser, variando a distância da lente à amostra, antes de atingi-la.



**Figura 3.2:** Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização via radiação laser.

O laser empregado em nossos experimentos possui potência nominal de 200 W. Para maior confiabilidade, o valor real de potência do feixe laser foi medido, na posição da amostra, utilizando um medidor de potência. Na Figura 3.3 é apresentada a curva da potência real na posição da amostra em função da potência relativa (parâmetro controlado durante o procedimento, em porcentagem). Como pode ser visto, o aumento de potência é linear somente até ~55 W, porém isto não afetou nossos experimentos, pois neste trabalho a potência máxima utilizada não ultrapassou 28 W.



**Figura 3.3:** Potência real do feixe laser incidente sobre a amostra versus potência relativa (parâmetro controlado) do laser de CO<sub>2</sub> utilizado durante o processo de sinterização.

### 3.5 – Método de Arquimedes para determinação da densidade

Este método baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele, quando imerso em um líquido de densidade conhecida, normalmente água destilada.

O procedimento experimental para medida do volume das amostras foi feito utilizando um aparato comercial da Marte, AY220. Inicialmente, mediu-se a massa seca, em seguida o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 h, e depois colocado em água à temperatura ambiente por 24 h. Antes de medir o volume, o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido [32].

Para materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido somado ao volume de todas as porosidades contidas no material. A densidade do material é então determinada diretamente pela relação:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - V} \cdot \rho_0 \quad (3.1)$$

na qual,  $m_{seca}$  é a massa da cerâmica seca,  $m_{úmida}$  é a massa da cerâmica com os poros preenchidos pelo líquido,  $V$  é o volume (ou massa imersa) e  $\rho_0$  é a densidade da água na temperatura em que a medida foi realizada.

A densidade relativa é obtida através da razão:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{teo}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

em que,  $\rho_{teo}$  é a densidade teórica do material.

### 3.6 – Difratometria de raios X

A caracterização estrutural dos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se na interferência construtiva dos raios X incidentes sobre o material a ser analisado.

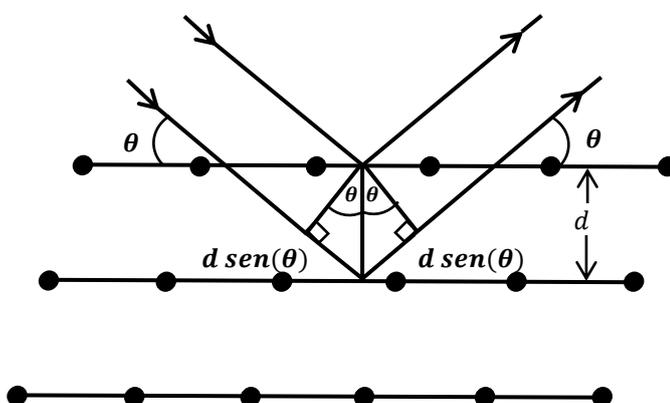
As distâncias interatômicas típicas em um sólido, são da ordem de 1 Å ( $10^{-8}$  cm). Portanto, uma investigação eletromagnética acerca da estrutura microscópica de um sólido cristalino deve ter um comprimento de onda desta ordem, que corresponde a uma energia da ordem de [59]:

$$E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} = 12,3 \cdot 10^3 \text{ eV} \quad (3.3)$$

Um exemplo de radiação que pode possuir energia desta ordem são os raios X.

Em 1913 W. H. Bragg e W. L. Bragg descobriram que substâncias cuja forma microscópica era cristalina forneciam extraordinários padrões característicos da radiação X refletida, muito diferentes dos produzidos pelos líquidos. Eles então apresentaram uma explicação simples para os feixes difratados por um cristal [59].

Os diferentes planos cristalinos existentes no material sob análise se comportam como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. Suponhamos que a parte refletida seja refletida specularmente (na reflexão especular o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos no interior do cristal, distanciados de  $d$  como mostrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos. Adaptado de [59].

A interferência construtiva entre os raios refletidos ocorrerá sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a  $n\lambda$ , onde  $n$  é um número inteiro, e dará origem a um pico no padrão de difração. Por outro lado, utilizando geometria simples é fácil ver que diferença de caminho entre dois raios é igual a  $2d\sin(\theta)$ , em que  $\theta$  é o ângulo de incidência, levando à famosa condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.4)$$

A técnica de difração de raios X tem seu potencial ampliado com a utilização de refinamento estrutural, por meio do Método Rietveld (MR) [60]. O MR é uma ferramenta de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difratometria do pó por raios X ou nêutrons. Com este método é possível ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou “melhorados” iterativamente através de um processo cuja convergência, resulta no ajuste da curva teórica.

Através do MR torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação e a quantificação de múltiplas fases.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas nos pós calcinados e nas cerâmicas sinterizadas em diferentes condições de processamento, utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, com radiação  $K\alpha$  do Cu, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , ao passo de  $2^\circ/\text{min}$  em modo de varredura contínua para os pós calcinados, e em modo FT (step scan) para as cerâmicas com tempo de contagem de 12 segundos. Para o refinamento dos padrões de difração das cerâmicas foi utilizado o software DBWS [61].

### **3.7 – Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de análise morfológica de superfícies. É análoga à microscopia óptica, no entanto, fontes diferentes de radiação são utilizadas para produzir a “iluminação” requerida. Diferentemente dos microscópios ópticos, que utilizam um feixe de luz visível, os microscópios eletrônicos utilizam um feixe acelerado de elétrons, seguindo o princípio de emissão termoiônica. O feixe de elétrons passa por um sistema de lentes magnéticas (condensadoras e objetiva), cuja finalidade é colimar o feixe numa determinada região da amostra a ser analisada.

Ao atingir a superfície da amostra, os elétrons do feixe sofrerão interação produzindo uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc.), que quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.).

Na MEV, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (elétrons ejetados de átomos da amostra, devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes) e os retroespalhados (elétrons que resultam de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra) [62].

A análise microestrutural da superfície das amostras sinterizadas foi feita sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (Jeol - JSM6510-LV).

### **3.8 – Espectroscopia de impedância**

Os princípios físicos da espectroscopia de impedância foram discutidos no capítulo anterior, seção 2.5.

Para a realização das mediadas elétricas, as cerâmicas sinterizadas foram polidas, limpas em ultrassom de banho e secas a 100 °C. Em seguida, os contatos elétricos foram confeccionados pintando-se as faces polidas das cerâmicas com tinta de pasta de platina, e tratando-as termicamente a 700 °C por 30 min para eliminação do solvente e cristalização do eletrodo.

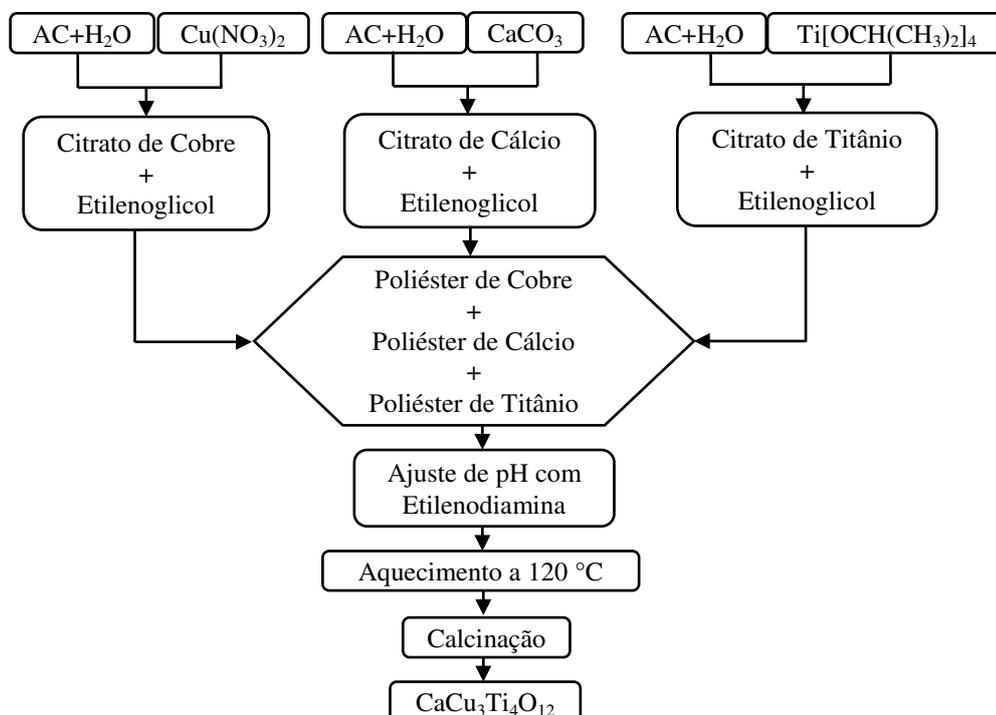
As medidas de impedância foram realizadas em um analisador de impedância comercial (Solartron 1260), acoplado a uma interface dielétrica (Solartron, 1296A), sob condições isotérmicas, durante o ciclo de resfriamento, aplicando-se um potencial de 100 mV, variando-se a frequência de excitação de 1 a  $10^7$  Hz, e a temperatura de 200 °C a 25 °C.

## **4-Resultados e Discussões**

## 4.1 – Síntese do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O fluxograma da Figura 4.1 ilustra o processo de obtenção do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini. Para a síntese dos pós, os precursores, isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ , 97%, Sigma-Aldrich), nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Labsynth) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , 99%, Synth) foram pesados na proporção estequiométrica para a obtenção do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Inicialmente preparou-se o poliéster de titânio, e para tal, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  (0,1 g/ml) e em seguida foi adicionado lentamente o  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  na razão molar 1:6 (Ti:AC). Após a total dissolução do  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , foi acrescentado etilenoglicol (EG) na razão em massa 3:2 (AC:EG).

A concentração de  $\text{TiO}_2$  no citrato de titânio foi determinada por meio da técnica de gravimetria, e para tal, uma quantidade conhecida em massa do citrato foi depositada em cadinho de alumina e aquecida a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Foram avaliadas quatro amostras. A massa de óxido resultante foi medida e obteve-se então uma relação óxido/citrato, utilizada para a produção da resina.

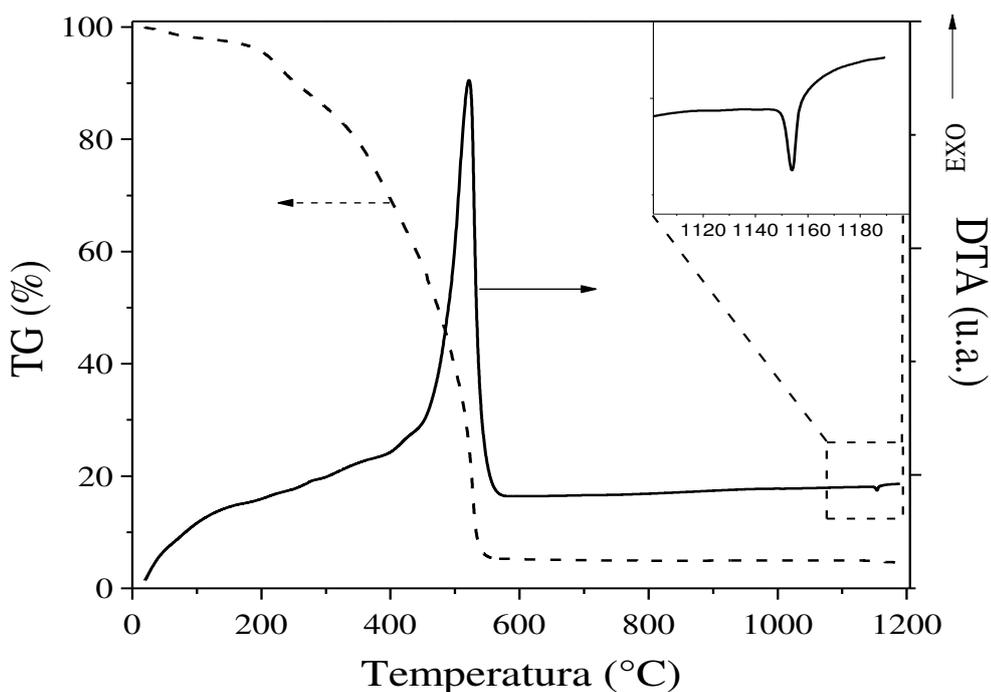


**Figura 4.1:** Fluxograma do processo de obtenção do CCTO pelo método dos precursores poliméricos.

Separadamente, foram preparados os poliésteres de cálcio e cobre, em ambos os casos os precursores dos íons metálicos (Ca ou Cu) foram misturados a uma solução de AC e  $\text{H}_2\text{O}$

(0,2 g/ml) na razão molar AC:Ca = 1:3 e AC:Cu = 1:6. Após a homogeneização da solução, EG na razão em massa 3:2 (AC:EG) foi adicionado. Em seguida, as soluções contendo Cu, Ca e Ti foram misturadas e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado em 9, com a adição de etilenodiamina (Synth). Finalmente, a temperatura foi elevada até 120 °C para promover as reações de poliesterificação e eliminação do excesso de H<sub>2</sub>O.

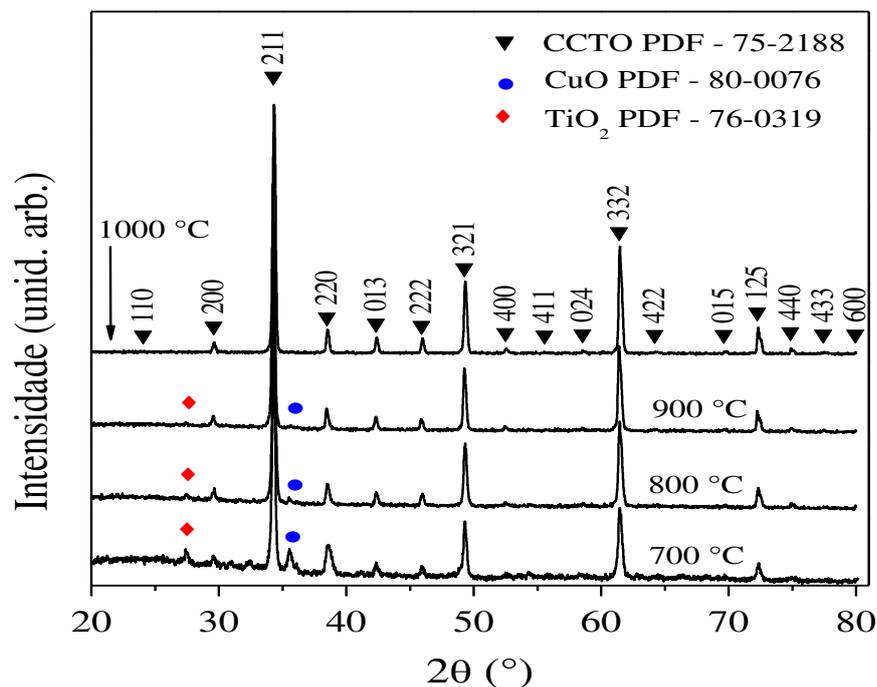
Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas de DTA/TG da resina precursora do CCTO após secagem a 100 °C por 24 h. A curva de decomposição térmica apresenta dois eventos principais desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C. Pode ser observada uma perda de massa na curva de TG de aproximadamente 20% da temperatura ambiente até ~300 °C e uma banda exotérmica larga (DTA), esta perda é atribuída principalmente às reações de desidratação e decomposição da resina precursora. De 300 °C a 600 °C observa-se uma perda de massa em torno de 75% acompanhada de um pico altamente exotérmico na curva de DTA, este estágio de decomposição térmica pode ser associado a reações de combustão de oxi/redução e subsequente cristalização da fase CCTO. Acima de 600 °C nenhuma perda de massa significativa é observada na curva de TG, e a curva de DTA apresenta um pico endotérmico com onset próximo a 1150 °C (detalhe na Figura 4.2) devido à fusão do CCTO.



**Figura 4.2:** Curvas de DTA/TG da resina precursora do CCTO após secagem a 100 °C/24h.

Com base nos resultados de análise térmica, que sugerem a formação de fase cristalina e eliminação de toda matéria orgânica acima de 600 °C, a resina precursora do CCTO passou por um primeiro tratamento térmico a 600 °C por 5 h, seguido pela desagregação em almofariz de ágata e finalmente a calcinação em temperaturas distintas.

Na Figura 4.3 apresentamos os difratogramas de raios X do pó calcinado a 700 °C, 800 °C, 900 °C ou 1000 °C por 5 h. No pó calcinado a 700 °C há uma banda larga a baixos ângulos que pode ser associada à presença de resíduos orgânicos que não foram totalmente eliminados durante o processo de calcinação. Para as demais temperaturas essa banda não é observada. Nos pós calcinados a 700 °C, 800 °C e 900 °C, observa-se além da fase majoritária de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , pequenas quantidades das fases  $\text{CuO}$  (círculo azul) e  $\text{TiO}_2$  (losango vermelho), indicando que a reação de formação ainda está incompleta. Estas fases secundárias diminuem à medida que a temperatura aumenta, e após a calcinação a 1000 °C, o pó apresenta fase cristalina única.



**Figura 4.3:** Difractometria de raios X dos pós calcinado a diferentes temperaturas 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C por 5 h.

A partir dos resultados apresentados até aqui, foi escolhido o pó calcinado a 800 °C por 5 h para compactação e sinterização em corpos cerâmicos. Neste processo as fases espúrias ainda presentes no pó são difundidas na matriz de CCTO, como será mostrado mais adiante.

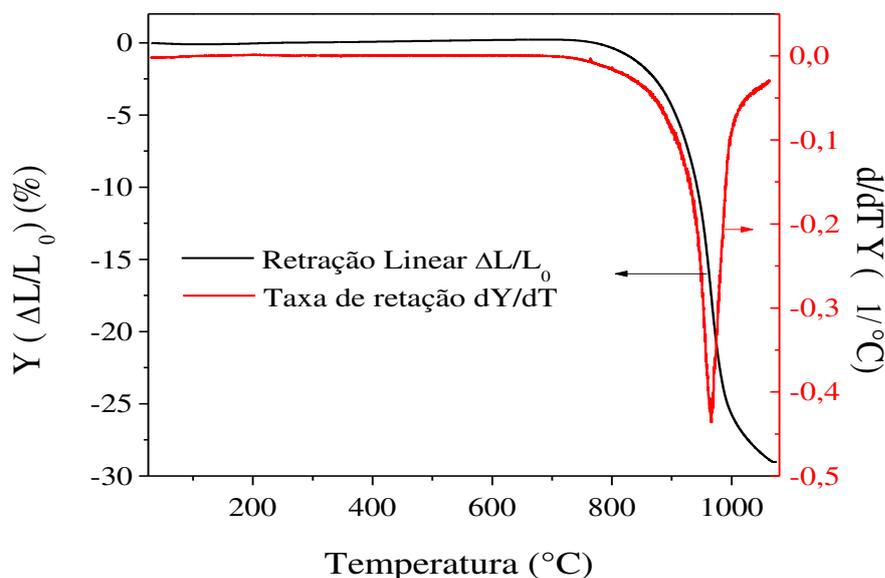
## 4.2 – Sinterização

Para a sinterização, os pós calcinados a 800 °C/5h foram conformados por prensagem uniaxial em corpos cilíndricos de ~ 4 mm de diâmetro por ~ 1,5 mm de espessura, adquirindo densidade a verde de  $47 \pm 3\%$  (determinada pelo método geométrico, utilizando as dimensões e massa das amostras). Neste trabalho dois métodos distintos de sinterização foram utilizados: i) De forma convencional em forno elétrico e ii) A laser, utilizando um laser de CO<sub>2</sub> como principal fonte de calor. Os detalhes sobre esses dois processos serão descritos a seguir.

### 4.2.1 – Sinterização convencional

As condições iniciais da sinterização convencional em forno elétrico foram determinadas a partir de ensaios dilatométricos. Medidas à taxa de aquecimento constante permitiram a obtenção da temperatura de máxima taxa de retração linear e, a partir da determinação desta temperatura, foram realizadas medidas isotérmicas com o objetivo de avaliar o comportamento da retração linear em função do tempo de sinterização.

A Figura 4.4 apresenta a retração linear (Y) e sua derivada em relação à temperatura ( $dY/dT$ ), como função da temperatura, sob taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à taxa máxima de retração (valor máximo da derivada da retração linear, em módulo), foi ~ 960 °C. Esta temperatura foi usada como indicativa da temperatura a ser empregada nos ensaios dilatométricos à temperatura constante.



**Figura 4.4:** Retração linear e sua derivada em função da temperatura de sinterização em forno elétrico.

A evolução da retração linear com o tempo de sinterização em forno elétrico também foi determinada por ensaios dilatométricos, com um estágio de aquecimento à taxa constante de 10 °C/min, seguido de patamar à temperatura escolhida.

Nas Figuras 4.5a e b são apresentadas, respectivamente, as curvas de retração linear com o tempo de sinterização, para duas temperaturas, uma abaixo (a 940 °C) e outra acima (a 980 °C) do ponto de inflexão determinado por meio do resultado apresentado na Figura 4.3 (960 °C). Pode-se observar, pela estabilização da curva de contração, que o tempo de contração a 940 °C é de aproximadamente 12 h, enquanto que a 980 °C esse tempo é de ~ 2 h. A partir destes resultados, escolheu-se a temperatura e o tempo de patamar de 980 °C/2h como condição inicial de sinterização, a fim de reduzir os custos e o tempo operacional.

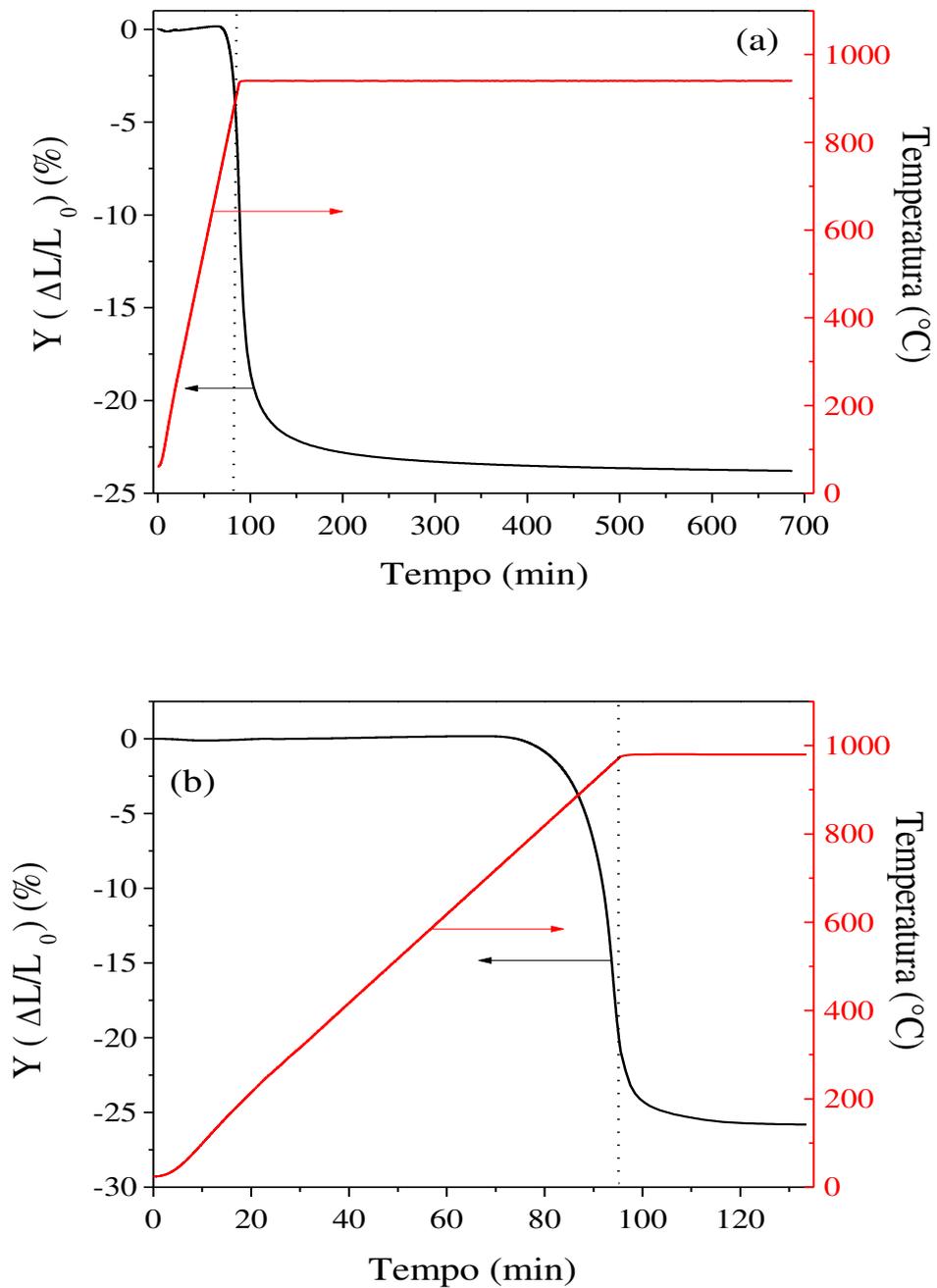
Um ponto inovador nessa etapa é justamente a redução do tempo e da temperatura de sinterização, pois, poucos autores reportam temperaturas e tempos de sinterização tão baixos quanto estes.

Jha et. al., além de nós, foram os únicos a sintetizarem o CCTO através da rota dos precursores poliméricos, entretanto utilizaram longos tempos de calcinação (até 40 h) com moagens intermediárias e sinterizaram as cerâmicas a 1000 °C por 20 h. Bender e Pan [29] sinterizaram o CCTO de 990-1100 °C, contudo, o pó obtido pela reação de estado sólido necessitou de várias etapas de moagem e calcinação. Além disso, o CCTO tem sido preparado por diversos pesquisadores através de processamento cerâmico convencional utilizando o método de síntese no estado sólido, no intervalo de temperatura de 1000-1100 °C, com tempo de tratamento térmico de até 48 h [5,7-11,18,19,25].

Neste trabalho, a redução do tempo e da temperatura de sinterização é possível devido à utilização de uma rota química e consequente diminuição do tamanho das partículas, que propicia o aumento da reatividade, devido à elevada área superficial, resultando assim em uma maior energia livre superficial, cuja redução é a força motriz no processo de sinterização [30].

Para o estudo subsequente de caracterização dielétrica (Seção 4.3.2) tornou-se necessário a sinterização em diferentes condições 1050 °C por 2 h e 1100 °C por 2 h.

A determinação da densidade ( $\rho$ ) dos corpos cerâmicos sinterizados foi realizada por meio do método de Arquimedes, utilizando pelo menos cinco cerâmicas para cada condição. Os resultados são apresentados na Tabela 2, na qual é fácil notar que a densidade permaneceu constante com o aumento da temperatura de sinterização, considerando as incertezas experimentais, permanecendo em torno de 95%.

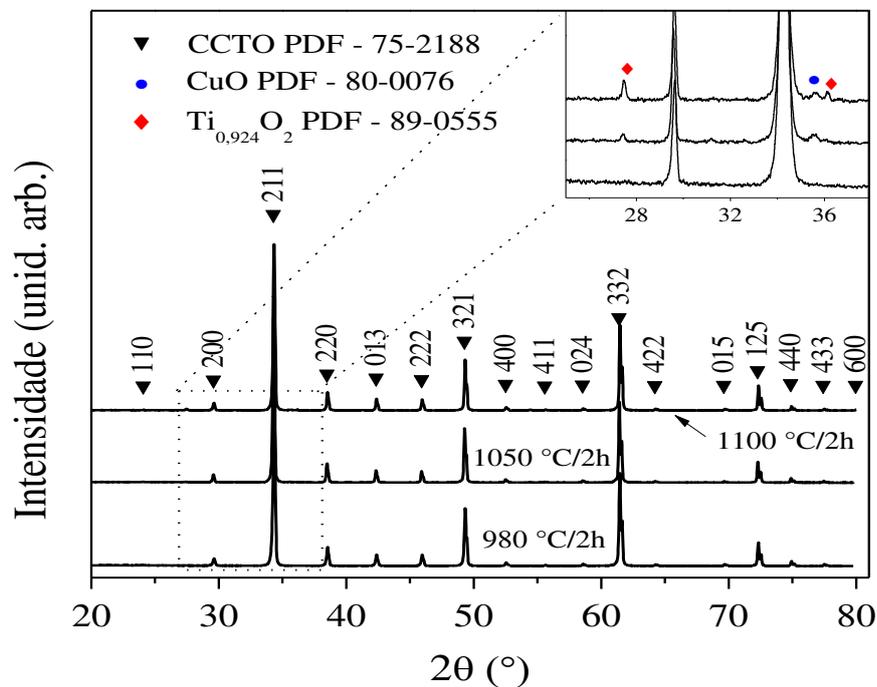


**Figura 4.5:** Retração linear em função da temperatura e do tempo de patamar para cerâmicas de CCTO: (a) temperatura de patamar de 960  $^{\circ}C$  e (b) temperatura de patamar de 980  $^{\circ}C$ .

**Tabela 2:** Valores de densidade para cerâmicas sinterizadas em forno elétrico em diferentes temperaturas e patamar de 2 h.

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$\rho_{rel} (%)$
980	$95 \pm 1$
1050	$94 \pm 1$
1100	$94 \pm 1$

Na Figura 4.6 são ilustrados os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas com tempo de patamar de 2 h. As medidas foram realizadas nos pós, obtidos após moagem das cerâmicas em almofariz de ágata. Apesar do pó inicial, calcinado a 800 °C por 5 h, apresentar fases secundárias, no difratograma da cerâmica sinterizada a 980 °C por 2 h apenas a fase CCTO foi detectada, indicando que as fases espúrias difundiram na matriz do CCTO. Com o aumento da temperatura, além da fase predominante de CCTO, é possível notar uma diminuta quantidade das fases CuO e  $Ti_{0,924}O_2$ , nas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e 1100 °C por 2 h (detalhe na Figura 4.6).



**Figura 4.6:** Difractometria de raios X das cerâmicas sinterizadas convencionalmente a diferentes temperaturas: 980 °C, 1050 °C e 1100 °C por 2 h.

Nas Figuras 4.7a - f são apresentadas imagens de MEV das cerâmicas de CCTO sinterizadas em forno elétrico a diferentes temperaturas por 2 h. Nas Figuras 4.7a e b são apresentadas as micrografias para a cerâmica sinterizada a 980 °C observa-se um crescimento anômalo de grãos, variando de poucos microns a até dezenas de microns. Este comportamento já havia sido observado em alguns trabalhos na Literatura e, apesar de não ser possível observar a presença de CuO nos difratogramas das cerâmicas sinterizadas a esta temperatura, pequenas quantidades de CuO podem ser responsáveis pelo crescimento anômalo, que comumente é observado para o CCTO [15,17,20,21,23,24,63]. Pode-se observar ainda que não há segregação de fases secundárias, cristalinas ou não, no contorno de grão (Figura 4.7b).

Nestas amostras os grãos menores possuem tamanho médio de  $1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , enquanto os grãos maiores de  $19 \pm 10 \mu\text{m}$ .

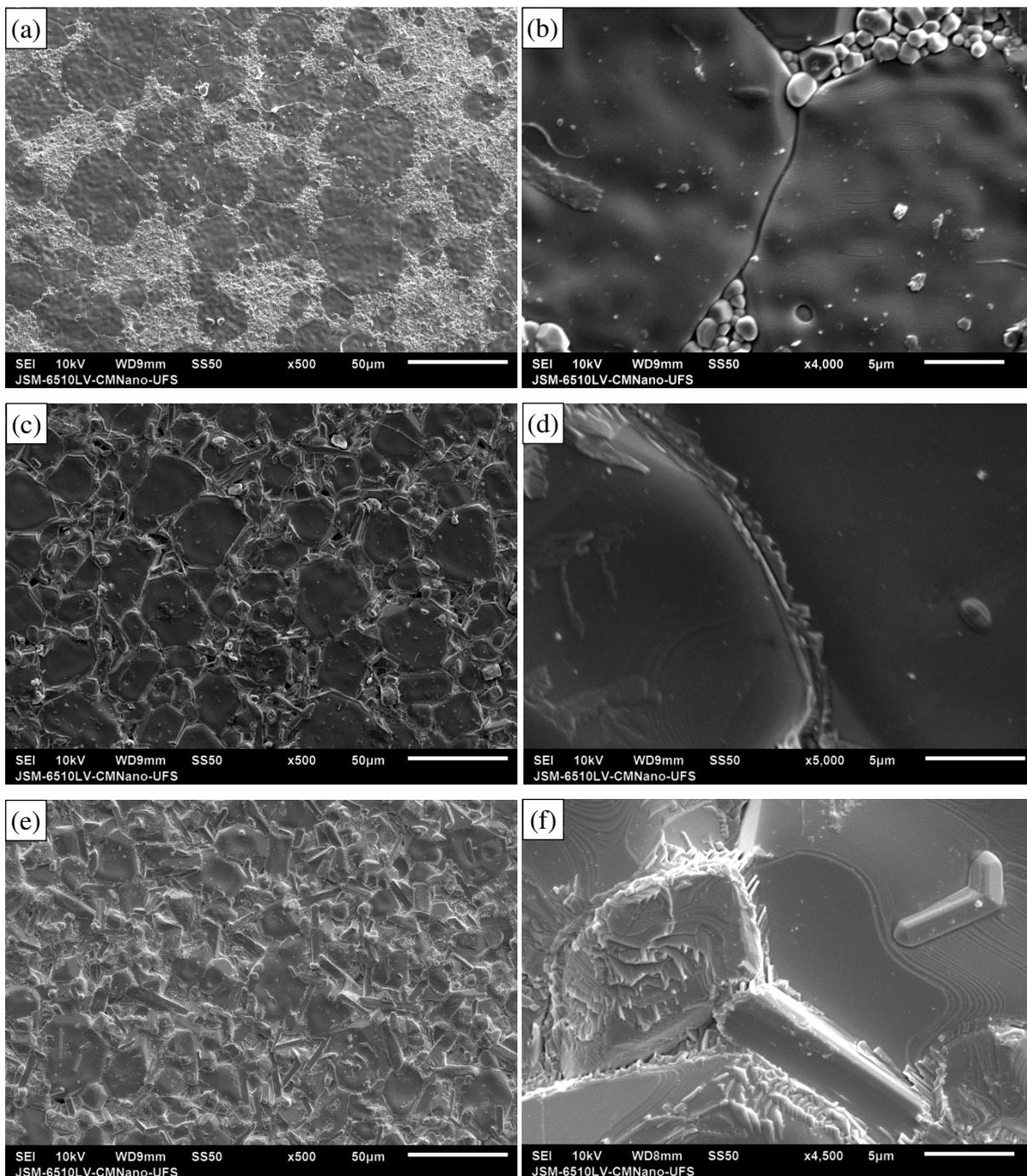
Com a elevação da temperatura de sinterização, os grãos pequenos começam a “desaparecer” (Figura 4.7c e e) e é observado um crescimento de grãos mais homogêneo, porém ainda com uma distribuição bimodal de tamanho de grãos. Também é possível observar o surgimento de fases secundárias na região de contorno de grão (Figura 4.7d e f). As cerâmicas sinterizadas a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  ainda apresentam, além dos “circulares”, grãos em forma de “bastões”, diferentemente das cerâmicas sinterizadas a temperaturas mais baixas.

O crescimento anômalo de grãos e os efeitos da temperatura de sinterização na microestrutura de cerâmicas de CCTO já foram observados na Literatura [15,17,20,21,23,24,63] e são comumente atribuídos à presença de fases ricas em Cu na região de contorno de grão.

De acordo com [16,64,65], acima de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  no CCTO passa por um processo de redução e pode ser cristalizado na região de contorno de grão formando o CuO e como consequência teríamos uma segunda fase e um crescimento anômalo de grãos.

Outra hipótese para o surgimento de fases ricas em Cu e Ti seria um desvio de estequiometria ainda durante a síntese dos pós. Em nossas amostras, acreditamos que ocorra este excesso de Cu e/ou Ti, porém não seja necessariamente devido a um desvio de estequiometria durante a síntese dos pós, e sim à migração do Cu e do Ti para a região de contorno, gerando defeitos do tipo Schottky. Como foi visto no pó calcinado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.3) e na cerâmica sinterizada a  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.6) somente a fase cristalina CCTO é observada.

Além disso, no detalhe na Figura 4.6, pode ser observado que as fases CuO e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  só aparecem após sinterização a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , e a fase  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto, é importante lembrar que a quantidade das fases espúrias observadas em nossos resultados é bastante pequena e está próxima ao limite de detecção da técnica de difração por raios X. Uma técnica mais precisa de análise química elementar poderá ser utilizada para a confirmação de nossa hipótese e será objeto de estudos futuros.



**Figura 4.7:** Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas (a) e (b) a 980 °C, (c) e (d) 1050 °C e (e) e (f) 1100 °C.

#### 4.2.2 – Sinterização a laser

No processo de sinterização a laser, um laser de CO<sub>2</sub> foi utilizado como principal fonte de calor para a sinterização. O procedimento experimental consistiu em manter o feixe de laser fixo, com diâmetro de  $(4,6 \pm 0,5)$  mm, no centro da amostra, durante todo o processo. Antes da irradiação, as amostras foram pré-aquecidas até 200 °C, a uma taxa de 50 °C/min, e mantidas a essa temperatura durante todo o processo de sinterização. Após este pré-

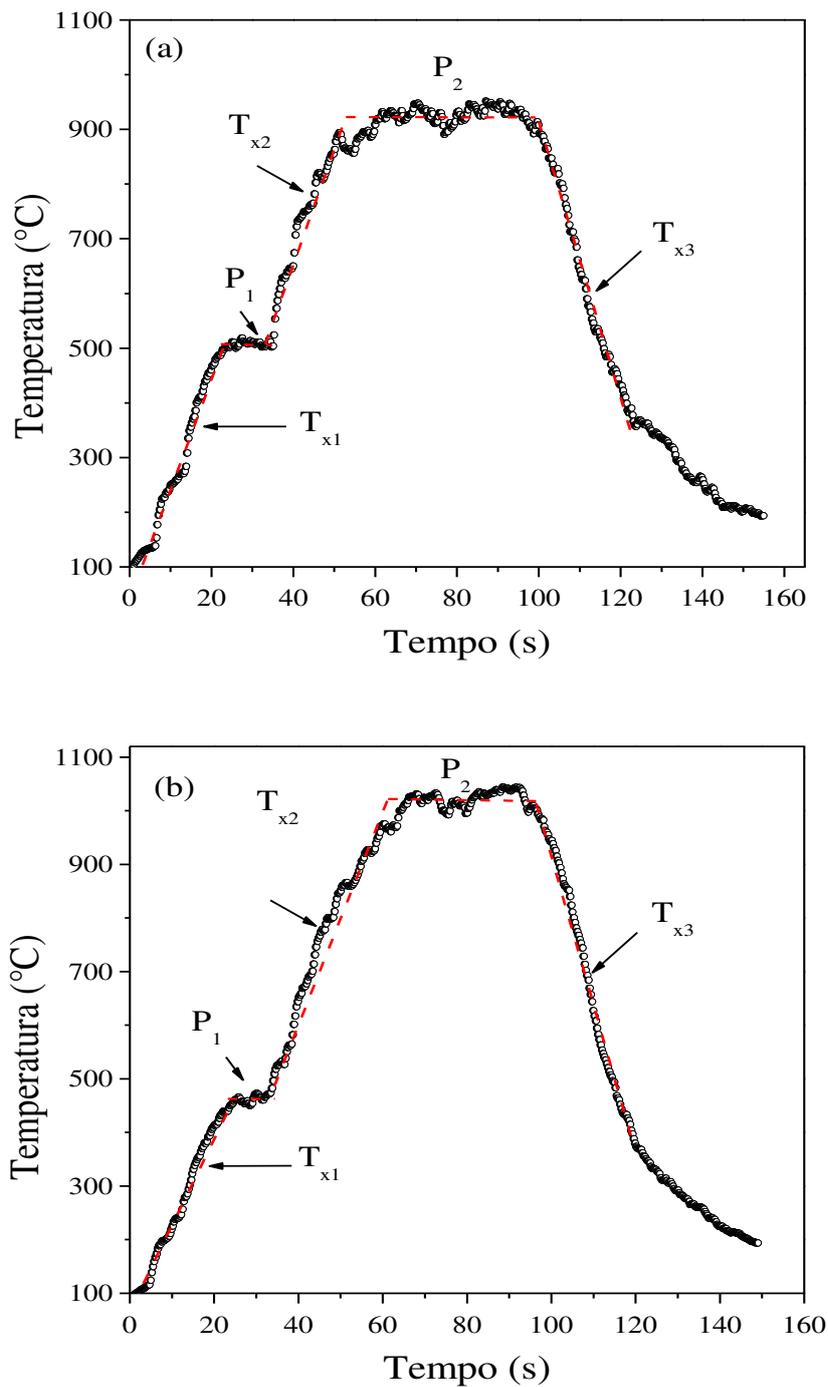
aquecimento, a densidade de potência do laser ( $P$ ) foi elevada a taxa linear de  $0,6 \text{ W/mm}^2\text{min}$  até  $0,28 \text{ W/mm}^2$  permanecendo por 15 s. Este primeiro estágio teve como objetivo diminuir o gradiente térmico inicial na amostra e proporcionar a evaporação do ligante orgânico, evitando assim a formação de trincas. Em seguida a densidade de potência foi elevada a uma taxa linear de  $1,8 \text{ W/mm}^2\text{min}$  até o valor máximo de densidade de potência ( $P_{\text{max}}$ ) permanecendo por 30 s. Após a irradiação da primeira face, a amostra foi virada e todo o processo foi repetido para a outra face da amostra. Nestas condições, o processo completo de sinterização a laser durou em torno de 5 minutos, o qual é extraordinariamente mais rápido que o processo de sinterização convencional em forno elétrico.

Durante o aquecimento a laser há uma distribuição de temperaturas no corpo irradiado decorrente da atenuação da onda eletromagnética incidente no material, e da distribuição gaussiana de intensidades do feixe [32]. A temperatura durante a sinterização a laser foi medida usando um termopar, posicionado no centro da amostra. Como as cerâmicas eram sinterizadas em duas etapas, isto é, um lado e depois o outro, a evolução da temperatura com o tempo foi medida nas duas etapas pelo menos quatro vezes para cada potência, desta forma a temperatura assumida para a cerâmica é um valor médio.

As Figuras 4.8a e b ilustram as curvas típicas da temperatura em função do tempo, durante a sinterização a laser do primeiro e do segundo lado, respectivamente, para uma cerâmica sinterizada a  $P_{\text{max}} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ . Para as outras condições estudadas, o comportamento é semelhante.

As taxas de aquecimento, bem como as temperaturas de patamares para cada potência são apresentadas na Tabela 3.  $T_{x1}$  indica a taxa de aquecimento até o primeiro patamar,  $P_1$  indica o primeiro patamar,  $T_{x2}$  a taxa de aquecimento até o segundo patamar,  $P_2$  o segundo patamar e  $T_{x3}$  a taxa de resfriamento, como ilustrado na Figura 4.8.

Como  $P_1$  e  $T_{x1}$  do primeiro lado irradiado das cerâmicas é igual em todas as amostras, ou seja, as cerâmicas à verde são aquecidas sob a mesma programação do laser, utilizamos todas as medidas de  $P_1$  e  $T_{x1}$  (incluindo potências máximas diferentes) do primeiro lado irradiado para calcular a média e o desvio padrão da média. O mesmo não pôde ser feito para o segundo lado, uma vez que a temperatura de patamar das cerâmicas a potências diferentes não era a mesma e, deste modo, as constantes termodinâmicas, como por exemplo, condutividade térmica, podem ser alteradas.



**Figura 4.8:** Evolução da temperatura com o tempo durante a sinterização a laser a  $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ : (a) Primeiro lado; (b) segundo lado da cerâmica.

Em nossos estudos foram utilizados três valores de  $P_{\max}$  ( $1,2 \text{ W/mm}^2$ ,  $1,3 \text{ W/mm}^2$  e  $1,5 \text{ W/mm}^2$ ), atingindo temperaturas entre  $930 \text{ °C}$  e  $1050 \text{ °C}$ . As taxas de aquecimento  $T_{x1}$  e  $T_{x2}$  e a temperatura de patamar  $P_1$  praticamente não variaram, considerando os erros experimentais, independente da  $P_{\max}$  utilizada. Todavia, a  $T_{x1}$  diminuiu no segundo lado da sinterização em relação ao primeiro, isto pode ser devido à eliminação do ligante orgânico durante a primeira

etapa da sinterização. Esta alteração não trouxe qualquer problema para o processo de sinterização. Também observamos que a temperatura de patamar  $P_2$  aumentou com o aumento da potência nas duas faces irradiadas da amostra. As taxas de aquecimento e resfriamento atingiram valores de aproximadamente 1200 °C/min e 1900 °C/min. Estes valores são extremamente elevados e as consequências nas propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas serão discutidas na sequência do trabalho.

**Tabela 3:** Taxas de aquecimento e resfriamento e temperaturas de patamares para cerâmicas sinterizadas a  $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ ,  $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$  e  $P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$  por 30 s.

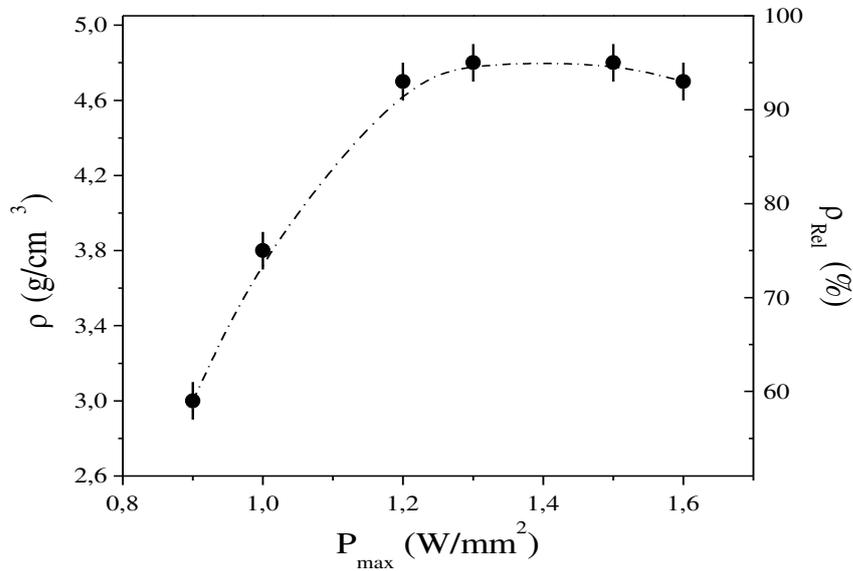
<b>Lado 1</b>					
$P_{\max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$T_{x1}$ (°C/min)	$P_1$ (°C)	$T_{x2}$ (°C/min)	$P_2$ (°C)	$T_{x3}$ (°C/min)
1,2			1120 ± 120	930 ± 20	1880 ± 160
1,3	1910 ± 250	600 ± 40	1160 ± 130	950 ± 20	1910 ± 200
1,5			1040 ± 120	1000 ± 20	1860 ± 190
<b>Lado 2</b>					
$P_{\max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$T_{x1}$ (°C/min)	$P_1$ (°C)	$T_{x2}$ (°C/min)	$P_2$ (°C)	$T_{x3}$ (°C/min)
1,2	960 ± 80	430 ± 20	1210 ± 150	970 ± 40	1870 ± 60
1,3	1000 ± 140	450 ± 30	1100 ± 90	1020 ± 20	1940 ± 230
1,5	990 ± 100	430 ± 20	1040 ± 50	1060 ± 20	1920 ± 130

Na Figura 4.9 é possível observar a evolução da densidade das amostras (medida pelo método de Arquimedes) em função da densidade de potência máxima, para um tempo de patamar de 30 s. Foram medidas pelo menos 4 amostras para cada valor de potência.

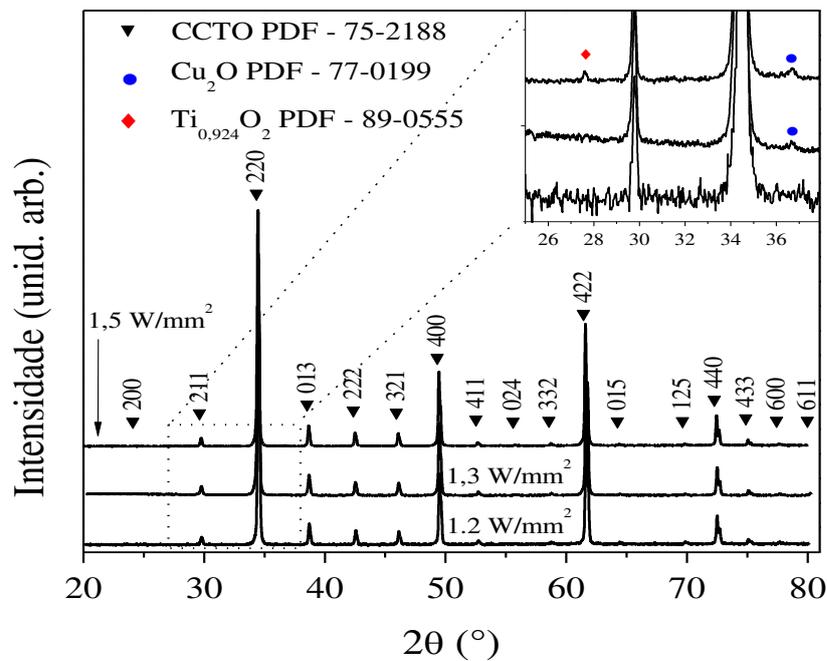
Como pode ser visto, a densidade aumenta significativamente até 1,2 W/mm<sup>2</sup>, permanecendo praticamente constante para valores de potência maiores, semelhante ao que acontecia na sinterização convencional, entretanto aqui a temperatura e o tempo de aquecimento são menores. Esta rápida densificação no processamento a laser pode estar relacionada às elevadas taxas de aquecimento, de até 1200 °C/min. Comportamento similar também foi observado por outros pesquisadores estudando materiais distintos [30-34].

Na Figura 4.10 são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser. Pode-se notar que com o aumento da  $P_{\max}$ , conseqüentemente da temperatura, começa a surgir a fase Cu<sub>2</sub>O e, aumentando ainda mais a  $P_{\max}$ , surge a fase Ti<sub>0,924</sub>O<sub>2</sub>. Diferentemente das cerâmicas sinterizadas no forno que apresentam a fase CuO, com cobre bivalente (Cu<sup>2+</sup>), as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram a fase Cu<sub>2</sub>O, com

cobre monovalente ( $\text{Cu}^+$ ). De acordo com [16,64,65], o  $\text{Cu}^{2+}$  reduz para  $\text{Cu}^+$  a  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e durante o resfriamento no forno, relativamente lento, ocorre a reoxidação. Já no laser, cujo resfriamento ocorre muito rapidamente com taxa de  $\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , a reoxidação do  $\text{Cu}^+$  em  $\text{Cu}^{2+}$  é frustrada, formando a fase com cobre monovalente.

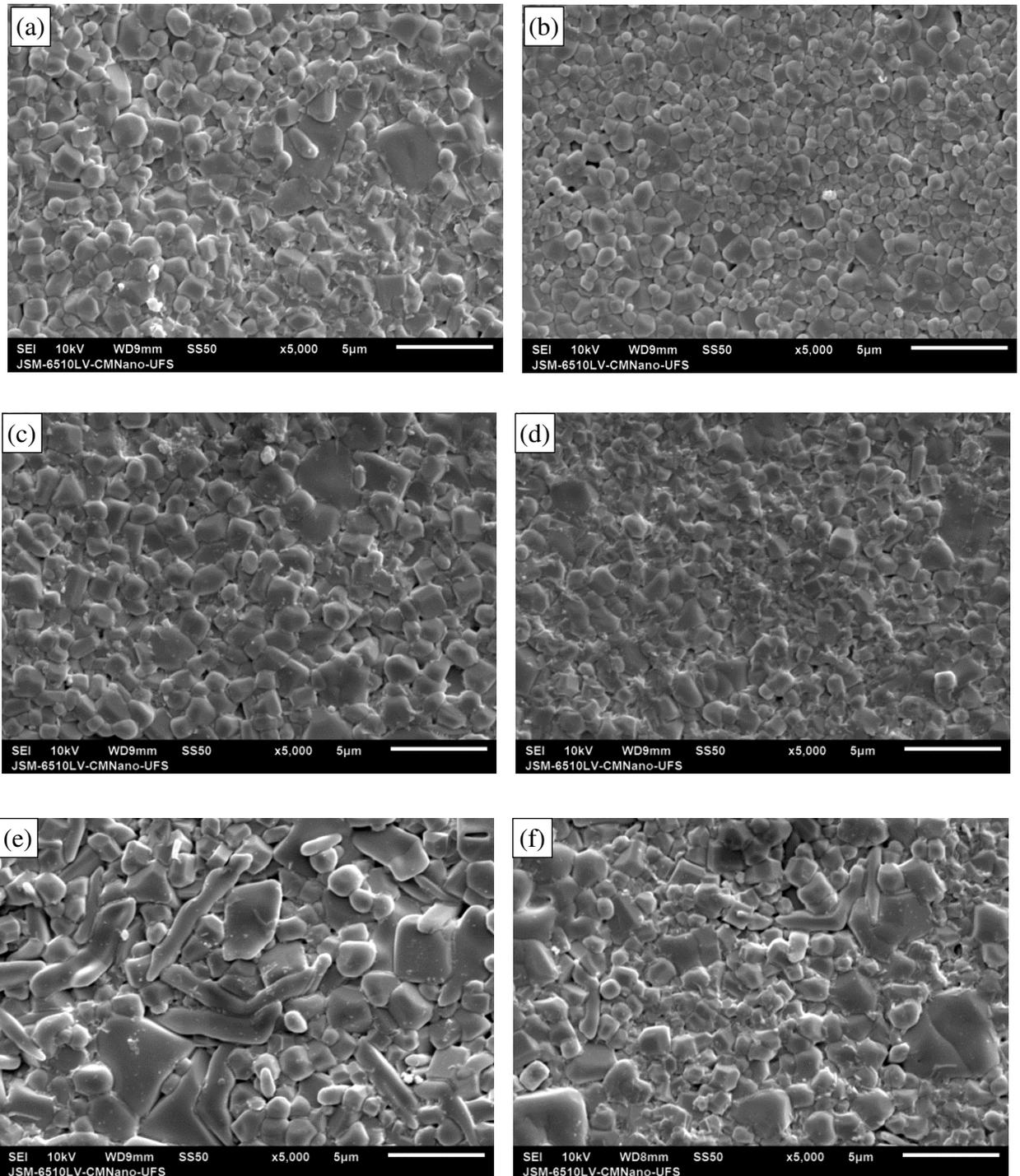


**Figura 4.9:** Densidade ( $\rho$ ) e densidade relativa ( $\rho_{\text{Rel}}$ ) das cerâmicas sinterizadas a laser em função da densidade de potência máxima ( $P_{\text{max}}$ ), para um patamar de 30 s.  $\rho_0 = 5,05\text{ g}/\text{cm}^3$ [2]. As linhas são apenas guia para os olhos.



**Figura 4.10:** Difratometria de raios X das cerâmicas sinterizadas a  $P_{\text{max}} = 1,2\text{ W}/\text{mm}^2$ ,  $P_{\text{max}} = 1,3\text{ W}/\text{mm}^2$  e  $P_{\text{max}} = 1,5\text{ W}/\text{mm}^2$  por 30 s.

Na Figura 4.11 são apresentadas imagens de MEV da superfície no centro (Figura 4.11a, c e e) e na borda (Figura 4.11b, d e f) das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser em três condições distintas.



**Figura 4.11:** Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas: (a) e (b)  $P_{max} = 1,2$  W/mm<sup>2</sup>, centro e borda, respectivamente; (c) e (d) a  $P_{max} = 1,3$  W/mm<sup>2</sup>, centro e borda, respectivamente; (e) e (f) a  $P_{max} = 1,5$  W/mm<sup>2</sup>, centro e borda, respectivamente.

Na Tabela 4 são resumidas as condições de sinterização, densidades e tamanho médio de grãos (AGS) no centro e na borda das amostras estudadas, o sinal  $\pm$  indica a distribuição de tamanho de grãos, que foi determinado pelo método dos interceptos para todas as condições [66]. É possível observar pelas imagens de MEV que as amostras sinterizadas a  $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$  e  $1,3 \text{ W/mm}^2$  apresentam uma microestrutura homogênea, sem crescimento anômalo de grãos, diferente das cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Também podemos observar que praticamente não há diferença entre a borda e o centro da cerâmica sinterizada a  $P_{\max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$  (Figura 4.11c e d), indicando que, apesar do feixe laser ter perfil gaussiano, não há grande variação da temperatura entre o centro e a borda da cerâmica nesta condição. Já a amostra sinterizada a  $P_{\max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$  apresentou uma microestrutura heterogênea com crescimento anômalo de grãos, o que sugere segregação de fase no contorno de grão, como é comum em processos de sinterização convencional para este material [15,17,20,24,67], e como foi discutido na seção anterior.

**Tabela 4:** Condições de sinterização, densidades e tamanho médio de grãos (AGS) das amostras estudadas.

$P_{\max} \text{ (W/mm}^2\text{)}$	$\rho_{\text{Rel}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	AGS (nm), centro	AGS (nm), borda
1,2	$93 \pm 1$	$650 \pm 340$	$530 \pm 300$
1,3	$95 \pm 1$	$890 \pm 460$	$820 \pm 400$
1,5	$95 \pm 1$	$1600 \pm 700$	$1100 \pm 500$

#### 4.2.3-Conclusões da seção

Cerâmicas de CCTO foram sinterizadas por dois métodos distintos alcançando em ambos os métodos densidade relativa igual ou superiores a 94%. A técnica de sinterização a laser se mostrou eficiente na obtenção de corpos cerâmicos com tamanho médio de grãos de até 650 nm, além de ter possibilitado a obtenção de cerâmicas com boa homogeneidade microestrutural, sem crescimento anômalo de grãos, como observado nas cerâmicas sinterizadas convencionalmente, e livre de trincas. Este resultado é bastante inovador, uma vez que, até o presente momento não há relatos na Literatura da sinterização de cerâmicas de CCTO utilizando a radiação laser.

É importante lembrar que o objetivo deste trabalho não foi a sinterização de cerâmicas com tamanho de grão nanométricos, dessa forma, acreditamos que o tamanho de grãos nas cerâmicas sinterizadas a laser ainda pode ser reduzido, proporcionando o estudo do efeito do

tamanho de grãos em cerâmicas de CCTO. Sugestões sobre possíveis modificações no processo de sinterização serão descritas no Capítulo 6.

Do ponto de vista estrutural, foram observadas cerâmicas com fase única após sinterização a 980 °C/2h e no laser a  $P_{\max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ . Com a elevação da temperatura de sinterização no forno e da potência no laser, algumas fases espúrias se tornaram estáveis. Na cerâmica convencional observamos a estabilização das fases CuO e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  enquanto que nas cerâmicas sinterizadas a laser as fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  mostraram-se estáveis. A formação destas fases foi discutida e é comumente associada à redução do  $\text{Cu}^{2+}$  e consequente migração para a região de contorno de grão, formando defeitos do tipo Schottky. Acreditamos que a estabilização da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  se deve às elevadas taxas de resfriamento durante a sinterização a laser, evitando assim sua reoxidação e consequente formação do CuO.

As diferenças microestrutural e estrutural ocorrem unicamente devido às diferentes técnicas de sinterização empregadas aqui, uma vez que as cerâmicas partiram do mesmo pó precursor. As consequências destas alterações nas propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO serão discutidas na próxima seção.

### **4.3 – Refinamento Rietveld e Caracterização dielétrica**

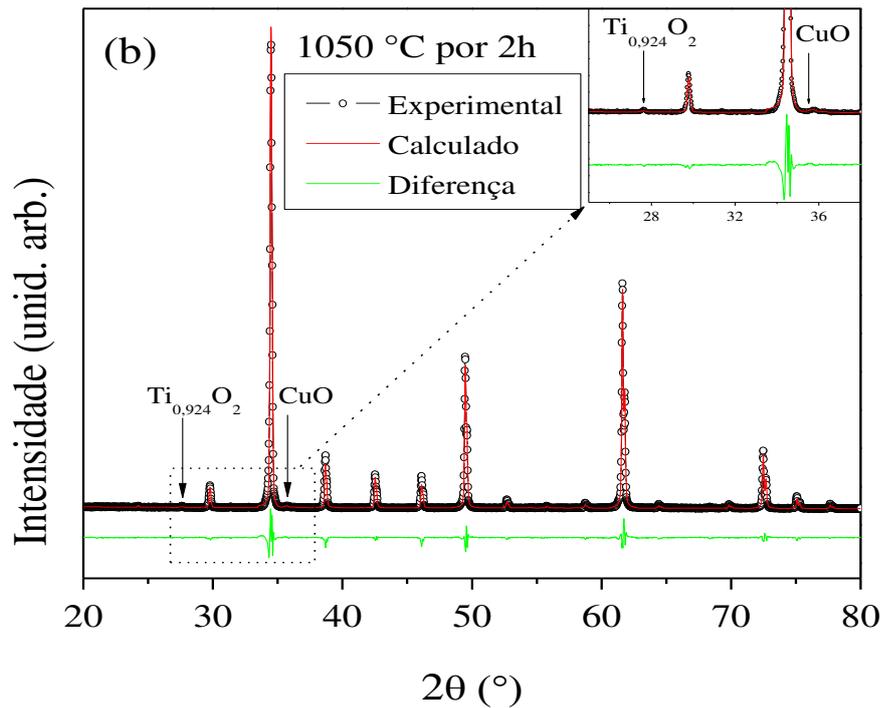
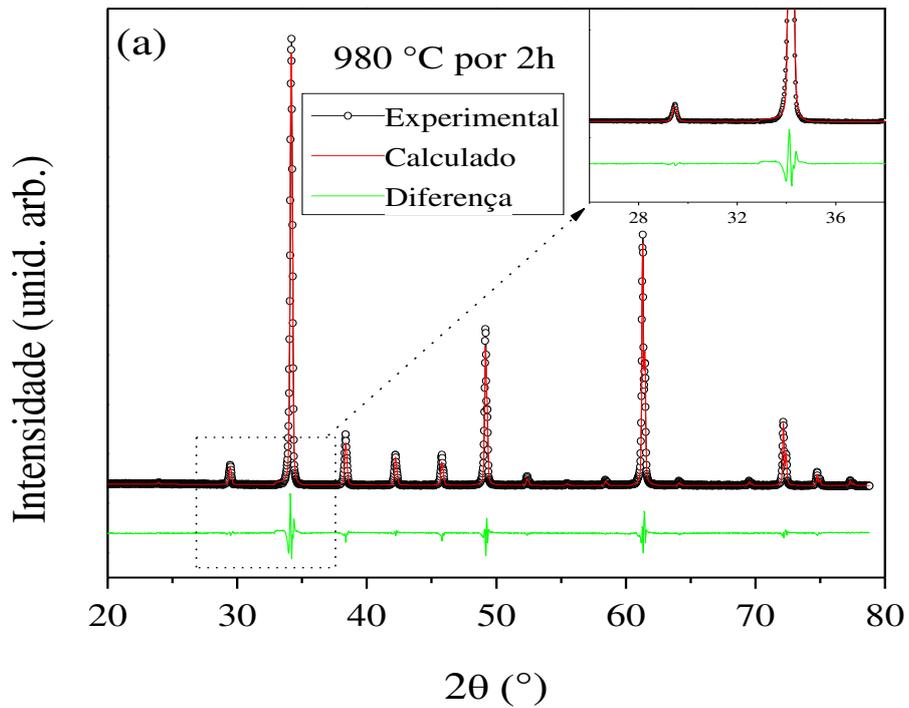
Nesta seção discutiremos os resultados da caracterização dielétrica das cerâmicas de CCTO sinterizadas pelos dois métodos e como auxílio no entendimento destas propriedades foi realizado o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld [60].

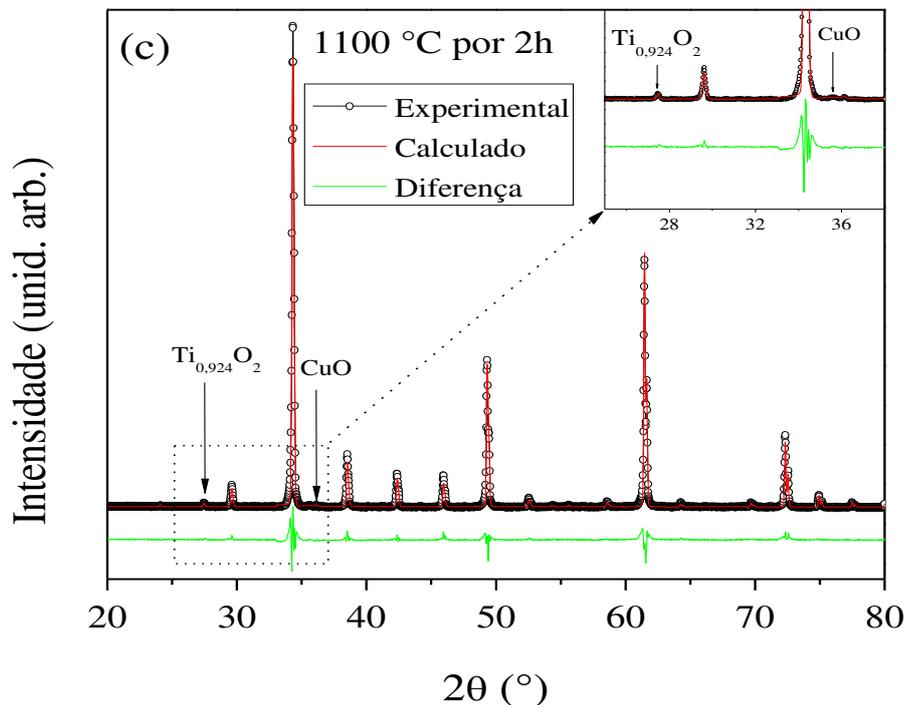
#### **4.3.1 – Refinamento Rietveld**

Com o objetivo de quantificar as fases indesejadas observadas nos difratogramas de raios X dos corpos cerâmicos sinterizados, realizou-se o refinamento Rietveld dos difratogramas das cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos estudados.

Nas Figuras 4.12a, b e c são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas, após moagem, sinterizadas convencionalmente a 980 °C, 1050 °C e 1100 °C por 2 h, respectivamente. Nestes gráficos, os pontos indicam os dados experimentais, a linha vermelha é o difratograma simulado e a linha verde é a diferença entre os dados experimentais e o simulado. Como pode ser visto, o difratograma da cerâmica sinterizada a 980 °C por 2 h, apenas a fase  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi detectada, enquanto que nas amostras sinterizadas a 1050 °C e 1100 °C, além da fase predominante  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , detectou-se também a presença das fases

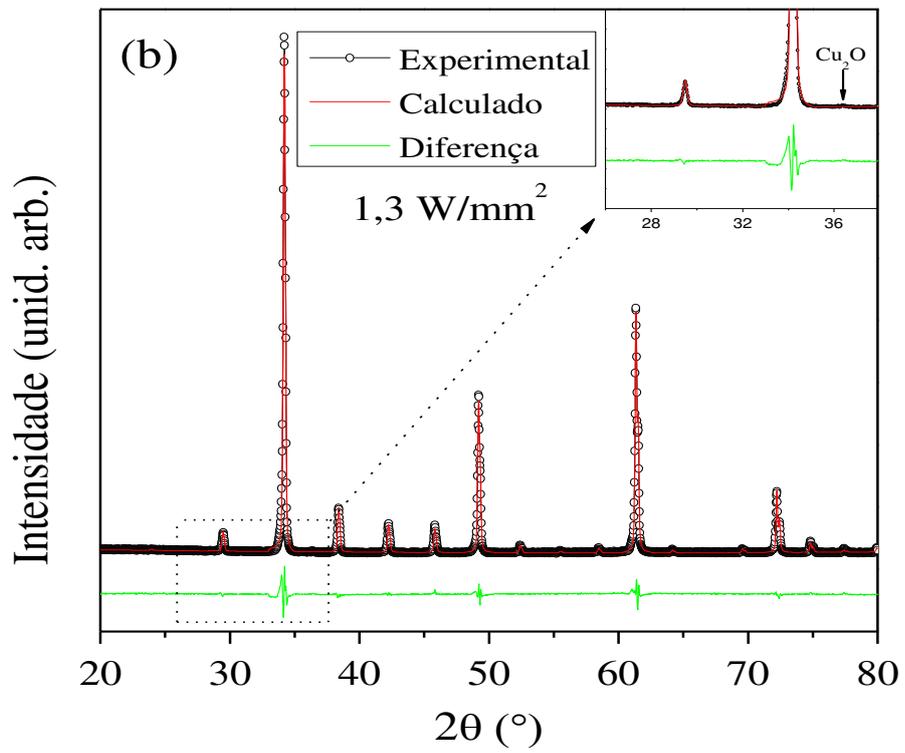
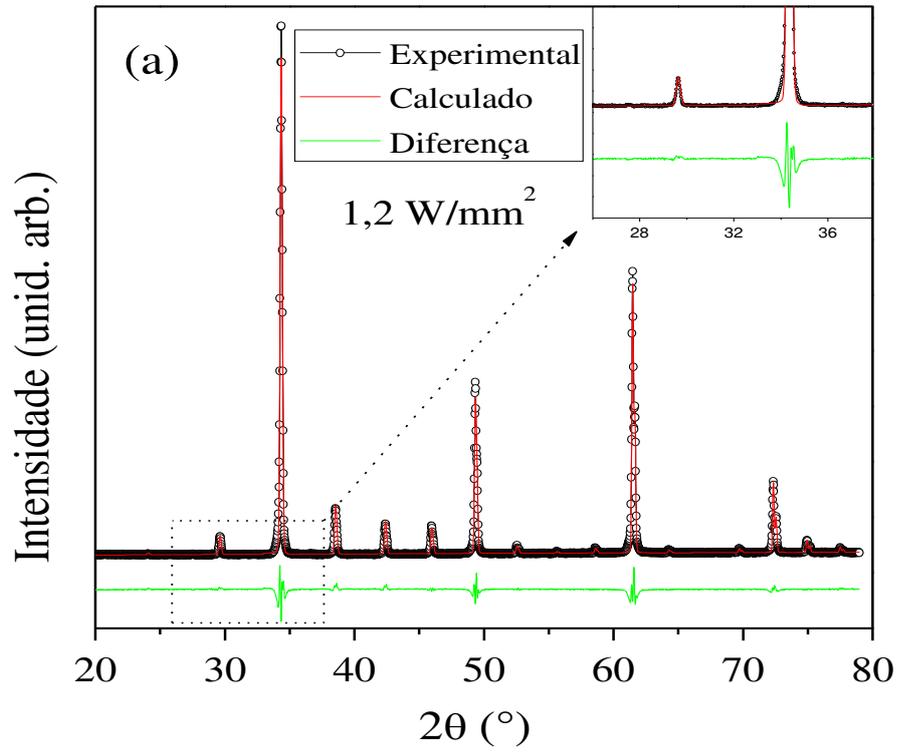
CuO e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  em quantidades inferiores a 2 %wt. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por meio das imagens de MEV que sugerem uma segunda fase na região de contorno de grão das cerâmicas. Em detalhe, ainda na Figura 4.12, são apresentadas as regiões na qual as fases indesejadas foram observadas, bem como a curva de refinamento de cada fase.

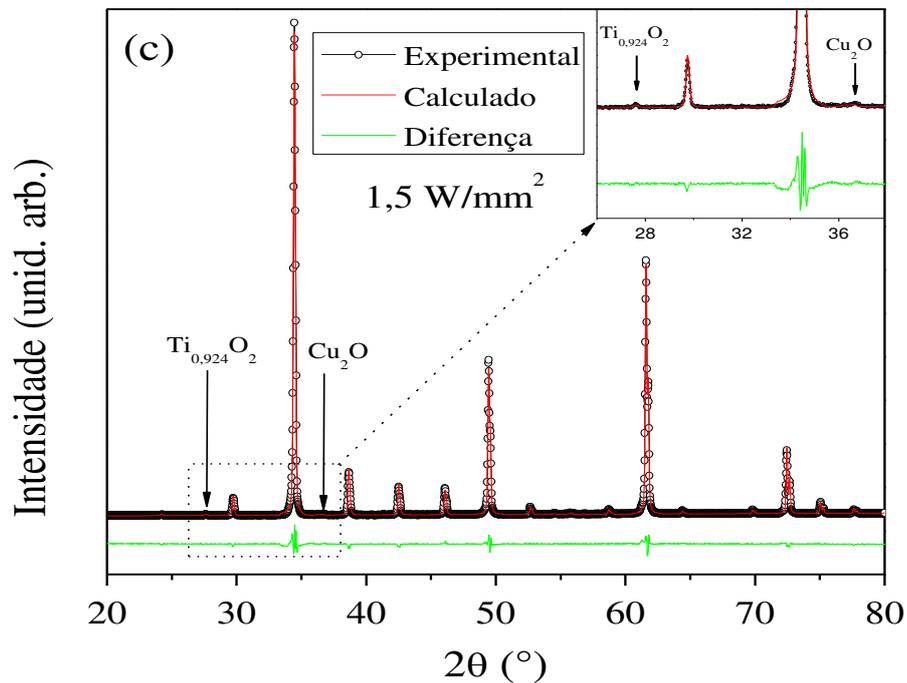




**Figura 4.12:** Difratogramas de raios X ajustados por meio do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para as cerâmicas sinterizadas a 980 °C (a), 1050 °C (b) e 1100 °C (c) por 2 h.

Nas Figuras 4.13a, b e c são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas, após moagem, sinterizadas a laser a  $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ ,  $1,3 \text{ W/mm}^2$  e  $1,5 \text{ W/mm}^2$  por 30 s, respectivamente. Como pode ser visto, o difratograma da cerâmica sinterizada a  $1,2 \text{ W/mm}^2$ , apenas a fase  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  foi detectada, enquanto que para as outras condições, além da fase majoritária  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , detectou-se também a presença das fases  $Cu_2O$ , na amostra sinterizada a  $1,3 \text{ W/mm}^2$ , e as fase  $Cu_2O$  e  $Ti_{0,924}O_2$ , na amostra sinterizada a  $1,5 \text{ W/mm}^2$ , em quantidades inferiores a 1 %wt. Em detalhe, ainda na Figura 4.13, são apresentadas as regiões na qual as fases indesejadas foram observadas, bem como a curva de refinamento de cada fase.





**Figura 4.13:** Difractogramas de raios X ajustados por meio do método Rietveld, utilizando o programa DBWS, para a cerâmica sinterizada a  $P_{\text{máx}} = 1,2 \text{ W/mm}^2$  (a),  $P_{\text{máx}} = 1,3 \text{ W/mm}^2$  (b)  $P_{\text{máx}} = 1,5 \text{ W/mm}^2$  (c) por 30 s.

Na Tabela 5 são resumidos os parâmetros de cela (a), proporções das fases espúrias e os parâmetros de qualidade do ajuste  $R_{\text{Bragg}}$  e  $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ . Os valores de  $R_{\text{Bragg}}$  ( $< 5$ ) e  $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$  (em torno de 1) estão dentro dos aceitáveis na Literatura. Também pode ser observado que os parâmetros de rede determinados estão em boa concordância com os valores da Literatura (também apresentado na Tabela 5) [2-2].

**Tabela 5:** Detalhes do refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX das cerâmicas sinterizadas.

Estrutura cúbica de corpo - grupo espacial Im3						
T (°C)	a (Å)	$R_{\text{Bragg}}$	$R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ (%)	CCTO (%wt)	CuO (% wt)	Ti <sub>0,924</sub> O <sub>2</sub> (% wt)
980	7,3874	4,58	1,04	100	*	*
1050	7,3776	3,22	0,99	98,5 ± 0,5	1,2	0,3
1100	7,3827	4,74	1,41	97,0 ± 0,3	1,0	2,0
$P_{\text{máx}}$ (W/mm <sup>2</sup> )	Cu <sub>2</sub> O					
1,2	7,3815	6,74	1,17	100	*	*
1,3	7,3823	3,68	0,83	100	+	*
1,5	7,3806	2,51	0,70	99,3 ± 0,4	0,2	0,5
Ref.[2]	7,391	-	-	100	-	-
Ref.[2]	7,3798					

\* A fase não foi observada no difratograma.

+ A fase foi refinada, porém devido à pequena quantidade não obtivemos valores confiáveis.

Por outro lado, apesar dos parâmetros de qualidade dos ajustes serem suficientemente bons, a quantidade das fases espúrias observadas em nossas amostras é bastante pequena e, portanto os valores ficam próximos ao limite de detecção da técnica, ou seja, o erro absoluto é grande. Entretanto, é suficiente observar que os resultados do refinamento corroboram com a análise qualitativa feita através das intensidades relativas dos picos principais das fases (Seção 4.2.1 Figura 4.6 e Seção 4.2.2 Figura 4.10), isto é, há uma evolução da quantidade fases espúrias CuO, Cu<sub>2</sub>O e Ti<sub>0,924</sub>O<sub>2</sub> com o aumento da temperatura.

### 4.3.2 – Caracterização dielétrica

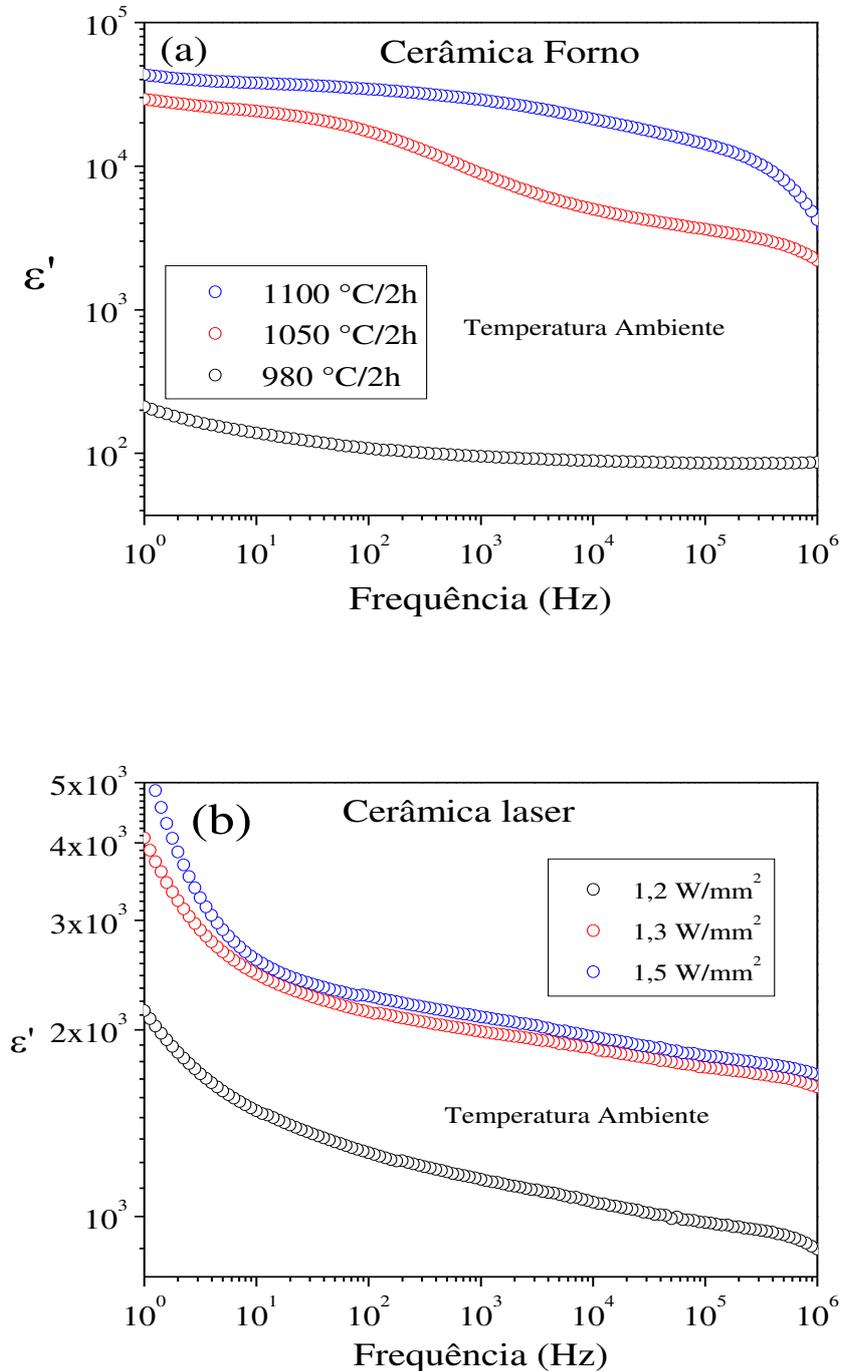
A caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos sinterizados convencionalmente em forno elétrico e no laser foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são apresentadas, respectivamente, as curvas da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e da perda dielétrica ( $tg\delta$ ) em função da frequência, medidas à temperatura ambiente para as cerâmicas produzidas pelos dois métodos. São apresentadas as curvas para três diferentes temperaturas de sinterização (980 °C, 1050°C e 1100°C) com patamar de 2 h e três valores de potência (1,2 W/mm<sup>2</sup>, 1,3 W/mm<sup>2</sup> e 1,5 W/mm<sup>2</sup>) com patamar de 30 s. As grandezas  $\epsilon'$  e  $tg\delta$  foram calculadas a partir dos dados experimentais de impedância e das dimensões das amostras de acordo com as equações (2.5) e (2.7). Abaixo de 1 kHz e acima de 1 MHz os valores de  $\epsilon'$  e  $tg\delta$  sofrem dispersão devido à polarização interfacial que ocorre em regiões de baixa frequência e à contribuição de termos indutivos a altas frequências.

A diminuição da constante dielétrica a altas frequências indica que há presença de heterogeneidade elétrica, com grãos mais condutivos em relação aos contornos de grão, mais pronunciada nas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e 1100 °C e nas sinterizada a laser. Adams et. al. [25] reportaram através de dados de espectroscopia de impedância que cerâmicas de CCTO apresentaram heterogeneidade elétrica, consistindo de grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes. Este comportamento de semicondutividade do grão não foi observado em nossos resultados, e a caracterização elétrica será objeto de estudos futuros.

Também observamos que a constante dielétrica em ambos os casos aumenta com o aumento da temperatura (convencional) e potência (laser) (Figura 4.14), este aumento chega a duas ordens de grandeza nas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e 1100 °C quando comparada com as sinterizadas a 980 °C, e duas vezes no caso das cerâmicas sinterizadas a laser a  $P_{m\acute{a}x} = 1,3 \text{ W/mm}^2$  e  $P_{m\acute{a}x} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ , em relação à sinterizada a  $P_{m\acute{a}x} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ . Uma associação direta desse aumento poderia ser dada pela possível elevação da densidade relativa

das cerâmicas com o aumento da temperatura, porém a densidade relativa em todas as nossas amostras está entre 94% e 95%.

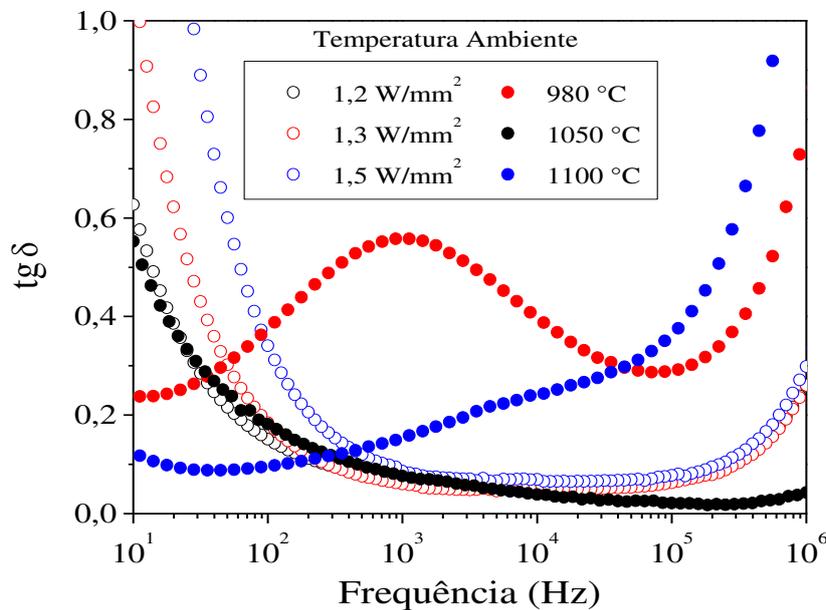


**Figura 4.14:** Constante dielétrica  $\epsilon'$  em função da frequência medida à temperatura ambiente para cerâmicas sinterizadas: (a) Convencionalmente em forno elétrico e (b) a laser.

Guo et. al. [23] reportaram um comportamento semelhante e sugeriram que o aumento na constante dielétrica é devido à segregação de íons de Cu no contorno de grão. Por outro lado, Bender e Pan [20], que também obtiveram grandes variações da constante dielétrica com

a temperatura de sinterização (variando de 714 a 82450 com perda de 0,014 a 0,98 para cerâmicas sinterizadas a 990 e 1050 °C, respectivamente), sugeriram que uma maior concentração de defeitos dentro do grão resulta em um aumento de sua condutividade e, conseqüentemente, maior constante dielétrica efetiva, porém com um grande aumento da perda dielétrica.

Por outro lado, Adams et. al. [18] observaram, em cerâmicas sinterizadas a 1100 °C por 3 h e 24 h, um aumento da constante dielétrica de 9000 para 280000 medidas a 1 kHz e a temperatura ambiente, e atribuíram a elevação da constante dielétrica à microestrutura, cujo tamanho médio de grãos variou de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  nas duas amostras estudadas.



**Figura 4.15:** Perda dielétrica  $tg\delta$  em função da frequência medida à temperatura ambiente para cerâmicas sinterizadas: (a) Convencionalmente em forno elétrico e (b) a laser.

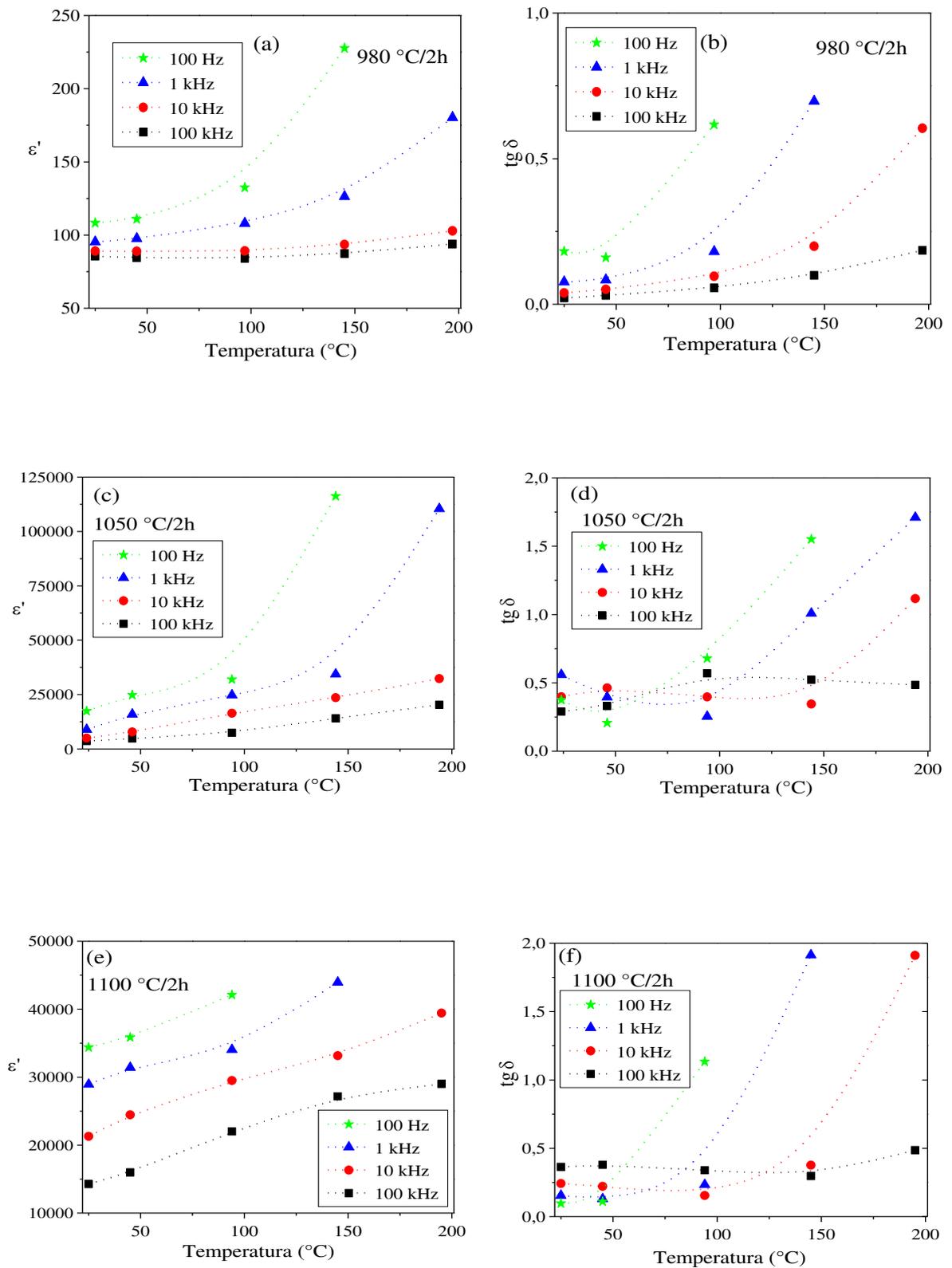
Comparando especificamente os valores de  $tg\delta$  (Figura 4.15) das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, pode ser visto que na faixa de 100 Hz a 1 MHz as cerâmicas sinterizadas a laser apresentam uma perda dielétrica menor, com exceção da amostra sinterizada a 980 °C, porém nesta amostra a  $\epsilon'$  também é bem menor (100). Este resultado é bastante importante uma vez que para possíveis aplicações para dielétricos em capacitores cerâmicos é importante uma baixa perda dielétrica e alta constante dielétrica, ou seja, capacitância. Estes resultados podem também ser vistos na Tabela 6, na qual são resumidos alguns valores de  $\epsilon'$  e  $tg\delta$  obtidos para as cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos. De uma maneira geral, a constante e a perda dielétrica aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, nos dois métodos.

**Tabela 6:** Valores de  $\varepsilon'$  e  $tg\delta$  obtidos para as cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos.

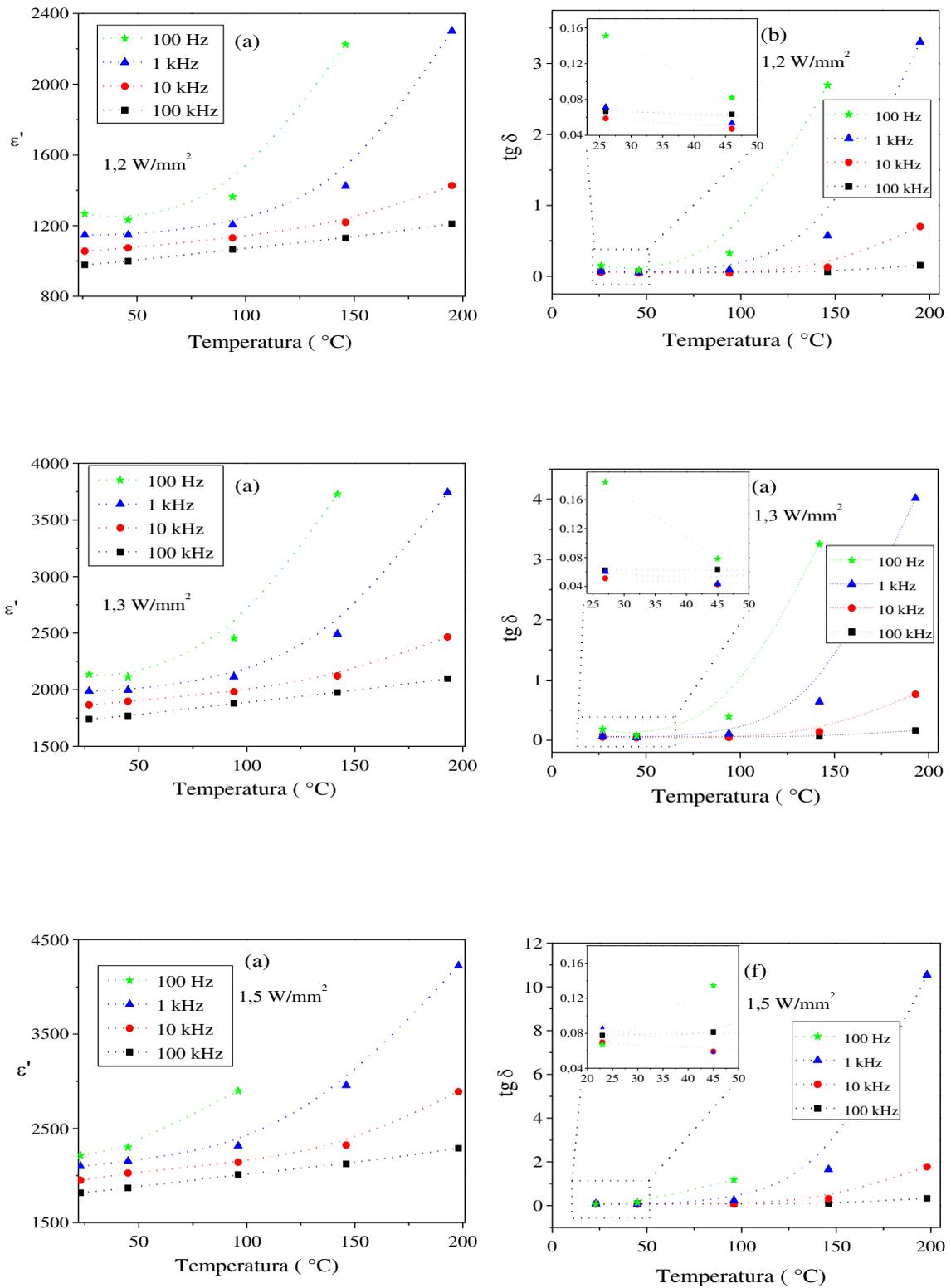
<b>Forno</b>						
T (°C)	$\rho_{rel}$ (%)	AGS (nm)	$\varepsilon'$ (10 kHz)	$\varepsilon'$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)
980	95 ± 1	Bimodal	90	95	0,04	0,08
1050	94 ± 1	Bimodal	5000	9000	0,4	0,6
1100	94 ± 1	Bimodal	21000	29000	0,2	0,2
<b>Laser</b>						
$P_{max}$ (W/mm <sup>2</sup> )	$\rho_{rel}$ (%)	AGS (nm)	$\varepsilon'$ (10 kHz)	$\varepsilon'$ (1 kHz)	$tg\delta$ (10 kHz)	$tg\delta$ (1 kHz)
1,2	93 ± 1	650 ± 340	1050	1150	0,06	0,07
1,3	95 ± 1	890 ± 460	1900	2000	0,05	0,06
1,5	95 ± 1	1600 ± 700	2000	2100	0,07	0,09

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os diagramas de permissividade em função da temperatura para frequências  $f = 100$  kHz, 10 kHz, 1 kHz e 100 kHz, para cerâmicas sinterizadas convencionalmente a 980 °C, 1050 °C e 1100 °C por 2 h (Figura 4.16) e a laser a 1,2 W/mm<sup>2</sup>, 1,3 W/mm<sup>2</sup> e 1,5 W/mm<sup>2</sup> por 30 s. Nestas curvas os pontos representam as medidas em cada temperatura e as linhas tracejadas servem apenas de guia para os olhos. De uma maneira geral a  $\varepsilon'$  diminui com o aumento da frequência de medida para todas as condições de sinterização, no intervalo de temperaturas medido. Este comportamento é atribuído à mudança da resposta da região de contorno de grão, em frequências mais baixas, para a região do grão em frequências mais altas. Com a elevação da temperatura, há um aumento acentuado da  $\varepsilon'$  e da  $tg\delta$  como resultado de uma maior contribuição dos processos condutivos e polarização interfacial, ou seja, há uma forte contribuição da interface eletrodo/superfície da amostra.

Ainda com relação às Figuras 4.16 e 4.17, pode-se observar que a  $\varepsilon'$  possui pouca variação com a temperatura, diferentemente dos óxidos ferroelétricos ou relaxores, nos quais grandes variações de  $\varepsilon'$  são observadas próximo à Temperatura de Curie. Este comportamento é comumente observado para o CCTO e nenhuma transição de fase tem sido observada desde -238 °C até 1000 /C [3-4]



**Figura 4.16:** Dependência da  $\epsilon'$  e  $\text{tg}\delta$  com a temperatura para várias frequências e para cerâmicas de CCTO sinterizadas em forno a: (a) e (b) 980 °C, (c) e (d) 1050 °C e (e) e (f) 1100 °C com patamar de 2 h.



**Figura 4.17:** Dependência de  $\epsilon'$  e  $\text{tg}\delta$  com a temperatura para várias frequências e para as cerâmicas de CCTO sinterizadas laser a  $P_{\text{máx}} = 1,2 \text{ W/mm}^2$  (a) e (b), a  $P_{\text{máx}} = 1,3 \text{ W/mm}^2$  (c) e (d) e a  $P_{\text{máx}} = 1,5 \text{ W/mm}^2$  (e) e (f) com patamar de 30 s.

### 4.3.3-Conclusões da Seção

Comparando os resultados de constante dielétrica e refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, pôde-se verificar que existe uma relação estreita entre o aumento da constante dielétrica e o surgimento das fases espúrias de CuO, Cu<sub>2</sub>O e Ti<sub>0,924</sub>O<sub>2</sub>. Comparando os resultados da Seção 4.3.1 e 4.3.2 observa-se que com o aumento da temperatura (ou potência no laser) de sinterização, há o surgimento e posterior aumento da quantidade das fases espúrias e, como consequência, o aumento da constante dielétrica. Esta observação é reforçada se compararmos as amostras sinterizadas no laser com as sinterizadas convencionalmente, nesta última a quantidade de fases espúrias é maior e, conseqüentemente a constante dielétrica também é maior. Este mesmo comportamento é observado considerando o ponto de vista da perda dielétrica, a qual aumenta com o aumento da temperatura (ou potência) de sinterização. Diversos trabalhos na Literatura [7-8,10,12-13,15-16,20,24,26] relatam a constante dielétrica gigante no CCTO e também reportam ou apresentam em seus resultados a presença de fases espúrias, principalmente CuO, porém existem poucos relatos [68] a respeito de sua verdadeira influência na constante dielétrica total.

Outro fato relevante é que acima de 1000 °C, o Cu<sup>2+</sup> pode sofrer redução formando o Cu<sup>+</sup> e após o resfriamento da amostra ocorre novamente a estabilização do Cu<sup>2+</sup> [16,64,65]. Acreditamos que durante esse processo de redução ocorre a segregação de íons de Cu na região de contorno de grão, formando defeitos do tipo Schottky, e conseqüentemente a estabilização de fases secundárias de CuO. No caso da sinterização a laser, como as taxas de resfriamento são extremamente rápidas, não há tempo para a reoxidação do Cu, tornando-se estável a fase Cu<sub>2</sub>O à temperatura ambiente. A formação da fase Ti<sub>0,924</sub>O<sub>2</sub> seria então uma consequência para compensação iônica no interior do grão. Adicionalmente, uma constante dielétrica tão baixa quanto 100 (medida à temperatura ambiente) nunca foi reportada para o CCTO, provavelmente porque é a primeira vez que tempos e temperaturas de sinterização tão baixos são empregados na produção deste material, resultando em um material com fase única CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Estas nossas observações e o mecanismo proposto estão de acordo com o modelo IBCL, o mais aceito atualmente para explicar as propriedades dielétricas no CCTO, e que sugere que a constante dielétrica gigante ocorre devido à presença de uma dupla barreira do tipo Schottky na região de contorno de grão como resultados de defeitos extrínsecos.

Vale ressaltar que medidas de impedância nas cerâmicas sinterizadas a 980 °C por 2 h utilizando eletrodos de prata, ao invés de platina, foram realizadas e os resultados foram idênticos (Estes resultados não foram apresentados no presente trabalho). Esta observação contraria o modelo proposto por Lunkenheimer et. al. [8] que associa a alta constante dielétrica no CCTO a um simples efeito de interação superficial.

Finalmente, os valores de  $\epsilon'$  obtidos no presente trabalho estão dentro daqueles observados na Literatura. Em particular para as cerâmicas sinterizadas a laser, foram obtidos altos valores de constante dielétrica, em torno de 2000 a 1 kHz para a cerâmica sinterizada a 1,3 W/mm<sup>2</sup>, com baixa perda dielétrica (0,06). Este valor é um dos mais baixos já registrados. Acreditamos dessa forma que a sinterização a laser pode ser uma importante ferramenta para a otimização das propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO e conseqüentemente futuras aplicações no mercado de capacitores e dispositivos eletrônicos, cada vez mais concorrido e valorizado nos dias de hoje.

## **5-Conclusões**

Pós de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foram sintetizados com sucesso por meio do método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini. Após calcinação a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  os pós apresentaram a fase cristalina única desejada, porém para a sinterização foi suficiente usar o pó calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h. A partir deste pó, as cerâmicas pelos dois métodos distintos, estudados aqui, alcançaram uma densidade relativa igual ou superiores a 94%.

A metodologia desenvolvida para a sinterização a laser mostrou-se eficiente em produzir corpos cerâmicos com tamanho médio de grãos de até 650 nm, baixo dano microestrutural, isto é, livre de trincas e com microestrutura homogênea. Pela primeira vez foi realizada a sinterização a laser de corpos cerâmicos de CCTO, cujo tempo total de processamento foi de 5 min, o qual é extraordinariamente menor do que o obtido pelo processo de sinterização convencional e reportado na Literatura. Por outro lado, na sinterização convencional, as cerâmicas apresentaram uma distribuição bimodal de tamanho de grãos e uma possível segregação de fases secundárias na região de contorno de grão.

Os valores de  $\epsilon'$  obtidos no presente trabalho estão dentro daqueles observados na Literatura. Em particular para as cerâmicas sinterizadas a laser, foram obtidos altos valores de constante dielétrica, em torno de 2000 a 1 kHz para a cerâmica sinterizada a  $1,3\text{ W/mm}^2$ , com baixa perda dielétrica (0,06). Este valor é um dos mais baixos já registrados. Acreditamos dessa forma que a sinterização a laser pode ser uma importante ferramenta para a otimização das propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO e conseqüentemente futuras aplicações na indústria de capacitores e dispositivos eletrônicos, cada vez mais concorrido e valorizado nos dias de hoje.

Do ponto de vista estrutural, foram observadas cerâmicas com fase única após sinterização a  $980\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$  no forno e a  $P_{\text{max}} = 1,2\text{ W/mm}^2$  no laser. Com a elevação da temperatura de sinterização no forno e da potência no laser, algumas fases espúrias se tornaram estáveis. Outro fato relevante é que acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , foram observados indícios da redução do  $\text{Cu}^{2+}$  formando o  $\text{Cu}^+$  e após o resfriamento da amostra no método convencional ocorreu novamente a estabilização do  $\text{Cu}^{2+}$ , tornado estáveis as fases  $\text{CuO}$  e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$ , cerâmica convencional, e as fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  no laser. Acreditamos que a estabilização da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  se deve às elevadas taxas de resfriamento durante a sinterização a laser, evitando assim sua reoxidação e conseqüente formação do  $\text{CuO}$ . As diferenças microestrutural e estrutural observadas ocorrem unicamente devido às diferentes técnicas de sinterização empregadas, uma vez que o pó de partida foi o mesmo para os dois métodos.

Observamos também que existe uma relação estreita entre o aumento da constante dielétrica e o surgimento das fases espúrias de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$ . Este mesmo

comportamento foi observado considerando o ponto de vista da perda dielétrica. Em ambos os casos, houve um aumento da constante dielétrica e da perda com o aumento da temperatura (ou potência) de sinterização e consequente surgimento e aumento das fases espúrias. Diversos trabalhos na Literatura relatam a constante dielétrica gigante no CCTO e também reportam ou apresentam em seus resultados a presença de fases espúrias, principalmente CuO, porém existem poucos relatos a respeito de sua verdadeira influência na constante dielétrica total.

Acreditamos que durante o processo de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre a segregação de íons de Cu na região de contorno de grão, formando defeitos do tipo Schottky, e consequentemente a estabilização das fases secundárias. No caso da sinterização a laser, como as taxas de resfriamento são extremamente rápidas, não há tempo para a reoxidação do  $\text{Cu}^+$ , tornando-se estável a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  à temperatura ambiente. A formação da fase  $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$  seria então uma consequência para compensação iônica no interior do grão. Adicionalmente, uma constante dielétrica tão baixa quanto 100 (medida à temperatura ambiente) nunca foi reportada para o CCTO, provavelmente porque é a primeira vez que tempos e temperaturas de sinterização tão baixos são empregados na produção deste material, resultando em um material com fase única  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Finalmente, de acordo com nossas observações e o mecanismo proposto acima, o efeito da constante dielétrica gigante no CCTO pode ser associado ao modelo IBCL, o mais aceito atualmente para explicar as propriedades dielétricas no CCTO, e que sugere que a constante dielétrica gigante ocorre devido à presença de uma dupla barreira do tipo Schottky na região de contorno de grão como resultados de defeitos extrínsecos.

## **6-Sugestões para Trabalhos Futuros**

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos no presente trabalho, alguns pontos podem ser otimizados tanto pensando em aplicações tecnológicas quanto na ciência básica.

No que diz respeito à sinterização a laser de cerâmicas, obtendo corpos cerâmicos densos com tamanho de grãos médio em torno de 650nm, acreditamos ser possível reduzir ainda mais o tamanho do grão, possibilitando assim um estudo do efeito do tamanho, em escala nanométrica, nas propriedades físicas do CCTO. Para isso, poderão ser realizados ensaios aumentando a densidade à verde dos corpos cerâmicos; a utilização de atmosfera com aplicação de pressão durante a sinterização e a utilização de pós com tamanho de grãos ainda menores, obtidos por técnicas de síntese distintas da apresentada aqui, ou ainda inserindo modificações nas etapas da síntese dos pós, como por exemplo alterando o pH da solução.

Medidas de composição química elementar poderão auxiliar no estudo da formação das fases espúrias, permitindo verificar a estequiometria exata dos íons nas amostras produzidas e possibilitando dessa forma comprovar algumas hipóteses sugeridas no presente trabalho.

Em relação à caracterização dielétrica, ainda são necessários estudos da dependência da condutividade em função do tamanho dos grãos, os quais podem trazer importantes informações sobre possíveis alterações na estrutura de defeitos na região de contornos de grãos. A dopagem do CCTO com outros elementos químicos também poderá trazer interessantes mudanças em suas propriedades dielétricas. Como por exemplo, o estudo já realizado por nós dopando o  $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$  com  $\text{Er}^{+3}$  resulta em um material do tipo PTCR (Coeficiente positivo de resistência com a temperatura), que possui grandes aplicações comerciais como sensores de temperatura.

A análise das medidas elétricas seguindo os diversos formalismos já foi iniciada e juntamente com as técnicas de XAS e de simulação computacional estática permitirá um melhor entendimento dos processos condutivos, da estrutura de defeitos, vizinhança, etc, e como consequência um maior entendimento das causas da constante dielétrica gigante. Este estudo poderá ser estendido para outros materiais da família  $\text{ACu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$ , de modo a tentar se propor um modelo geral que explique a constante dielétrica gigante nestes materiais.

## Referências

- [1] K. IGA, *Fundamentals of Laser Optics*. New York. Plenum Press (1994).
- [2] B. BOCHU, M.N. DESCHIZEAUX, J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, M. MAREZIO, Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of  $[\text{CaCu}_3(\text{Mn}_4)\text{O}_{12}]$ . *J Solid State Chem* 29 (1979) 291-298.
- [3] S.M. MOUSSA, B.J. KENNEDY, Structural studies of the distorted perovskite  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ . *Mater Res Bull* 36 (2001) 2525-2529.
- [4] M. A. SUBRAMANIAN, D. LI, N. DUAN, B. A. REISNER, A. W. SLEIGHT, High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases. *J Solid State Chem* 151 (2000) 323–325.
- [5] G. ZANG, J. ZHANG, P. ZHENG, J. WANG, C. WANG, Grain boundary effect on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Phys D Appl Phys* 38 (2005) 1824–1827.
- [6] W. KOBAYASHI, I. TERASAKI.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$  composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric with high dielectric constants. *Appl Phys Lett* 87 (2005) 032902.
- [7] T. LI, R. XUE, J. HAO, Y. XUE, Z. CHEN, The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Alloys Compd* 509 (2011) 1025-1028.
- [8] P. LUNKENHEIMER, R. FICHTL, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL, Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Phys Rev B* 70 (2004) 172102:1-4.
- [9] S. KROHNS, P. LUNKENHEIMER, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Appl Phys Lett* 91 (2007) 022910:1-3.
- [10] L. FANG, M. SHEN, F. ZHENG, Z. LI, J. YANG, Dielectric responses and multirelaxation behaviors of pure and doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Appl Phys* 104 (2008) 064110:1-8.
- [11] C.M. WANG, K.S. KAO, S.Y. LIN, Y.C. CHEN, S.C. WENG, Processing and properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Phys Chem Solids* 69 (2008) 608–610.
- [12] L. LIU, H. FAN, P. FANG, X. CHEN, Sol–gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties. *Mater Res Bull* 43 (2008) 1800–1807.
- [13] H. YU, H. LIU, D. LUO, M. CAO, Microwave synthesis of high dielectric constant  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J Mater Process Technol* 208 (2008) 145–148.
- [14] A.F.L. ALMEIDA, P.B.A. FECHINE, M.P.F. GRAÇA, M.A. VALENTE, A.S.B. SOMBRA, Structural and electrical study of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) obtained in a new ceramic procedure. *J. Mater. Sci.: Mater Electron* 20 (2009) 163–170.
- [15] S.K. JO, Y.H. HAN, Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J Mater Sc: Mater Electron* 20 (2009) 680–684.
- [16] S. KWON, C.C. HUANG, M.A. SUBRAMANIAN, D.P. CANN, Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J Alloys Compd* 473 (2009) 433–436.
- [17] C.M. WANG, S.Y. LIN, K.S. KAO, Y.C. CHEN, S.C. WENG, Microstructural and electrical properties of  $\text{CaTiO}_3$ –  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Alloys Compd* 491 (2010) 423–430.

- 
- [18] T.B. ADAMS, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST Giant barrier layer capacitance effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Adv Mater* 14 (2002) 1321–1323.
- [19] D.C. SINCLAIR, T.B. ADAMS, F.D. MORRISON, A.R. WEST,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : one-step internal barrier layer capacitor. *Appl Phys Lett* 80 (2002) 2153–2155.
- [20] B.A. BENDER, M.J. PAN. The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Mater Sci Eng B* 117 (2005) 339–347.
- [21] L. NI, X.M. CHEN, X.Q. LIU, R.Z. HOU, Microstructure-dependent giant dielectric response in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Solid State Commun* 139 (2006) 45–50.
- [22] P. THOMAS, K. DWARAKANATH, K.B.R. VARMA, T.R.N. KUTTY, Nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route. *J Phys Chem Solids* 69 (2008) 2594–2604.
- [23] M. GUO, T. WU, T. LIU, S-X. WANG, Characterization of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  varistor-capacitor ceramics by impedance spectroscopy *J Appl Phys* 99 (2006) 124113:1-4.
- [24] S. F. SHAO, J. L. ZHANG, P. ZHENG, W. L. ZHONG, C. L. WANG, Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J Appl Phys* 99 (2006) 084106:1-11.
- [25] T.B. ADAMS, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST, Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Phys. Rev B* 73 (2006) 094124:1-9.
- [26] C. MASINGBOON, P. THONGBAI, S. MAENSIRI, T. YAMWONG, S. SERAPHIN, Synthesis and giant dielectric behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by polymerized complex method. *Mater Chem Phys* 109 (2008) 262–270.
- [27] B. ZHU, Z. WANG, Y. ZHANG, Z. YU, J. SHI, R. XIONG, Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Mater Chem Phys* 113 (2009) 746–748.
- [28] S. KROHNS, J. LU, P. LUNKENHEIMER, V. BRIZÉ, C. AUTRET-LAMBERT, M. GERVAIS, F. GERVAIS, F. BOURÉE, F. PORCHER, A. LOIDL, Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Eur Phys J B* 72 (2009) 173–182.
- [29] P. JHA, P. ARORA, A.K. GANGULI, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Mater Lett* 57 (2003) 2443-2446.
- [30] R.S. SILVA, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) sinterizadas a laser. Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2006).
- [31] R. S. SILVA, A. C. HERNANDES, Laser sintering of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics obtained from nanometric powders. *Mater Science Forum* 514-516 (2006) 1216-1220.
- [32] Z. S. MACEDO, Sinterização a laser e caracterização física dos compostos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- [33] Z. S. MACEDO, R. S. SILVA, M.E.G. VALERIO, Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices, *J Am Ceram Soc* 87 (2004) 1076–1081.
- [34] M. S. SILVA, Sinterização a laser e caracterização elétrica de cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ . Dissertação de Mestrado, NPGFI-UFS, São Cristóvão, SE (2010).
- [35] G.A. SMOLENSKII, V.A. BOKOV, V.A. ISUPOV et al., *Ferroelectrics and Related Materials* Gordon and Breach Science Publishers (1984).

- 
- [36] Y. XU, *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).
- [37] I. A. SANTOS, D. U. SPÍNOLA, D. GARCIA et. al., Dielectric characterization of SBN single-crystal fibers and non-doped and la doped ceramics. *Ferroelectrics* 238 (2000) 711-718.
- [38] A. CAVALHERO, A Influência dos dopantes potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio (PMN). Tese de Doutorado. Instituto de química de Araraquara, Araraquara (2002).
- [39] S.Y. CHUNG, I.L.D. KIM, S.J.L. KANG, Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nat Mater* 3 (2004) 774-778.
- [40] C.C. HOMES, T. VOGT, S. M. SHAPIRO, Charge transfer in the high dielectric constant materials  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Phy Rev B* 67 (2003) 092106: 1-4.
- [41] A.P. RAMIREZ, M.A. SUBRAMANIAN, M. GARDEL, G. BLUMBERG, D. LI, T. VOGT, S.M. SHAPIRO, Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Commun* 115 (2000) 217-220.
- [42] C.C. HOMES, T. VOGT, S. M. SHAPIRO, S. WAKIMOTO, A. P. RAMIREZ, Optical response of high-dielectric-constant-perovskite-related oxide. *Science* 293 (2001) 673-676.
- [43] L. HE, J.B. NEATON, M.H. COHEN, D. VANDERBILT, C.C. HOMES, First-principles of the structure and lattice dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Phys Rev B*. 65 (2002) 214112:1-11.
- [44] L. HE, J.B. NEATON, D. VANDERBILT, M.H. COHEN, Lattice dielectric response of  $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from first principles. *Phys Rev B*.67 (2003) 012103:1-4.
- [45] J. YANG, M. SHEN, L. FANG, The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Mater Lett* 59 (2005)3990-3993.
- [46] A. P. BRIZÉ, G. GRUENER, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais, Grain size effects on the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Mater Sci Eng B* 129 (2006) 135-138.
- [47] A. J. MOULSON, J. M. HERBERT, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. second edition, England, J. Wiley & Sons (2003).
- [48] J. E. BAUERLE, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J Phys Chem Solids*. 30 (1969) 2657-2670 .
- [49] J. R. MACDONALD, E. BARSOUKOV, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Second Edition, New Jersey, J. Wiley & Sons (2005).
- [50] R. M. GERMAN, *Sintering: Theory and Practice*. New York, John Wiley & Sons (1996).
- [51] A. G.P. SILVA, C. A. JÚNIOR, Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica* 44 (1998) 289:171-176.
- [52] A.C. OREA, Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a laser, e suas aplicações ao processamento de materiais, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, (1994).
- [53] E. ANTONELLI, Deposição de nanopartículas de  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$  pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos, Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2008).

- 
- [54] K. IGA, Fundamentals of Laser Optics. New York. Plenum Press (1994).
- [55] M. PECHINI, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. U.S. Pat. n° 3 330 697 (1967).
- [56] P. A. P. WENDHAUSEN, Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina. [www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf) acessado em 13/03/2012 às 17:00h.
- [57] C. G. MOTHÉ, A. D. AZEVEDO, Análise Térmica de Materiais. São Paulo, iEditora (2002).
- [58] T. HATAKEYAMA, F. X. QUINN, Thermal analyses. Second edition, England, J. Wiley & Sons (1999).
- [59] N.W. ASHCROFT, D.N. MERMIN, Solid state physics. Orlando, Harcourt College Publisher (1976).
- [60] H. M. RIETVELD, Journal of Applied Crystallography 2 (1969) 65-71.
- [61] R.A. YOUNG, A.C. LARSON, C.O. PAIVA-SANTOS. DBWS-9807, Program for Rietveld Analysis. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1998).
- [62] A.M. MALISKA, Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina (2004).
- [63] J.J. MOHAMED, S.D. HUTAGALUNG, M.F. AIN, K. DERAMAN, Z.A. AHMAD, Microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. Mater Lett 61 (2007) 1835-1838.
- [64] S. KWON, D. P. CANN, Influence of the processing rates and sintering temperatures on the dielectric propertie of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. J electroceram 24 (2010) 231-236.
- [65] J. LI, A.W. SLEIGHT, M.A. SUBRAMANIAN, Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . 135 Solid State Commun (2010) 260-262.
- [66] American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. Annual Book of ASTM Standards vol. 03.01, E1382 (1991).
- [67] J.J. MOHAMED, S.D. HUTAGALUNG, M.F. AIN, K. DERAMAN, Z.A. AHMAD, Microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. Mater Lett 61 (2007) 1835-1838.
- [68] D. CAPSONIA, M. BINIA, V. MASSAROTTI, et al., Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . J Solid State Chem 117(2004) 4494–4500.