



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

Caracterização elétrica e dielétrica de cerâmicas de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ sintetizadas pelo método Sol Gel Proteico

David Vieira Sampaio

São Cristóvão

2012

Caracterização elétrica e dielétrica de cerâmicas de
 BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ sintetizadas pelo método Sol
Gel Proteico

David Vieira Sampaio

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física de Sergipe, Universidade Federal
de Sergipe, para a obtenção do Título de
Mestre em Física .

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos Silva

UFS-2012

Agradecimentos

Este estudo não seria possível sem o apoio de inúmeras pessoas que diretamente ou indiretamente influenciaram no desenvolvimento do projeto.

Não seria justo da minha parte portanto, deixar de citar algumas pessoas como forma de um singelo agradecimento como, por exemplo, ao Prof. Dr. Ronaldo Santos Silva que me orientou durante esses anos de pesquisa, não só demonstrando sua competência como exímio pesquisador, mas também como uma pessoa de caráter indiscutível.

Aos professores do DFI/UFS que contribuíram para a minha formação acadêmica, em especial à Prof^a. Zélia que sempre me aconselhou durante esses anos de convívio, sempre produzindo críticas construtivas.

A todos os técnicos e amigos, Adriana, Márcio e Chochiran que sempre procederam de forma eficiente e com muito bom humor.

A toda minha família pelo apoio e compreensão, principalmente minha mãe Raimunda, meu pai Franklin, meus irmãos Delano e Sara, a Gilmar que agora também pertence a ela e meus maravilhosos sobrinhos Davi, Marco Antônio e o mais recente Ítalo.

Aos amigos de todas as horas Rafael, Igor, Kitão e César sempre presentes na minha vida.

A todos os amigos da sala 9, Thiago, Jerre, Raimundo, Alessandra, Laís, Luiza e João, que com certeza ficarão para sempre na minha lembrança, por todos os grandes momentos que compartilhamos.

Não poderia deixar ainda de mencionar grandes amigos como André, Cláudia, Suelen, Maria e Carol, que com certeza me apoiaram, principalmente nas horas do velho cafezinho!

A pessoas especiais no meu caminho como Dr. Paulo, Dra. Camila e Dra. Fabíola.

A Universidade Federal de Sergipe em especial a Copes, ao Departamento de Física e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!!!

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
CAPÍTULO 1 - – Introdução e Objetivos	1
1.1 - Introdução	2
1.2 - Objetivos	3
1.3 - Organização da dissertação	3
CAPÍTULO 2 - Revisão da Literatura	5
2.1 - Materiais ferroelétricos	6
2.2 - Estado da arte	8
2.2.1 - O Titanato de bário	8
2.2.2 - O Titanato de bário e cálcio.....	10
2.3 - Capacitores.....	11
2.4 - Espectroscopia de impedância	13
2.4.1 - Introdução	13
2.4.2 - Impedância de um circuito RC paralelo	15
2.4.3 - O modelo de Brik-layer para cerâmicas	17
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos.....	20
3.1 - O Método sol-gel protéico	21
3.2 - Termogravimetria.....	22
3.3 - Análise Térmica diferencial	22
3.4 - Sinterização	23
3.5 - Medidas de densidade	23
3.6 - – Difratometria de raios X	24
3.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
3.8 - Caracterização elétrica	26
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões.....	28
4.1 - Síntese e sinterização	29
4.2 - Caracterização dielétrica	36
4.2.1 - Comportamento dielétrico	36
4.2.2 - A lei de Curie-Weiss.....	41
4.3 - Caracterização elétrica	44
CAPÍTULO 5 - Conclusões	53
CAPÍTULO 6 - Referências Bibliográficas	56

Resumo

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO_3 – BT “Barium Titanate”) possuem uma larga aplicação industrial como Capacitores Cerâmicos Multicamadas (MLCCs – “Multi layers ceramic capacitors”) devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e boa estabilidade da capacitância com a variação da temperatura, porém esse material apresenta também algumas limitações, como por exemplo, a oxidação de eletrodos de baixo custo. Diversas modificações no BT têm sido sugeridas na literatura, como a utilização de diferentes métodos de síntese e a dopagem com diferentes íons. Dessa forma, o presente trabalho objetivou a síntese, a sinterização e a caracterização elétrica de cerâmicas de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (Titanato de Bário e Cálcio – BCT “Barium Calcium Titanate”). Para a síntese dos pós foi utilizado o método sol-gel proteico, neste método, a água de coco é utilizada como agente polimérico, ao invés dos alcóxidos convencionais. Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial, termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Os pós calcinados a 1100°C bem como as cerâmicas sinterizadas a 1350°C e apresentaram fase cristalina única, com boa homogeneidade microestrutural e densidade relativa superior a 90%. O valor da constante dielétrica à temperatura ambiente foi de 1200 para o BT e 680 para o BCT com perda dielétrica de 4,8% e 1,8%, respectivamente. Além disso, as cerâmicas de BCT apresentaram uma temperatura de Curie em média 14°C acima dos valores observados na Literatura. Por ultimo, as energias de ativação dos processos condutivos nas regiões de grão e de contorno de grão foram obtidas seguindo dois procedimentos distintos: i) utilizando o modelo de brick-layer; e ii) utilizando a frequência de relaxação média de cada região da cerâmica, grão e contorno de grão. Os valores obtidos pelos dois métodos concordaram entre si e sugerem que o mecanismo de condução dominante ocorre por vacâncias de O^{2-} formadas ainda durante o processo de sinterização.

Abstract

Barium Titanate (BaTiO_3 – BT) based Ceramic materials have a wide industrial application as Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs) mainly due to its high dielectric constant and good capacitance stability with the temperature change, however this material also presents some limitations, for example, oxidation of low cost electrodes. Several ways of BT modifications have been proposed in Literature, as example, the use of different synthesis methods and the doping with different ions. Therefore, the present work had as objectives the synthesis, sintering and electrical characterization of the BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (Barium Calcium Titanate) ceramics. The Sol Gel Proteic method was used to powder synthesis, in this method, coconut water is employed as polymeric agent instead of the conventional alcoxide precursors. The characterization was done using the differential thermal analysis, thermogravimetry, x-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy techniques. Both, the calcined powders at 1100 °C and the sintered ceramics at 1350 °C presented single crystalline phase, with good microstructural homogeneity and relative density higher than 90%. The sintered ceramics presented a dielectric constant value at room temperature of 1200 (BT) and 680 (BCT), and dielectric loss of 4,8% (BT) and 1,8% (BCT). Besides, the BCT ceramics presented a Curie temperature on average 14 °C above that observed in Literature. Finally, the activation energies of the conductive process of the grain an grain boundary regions were evaluated following two distinct methods using: i) the Brick-layer model; and ii) the average relaxation frequency of each ceramic region, grain and grain boundary. The obtained values by the two methods are in accordance with them and suggest that the dominant conduction mechanism occurs by oxygen vacancy diffusion created still during the sintering process.

Lista de figuras

Figura 2.1 - Domínios ferroelétricos formados devido interações de dipolos entre celas adjacentes [13].....	6
Figura 2.2 - Curva de histerese ferroelétrica; polarização versus campo aplicado [2].....	7
Figura 2.3 - Cella unitária do tipo Perovskita.	8
Figura 2.4 - Transições de fase do Titanato de Bário para diferentes temperaturas.). Cúbica, acima de 120 °C; Tetragonal, entre 120 °C e 0 °C; Ortorrômbica, entre 0 e -90 °C; e Romboédrica, abaixo de -90 °C	9
Figura 2.5 - Capacitor de placas paralelas ligado a uma fonte DC.	12
Figura 2.6 - Diagrama complexo de $Z' \times Z''$	14
Figura 2.7 - Circuito RC paralelo.	15
Figura 2.8 - Diagrama complexo de impedância para um circuito RC paralelo.	17
Figura 2.9 - Representação esquemática do modelo <i>brick layer</i> . (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.	17
Figura 2.10 - Diagrama de impedância com semi-círculo descentralizado de um ângulo θ	19
Figura 3.1 - Esquema ilustrativo das reações envolvidas durante a síntese o pelo método Sol gel protéico.	21
Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da incidência do feixe de raios-X sobre os planos cristalinos.....	25
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de produção dos materiais.	29
Figura 4.2 - Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do BaTiO ₃ após secagem a 100 °C/2h.	30
Figura 4.3 - Difractogramas de Raios X dos pós e das cerâmicas de BT (a) e BCT (b) em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar.	31
Figura 4.4 - Curva de TG para os pós de BCT não lavados e lavados.	32
Figura 4.5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/4h; (a) BT lavado, (b) BT não lavado, (c) BCT lavado, (d) BCT não lavado.	35
Figura 4.6 - Histogramas de contagem de grão versus tamanho de grãos do BT (a) e BCT (b).	36

Figura 4.7 - Curvas de constante dielétrica em função da temperatura para as cerâmicas de BT (a) e BCT (b) medidas de duas formas distintas, mantendo a temperatura constante e variando a temperatura com frequência fixa. As linhas são apenas guias para os olhos.	37
Figura 4.8 - Curvas normalizadas para os valores de T_c da medida estática. (a) BT e (b) BCT.	38
Figura 4.9 - Perda dielétrica em função da temperatura. As linhas são apenas guias para os olhos.	40
Figura 4.10 - Curvas da constante dielétrica a várias frequências, em função da temperatura.	41
Figura 4.11 - Gráfico do inverso da constante dielétrica em função da temperatura. Verificação da lei de Curie-Weiss.	42
Figura 4.12 - Gráfico da constante dielétrica em função da frequência para várias temperaturas. Ilustrando a mudança de região da frequência de 1KHz.	43
Figura 4.13 - Diagramas complexos ilustrativos para ambos os materiais estudados, medidos à temperatura de 340°C, com tensão aplicada de 1V.	44
Figura 4.14 - Circuito equivalente utilizado para simulação dos dados experimentais.	45
Figura 4.15 - Diagramas complexos para o BT e o BCT medidos a 220°C e a 340°C, ilustrando as regiões de grão e contorno de grão.	46
Figura 4.16 - Espectros de frequências de ambos os materiais nos formalismos da impedância e do módulo elétrico à temperatura de 340°C.	49
Figura 4.17 - Comportamento de Z'' e M'' em função da frequência para várias temperaturas para o BT.	50
Figura 4.18 - Comportamento de Z'' e M'' com a frequência para várias temperaturas para o BT.	51

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na produção dos pós.	22
Tabela 4.1 – Densidades relativa das cerâmicas sinterizadas em porcentagem.	33
Tabela 4.2 - Valores de ϵ' e $Tg\delta$ à temperatura ambiente, e T_c	40
Tabela 4.3 - Valores de T_c , T_0 e ΔT para os dois materiais.	42
Tabela 4.4 - Valores das resistividades para os dois materiais.	47
Tabela 4.5 - Valores das energias de ativação em eV , para os dois materiais.	51

■ - *Introdução e Objetivos*

1.1 - Introdução

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO_3 – BT) possuem uma larga aplicação industrial como MLCCs devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [1,2]. Os principais problemas relacionados à aplicação do BT são a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K (em monocristais) e a oxidação dos eletrodos. Com o intuito de solucionar estes problemas, tem se estudado a introdução de outros elementos na rede cristalina. Em particular, a introdução de cálcio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ – BCT) não destrói a ferroeletricidade à temperatura ambiente (mantendo a permissividade alta), aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal (não apresentando a transição de fase destrutiva a até 100 K para a composição com $x = 0.23$) [3], e reduz a oxidação de eletrodos metálicos de baixo custo, como por exemplo o níquel [4-8].

Frequentemente, pós de BT e BCT têm sido sintetizados por meio de reação no estado sólido ou por co-precipitação química utilizando como precursores o BaCO_3 , CaCO_3 e TiO_2 . No entanto, para elevadas concentrações de Ca (> 16 mol%), têm sido relatados grandes problemas de solubilidade durante a síntese, resultando em pós com separação de fases cristalinas. Como solução, tem sido proposto a utilização de métodos químicos visando uma maior homogeneidade na síntese [2,8,9], dentre eles podemos o método dos precursores poliméricos ou Pechini [2,9], no qual os autores obtiveram BCT com fase cristalina única até a concentração de 23 mol% de Ca.

Por outro lado, o método sol-gel protéico tem sido utilizado com sucesso na obtenção de diversos materiais óxidos [10,11]. Neste método, a água de coco é utilizada no lugar dos alcóxidos convencionais, misturando-se a ela diversos sais (cloretos, nitratos e sulfetos) que se ligam quimicamente às proteínas presentes na água de coco, formando uma cadeia polimérica. Sua grande vantagem é a utilização de uma matéria prima natural, de baixo custo e de grande abundância na região de Sergipe, além de proporcionar uma boa homogeneidade da solução e não necessitar de condições especiais de atmosfera, como no processo sol gel convencional.

Com relação às características dielétricas também são observadas algumas discordâncias na literatura. De acordo com Berlincourt e Kulesar [12] a substituição de Ca no BT provoca apenas uma ligeira mudança na T_c . Já Mcquarrie e Behnke [13] relataram uma diminuição na T_c com a adição de cálcio. Mitsui e Westphal [3] mostraram que a temperatura de Curie aumenta de 130.7 °C para 136.1 °C para 8 mol% de cálcio e diminui

para concentrações maiores. Eles também observaram que a adição de Ca na cerâmica conduz a uma transição de fase ferro-paraelétrica (F-P) definida, ocorrendo uma diminuição na temperatura de transição de fase ortorrômbica-tetragonal com o aumento da concentração de Ca. Zhuang e col. [5] foram os primeiros a observar que a adição de uma pequena quantidade de íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} conduz a uma transição de fase F-P difusa, seguido por uma diminuição acentuada na temperatura de Curie. Entretanto, Tiwari e col. [6] relataram que essa difusividade é uma propriedade intrínseca do material e independe do sítio de ocupação do Ca. Silva [2] observou uma transição de fase F-P definida até 15 mol% de Ca e difusa para concentrações superiores, substituindo o Ca no sítio do Ba. As diversas discrepâncias entre os valores de T_c e ϵ' podem estar associados com a razão catiônica $\alpha = (\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti}$, que de acordo com as referências [2,8,14], é o fator predominante neste material.

Adicionalmente, é bastante conhecido que as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos são fortemente relacionadas com suas condições de processamento, como por exemplo, taxas de aquecimento/resfriamento, atmosfera circundante, condições de sinterização, concentração de dopantes ou impurezas, método de síntese, tamanho de grãos, entre outras. Devido à utilização da água de coco natural, a produção pelo método sol gel protéico limita o controle de impurezas e com isso pode trazer importantes alterações nas propriedades elétricas e dielétricas do BT e BCT.

1.2 - Objetivos

Esta dissertação teve como objetivos a síntese de pós de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de bário e cálcio ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$) pelo método Sol-Gel Protéico, a sinterização dos corpos cerâmicos, e a caracterização elétrica e dielétrica das cerâmicas sinterizadas por meio da técnica de Espectroscopia de impedância.

1.3 - Organização da dissertação

A dissertação está subdividida em 6 capítulos:

No capítulo 2 é apresentada, de forma resumida, a teoria envolvida na discussão dos resultados e uma revisão bibliográfica dos materiais estudados.

No capítulo 3 são apresentados conceitos básicos sobre as técnicas e métodos experimentais empregados, juntamente com as condições experimentais para preparação e caracterização dos materiais estudados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados com suas respectivas discussões, separados em 3 seções. Na primeira seção (IV.1) são apresentados os primeiros resultados de síntese e sinterização no qual obtivemos resultados inovadores. Na seção IV.2 é apresentado o resultado da caracterização dielétrica. Por último (seção IV.3) é apresentada e discutida as propriedades elétrica dos corpos cerâmicos sinterizados.

No capítulo 5 é feita a conclusão final do trabalho.

■ *Revisão da Literatura*

2.1 - Materiais ferroelétricos

Os ferroelétricos são materiais isolantes que possuem como principal característica a presença de polarização diferente de zero em determinadas regiões e dentro de uma faixa de temperatura, mesmo na ausência de um campo elétrico. Esta polarização, chamada de polarização espontânea, ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas, que forma em cada cela unitária um dipolo elétrico. Este dipolo interage com os dipolos das celas adjacentes, provocando assim o aparecimento dos chamados domínios ferroelétricos (Fig. 2.1), que são regiões do sólido onde temos o alinhamento uniforme dos dipolos elétricos. As regiões de interface entre dois domínios adjacentes são chamadas de paredes de domínios que podem ser vistas na Figura 2.1 [2,15].

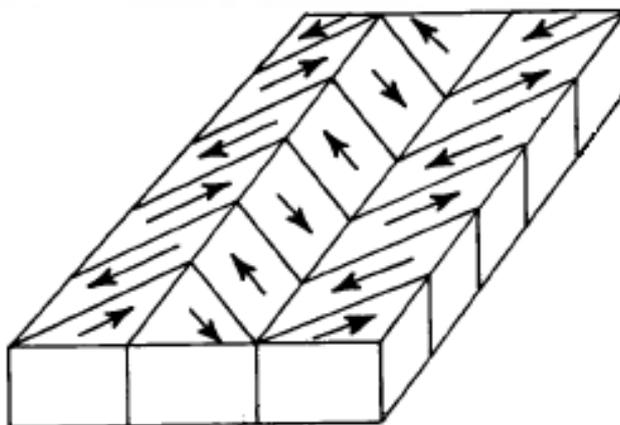


Figura 2.1 - Domínios ferroelétricos formados devido interações de dipolos entre celas adjacentes [16].

Com a aplicação de um campo elétrico externo é possível modificar a polarização dos domínios ferroelétricos, reorientando-os em direções específicas. A partir desse procedimento pode ser formada a chamada curva de histerese ferroelétrica. Uma curva típica pode ser observada na Figura 2.2. Se aplicado um pequeno campo elétrico, é possível observar apenas uma relação linear entre P e E , porque o campo aplicado não é suficientemente grande para alinhar os domínios e o cristal se comportará como um material paraelétrico (segmento OA). À medida que o campo aumenta, os domínios se alinham na direção de E , e a polarização aumenta rapidamente (segmento AB) até que todos os domínios estejam alinhados (BC). A extrapolação do segmento BC em direção ao eixo das ordenadas (BF) representa o valor da Polarização Espontânea ou de Saturação (P_s). Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização

2.2 - Estado da arte

2.2.1 - O Titanato de bário

O titanato de bário (BaTiO_3 – BT) foi o primeiro material cerâmico no qual foi observado o comportamento ferroelétrico. Apesar de ser um material relativamente antigo, ainda hoje está entre os mais estudados por apresentar uma alta constante dielétrica e um comportamento piezoelétrico, sendo dessa forma de alto interesse industrial na fabricação de componentes eletrônicos, como por exemplo, capacitores cerâmicos multicamadas (MLCCs), transdutores, dispositivos eletro-ópticos e etc [2,16].

Quando na fase paraelétrica, o BT é isoestrutural ao mineral perovskita (CaTiO_3), e portanto é dito possuir uma estrutura do tipo perovskita, tendo como fórmula geral ABO_3 , onde **A** é um metal divalente coordenado por 12 oxigênios, **B** representa um metal tetravalente no centro do octaedro formado pelos oxigênios nos vértices (Figura 2.3).

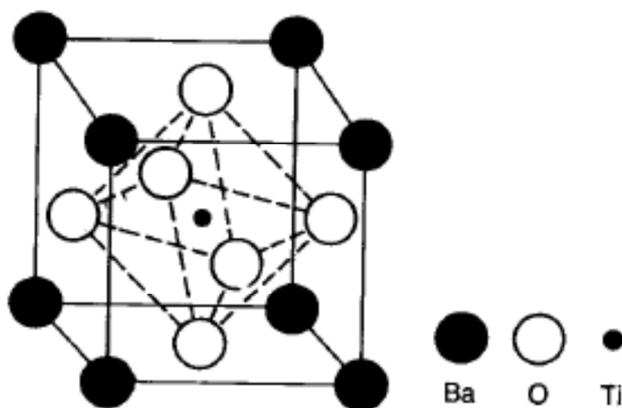


Figura 2.3 - Cella unitária do tipo Perovskita.

O BT possui uma transição de fase ferro/paraelétrica com simetria cúbica (Figura 2.4), grupo pontual ($m3m$), para temperaturas acima de 120°C . Esta temperatura também é o ponto de Curie do material. Quando a temperatura está entre 120° e 0°C apresenta uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal (grupo pontual $4mm$), com a razão dos parâmetros de rede em torno de 1.01 (c/a) e o dipolo elétrico na direção c da cela unitária. Para temperaturas entre 0° e -90°C , uma nova fase com simetria ortorrômbica torna-se estável. Esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea paralela à direção $[110]$ considerando a estrutura cúbica original (Figura 2.4). Abaixo de -90°C , uma terceira transição de fase ocorre e a simetria da rede muda de ortorrômbica para romboédrica, com $a = b = c$ e $\alpha = 89^\circ 52'$. Nesta fase o eixo polar ferroelétrico é paralelo a direção $[111]$ da cela cúbica (Figura 2.4) [16].

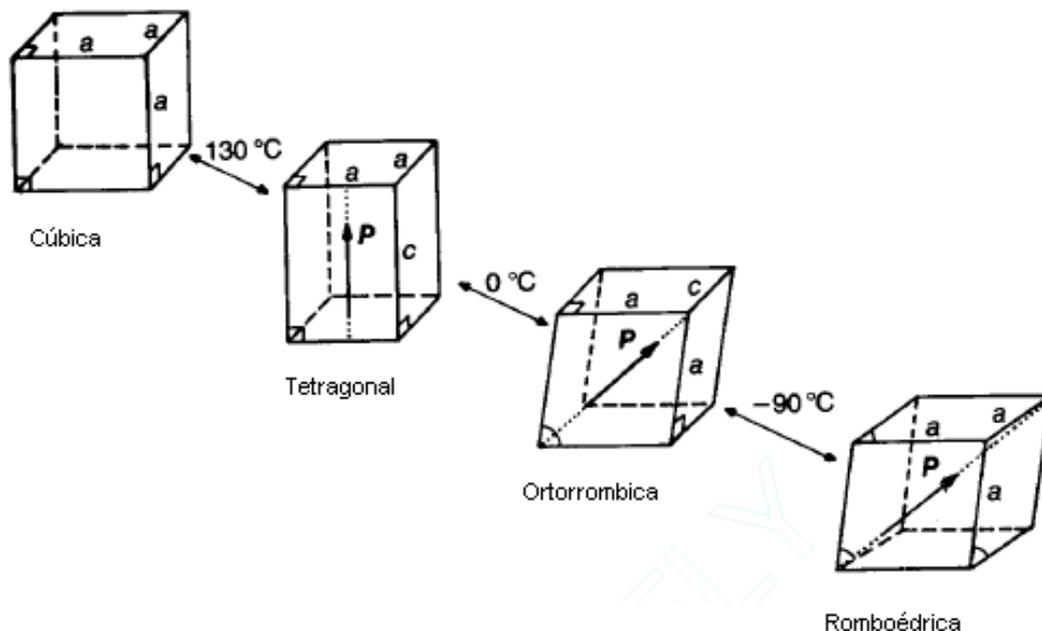


Figura 2.4 - Transições de fase do Titanato de Bário para diferentes temperaturas.). Cúbica, acima de 120 °C; Tetragonal, entre 120 °C e 0 °C; Ortorrômbica, entre 0 e -90 °C; e Romboédrica, abaixo de -90 °C

O método convencional para a síntese do titanato de bário tem sido o da Reação de estado sólido [17], utilizando como precursores o carbonato de bário e dióxido de titânio. Métodos de síntese química também têm sido bastante utilizados, principalmente por proporcionar uma boa homogeneidade e permitir a produção de pós nanométricos com controle de tamanho e morfologia [18-21].

Um importante fato relatado na literatura é a dependência da constante dielétrica com o tamanho de grãos da cerâmica [21-23]. Essa dependência foi primeiramente estudada por Arlt e col. [22] em 1985, que observaram um aumento da permissividade dielétrica relativa com a redução do tamanho de grãos de até 1 μm , e uma redução para grãos menores. De acordo com os autores o aumento da constante dielétrica com a redução no tamanho de grãos até 1 μm pode ser explicado com base na contribuição referente ao movimento das paredes de domínio ferroelétrico. Porém o comportamento para a região de tamanhos de grãos menores que 1 μm não pôde ser compreendido. Mais recentemente Zhao e colaboradores (2004) [23] estudaram esse efeito em amostras com tamanhos de grãos entre 50-300 nm e mostraram que a constante dielétrica diminui à medida que o tamanho médio de grão diminui e com consequente redução na temperatura de Curie. Para explicação desse fenômeno os autores propuseram que estas alterações estão relacionadas a dois efeitos principais, um de natureza intrínseca (diminuição da tetragonalidade) e outro extrínseca ao grão (contribuição do contorno não-ferroelétrico). Neste trabalho eles ainda

reportaram o aparecimento de um tamanho crítico de grão de 10-30 nm, onde há o desaparecimento da ferroeletricidade para o material.

2.2.2 - O Titanato de bário e cálcio

Apesar da grande aplicabilidade do BaTiO₃ na indústria, diversos estudos vêm sendo feitos com o intuito de melhorar suas características, principalmente devido problemas como a oxidação de eletrodos de baixo custo e a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) próximo da temperatura ambiente. Dentre as diversas formas de modificação estudadas, a dopagem com diversos elementos químicos tem sido bastante utilizada.

Em particular, a introdução de cálcio (Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ – BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente, mantendo a permissividade alta, aumentando a região de estabilidade da fase tetragonal, não apresentando a transição de fase tetragonal-ortorrômbica a até 100 K para a composição com $x = 0.23$, além de melhorar o desempenho dielétrico com a utilização de eletrodos de baixo custo, por exemplo o níquel, e inibir a formação da fase hexagonal à temperatura ambiente [2,3,4,6]. Neste sistema (BaO-CaO-TiO₂), a composição Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ é encontrada como o único ponto com fusão congruente, sendo dessa forma possível o crescimento de monocristal, e por isso tem sido a mais estudada na Literatura.

De acordo com a literatura, os principais fatores que influenciam a microestrutura de cerâmicas de BCT são o método de preparação e razão molar entre os íons de Ba, Ca e Ti ($\alpha = (\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti}$). Entretanto, os resultados apresentados pelos diversos autores são contraditórios. Kolar e Trontelj [24] reportaram uma diminuição do tamanho de grão em cerâmicas com adição de 8 mol% de Ca, quando comparado com BT puro nas mesmas condições. Por outro lado, Tiwari e col. [25] observaram que a adição de 4 a 20 mol% de Ca, não afeta a microestrutura da cerâmica se as amostras forem obtidas via decomposição do (Ba_{1-x}Ca_x)CO₃. Mais tarde, Jayanthi e Kutty [26] observaram que, de uma maneira geral, ocorre a diminuição do tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de Ca, mesmo para diferentes métodos de síntese. Os autores também observaram que se houver um excesso de Ca ou Ba na razão estequiométrica, ou seja $\alpha > 1$, há uma inibição do crescimento dos grãos.

Recentemente, Silva [2] observou que para se obter a mesma densidade em todos os corpos cerâmicos, deve-se optar por diferentes temperaturas de sinterização a depender das

características previamente estabelecidas na síntese dos pós. Foram obtidas cerâmicas com densidade relativa igual ou superior a 96 %, com um aumento gradativo do tamanho médio de grãos de 500 nm até 800 nm com o aumento da concentração de Ca de 0 a 30%, utilizando temperaturas de sinterização entre 1210 °C e 1260 °C com tempo de patamar de 3 horas.

Com relação às características dielétricas também são observadas algumas discordâncias na literatura. De acordo com Berlincourt e Kulesar [12] a substituição de Ca no BT provoca apenas uma ligeira mudança na T_c . Já Mcquarrie e Behnke [13] relataram uma diminuição na T_c com a adição de cálcio. Mitsui e Westphal [3] mostraram que a temperatura de Curie aumenta de 130.7 °C para 136.1 °C para 8 mol% de cálcio e diminui para concentrações maiores. Eles também observaram que a adição de Ca na cerâmica conduz a uma transição de fase ferro-paraelétrica (F-P) definida, ocorrendo uma diminuição na temperatura de transição de fase ortorrômbica-tetragonal com o aumento da concentração de Ca. Zhuang e col. [5] foram os primeiros a observar que a adição de uma pequena quantidade de íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} conduz a uma transição de fase F-P difusa, seguido por uma diminuição acentuada na temperatura de Curie. Entretanto, Tiwari e col. [6] relataram que essa difusividade é uma propriedade intrínseca do material e independe do sítio de ocupação do Ca. Silva [2] observou uma transição de fase F-P definida até 15 mol% de Ca e difusa para concentrações superiores, substituindo o Ca no sítio do Ba. As diversas discrepâncias entre os valores de T_c e ϵ' podem estar associados com a razão catiônica $\alpha = (\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti}$, que de acordo com as referências [2,8,14], é o fator predominante neste material.

Diante das diversidades de composição, resultados e grande possibilidade de aplicações apresentadas na Literatura para estes materiais, o presente trabalho visou o estudo do BaTiO_3 e do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{23}\text{TiO}_3$, por uma nova rota de síntese, o método Sol gel protéico, que utiliza água de coco como agente quelante e polimerizante, e a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos sinterizados.

2.3 - Capacitores

Capacitores são componentes eletrônicos cuja principal função é o armazenamento de energia elétrica. Existem inúmeros tipos de capacitores, porém o modelo básico utilizado consiste em um sistema com dois condutores planos separados por um meio dielétrico e carregados com cargas de mesmo módulo com sinais opostos [27]. A habilidade que um

capacitor tem em armazenar energia é medida através de sua capacitância, que é dada pela relação:

$$C = \frac{Q}{V} \text{ (Coulomb/Volt } \equiv \text{ Farad)} \quad (2.2)$$

Para compreender melhor os fatores que influenciam na capacitância, considere como exemplo um capacitor de placas paralelas, onde a distância entre as placas é d e a área das placas é A ($d \ll A$). Sejam as placas conectadas a uma bateria que age como uma fonte de diferença de potencial (ddp), que os carrega com uma carga de módulo Q (Figura 2.5).

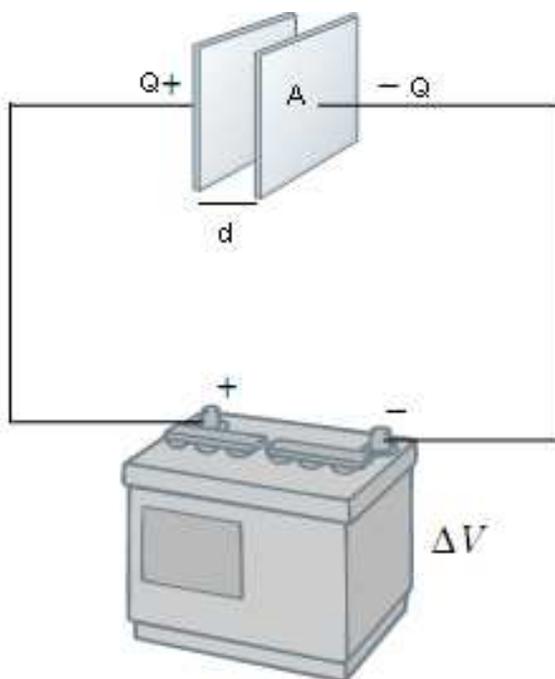


Figura 2.5 - Capacitor de placas paralelas ligado a uma fonte DC.

Partindo de um capacitor descarregado, ao fechar o circuito, ele começa a ser carregado devido à diferença de potencial produzida pela bateria. Em um determinado instante há uma saturação no carregamento, a qual ocorre quando todo o sistema estiver sob uma mesma diferença de potencial. Neste momento tem-se que o campo entre as placas é:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (2.3)$$

onde σ é densidade de cargas e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Como o potencial entre as placas é:

$$\Delta V = Ed = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (2.4)$$

Obtém-se daí a seguinte expressão para capacitância:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.5)$$

De uma maneira geral a capacitância segue esta tendência em função da geometria do capacitor, porém é fisicamente impraticável aumentar a área de uma única placa em um dispositivo, então o que se pode fazer é utilizar capacitores ligados em paralelo, resultando em uma capacitância total dada por:

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (2.6)$$

Outra maneira de aumentar a capacitância é introduzir um material dielétrico entre as placas do capacitor resultando em uma capacitância do tipo:

$$C = kC_0 \quad (2.7)$$

onde k é a constante dielétrica.

2.4 - Espectroscopia de impedância

2.4.1 - Introdução

A espectroscopia de impedância (IS) é uma técnica bastante poderosa na caracterização de propriedades elétricas em materiais. Ela é utilizada para investigar a dinâmica das cargas no corpo ou em regiões interfaciais, bem como os efeitos de polarização, ambos devidos à aplicação de um campo elétrico. Dessa forma, quaisquer propriedades intrínsecas ou extrínsecas que influenciem na condutividade de um sistema material-eletrodo, ou um estímulo externo, pode ser estudada através da IS [28,29].

Os parâmetros derivados de um espectro de impedância podem ser divididos geralmente em duas categorias: (i) Aqueles pertinentes ao material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade das cargas; e (ii) Os referentes a região interfacial como capacitância da região, coeficiente de difusão, injeção e acúmulo de cargas [30].

A técnica basicamente consiste na aplicação de um estímulo elétrico variável (voltagem ou corrente), e como resposta tem-se (corrente ou voltagem). É mais comumente utilizado um sinal na forma $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ resultando em uma corrente $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$ [30]. Como as relações entre as propriedades do sistema e a resposta obtida da medida são muito complicadas no domínio temporal, utilizando a transformada de Fourier essas relações podem ser simplificadas e assim definir a impedância complexa como sendo $Z^* = \frac{V^*}{I^*}$, onde agora o potencial e a corrente também são representados por

termos complexos e todos apresentam dependência com a frequência ω . Observe que esta é uma relação semelhante à lei de Ohm para circuitos DC, o que nos indica que a impedância tem unidade de resistência e que em circuitos com muitos elementos, a impedância resultante pode ser calculada utilizando as mesmas regras que múltiplas resistências, ou seja, de associação de resistores. Porém impedância é um conceito mais geral que resistência, por levar em consideração a diferença de fase θ entre corrente e tensão. Matematicamente tem-se:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.8)$$

ou utilizando a relação de Euler:

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\theta} \text{ onde } \theta = \text{tg}^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \text{ e } |Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2] \quad (2.9)$$

E assim podemos é possível representar graficamente no diagrama complexo como na Figura 2.6.

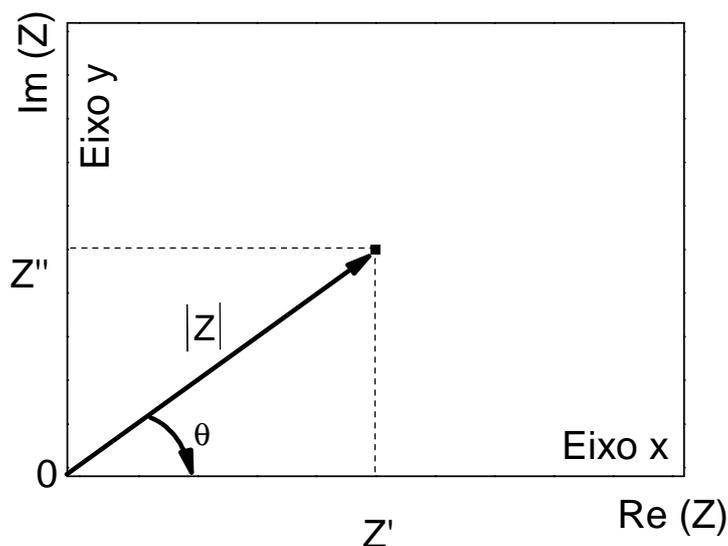


Figura 2.6 - Diagrama complexo de Z' x Z'' .

Observe que agora a dependência temporal do estímulo aplicado e da resposta do sistema foi eliminada, de forma que a impedância é dependente apenas da frequência. Assim, a espectroscopia de impedância consiste na medida de Z tomada em um intervalo de frequência ω . Explorando o resultado do estímulo através da estrutura de $Z(\omega)$ vs. ω pode-se retirar as informações relevantes às propriedades elétricas do material. A partir dos dados obtidos é possível utilizar quatro formalismos diferentes em sua análise:

Impedância,

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.10)$$

Admitância,

$$Y = Z^{-1} \quad (2.11)$$

Módulo elétrico,

$$M = j\omega C_0 Z \quad (2.12)$$

E a permissividade complexa,

$$k = \frac{Y}{j\omega C_0} = \frac{1}{j\omega C_0 Z} \quad (2.13)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida [28].

2.4.2 - Impedância de um circuito RC paralelo

O ajuste dos dados experimentais em medidas de impedância é comumente realizado utilizando algum modelo de circuitos equivalentes que pode combinar resistores (R), capacitores (C) e indutores (I) [30]. Um simples e importante modelo é o constituído por um resistor e capacitor ligados em paralelo, ilustrado na Figura 2.7, no qual a partir dos valores determinados para R e C pode-se obter informações como a resistividade, a condutividade elétrica e a permissividade relativa do material.

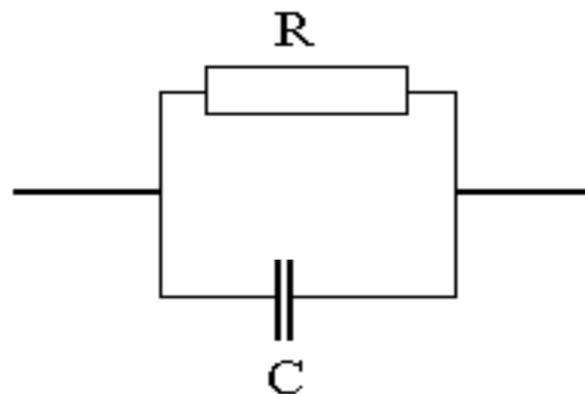


Figura 2.7 - Circuito RC paralelo.

A impedância como já mencionado na seção anterior, segue as regras de adição de resistência e neste caso temos então que para um circuito em paralelo:

$$\frac{1}{Z_t} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.14)$$

Considerando a aplicação de uma tensão na forma,

$$V = V_m e^{j\omega t} \quad (2.15)$$

para o resistor, pela lei de Ohm:

$$i_R = \frac{V}{R} \Rightarrow I = \frac{V_m}{R} e^{j\omega t} \quad (2.16)$$

e ,

$$Z = \frac{V}{I} \Rightarrow Z_R = R \quad (2.17)$$

Para o capacitor:

$$i_C = C \frac{dV}{dt} \Rightarrow I_C = j\omega C e^{j\omega t} \quad (2.18)$$

então:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.19)$$

Portanto, agora se pode obter a impedância total do circuito como sendo: [29]

$$Z_t = \frac{R}{1 + j\omega\tau} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - \frac{\omega R\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' + Z'' \quad (2.20)$$

onde o parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito. Neste caso a diferença de fase entre a corrente e a tensão é dada por:

$$\theta = \arctg \frac{Z''}{Z'} = \arctg(\omega\tau) \quad (2.21)$$

e o fator que representa a dissipação de energia elétrica é:

$$\text{tg } \delta = \frac{Z'}{Z''} = \frac{1}{\omega\tau} \quad (2.22)$$

Onde,

$$\delta = 90 - \theta \quad (2.23)$$

Eliminando agora ω da equação (2.20):

$$\left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (2.24)$$

que é a equação de uma circunferência centrada em $(R/2, 0)$, que passa pela origem e tem raio $R/2$. Observe que o diâmetro da circunferência fornece o valor da resistência (R) e, portanto, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular (Fig. 2.8), onde cada ponto corresponde à impedância do sistema em uma determinada frequência. O ponto de máximo corresponde à frequência ω_0 e é dado por:

$$Z' = -Z'' = \frac{R}{2} \quad (2.25)$$

Substituindo na equação 2.22, é fácil ver que:

$$\omega\tau = 1 \quad (2.26)$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação.

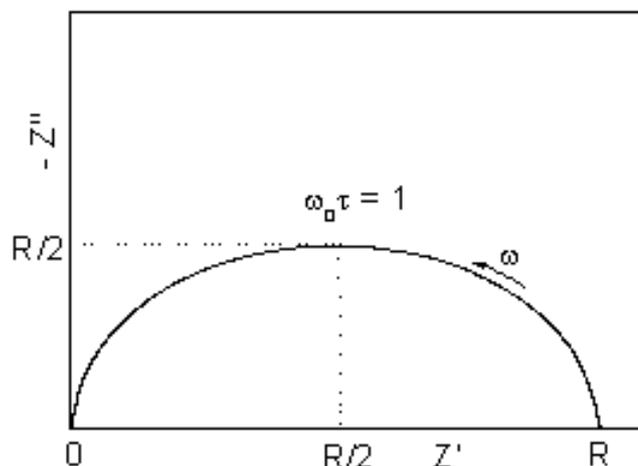


Figura 2.8 - Diagrama complexo de impedância para um circuito RC paralelo.

2.4.3 - O modelo de *Brick-layer* para cerâmicas

A análise dos dados experimentais de impedância em materiais cerâmicos pode ser feita com base no modelo de *brick-layer* o qual aproxima a microestrutura de um corpo cerâmico a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos. Nesse tipo de sistema microcristalino a contribuição referente aos contornos paralelos ao campo aplicado é desprezada devido a sua alta resistividade (Figura 2.9) [2].

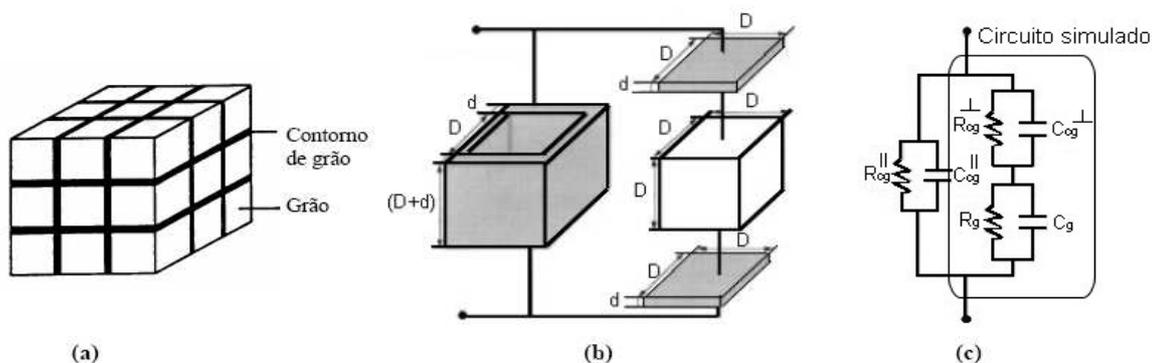


Figura 2.9 - Representação esquemática do modelo *brick layer*. (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.

As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si e em série. Porém, no caso do sistema real normalmente não são obtidos semicírculos perfeitos, pois frequentemente estão deslocados do eixo das abscissas, como exemplificado na Figura 2.10. Esse deslocamento ocorre devido à presença de uma distribuição nos tempos de relaxação de um sistema real, pois há a presença de vários grãos e contornos nesse sistema, de maneira que a resposta obtida através da medida de impedância é uma média de todos eles, sendo que regiões diferentes respondem de maneira diferente. Dessa forma, tem-se para os tempos de relaxação de regiões específicas um valor médio $\tau_m = 1/\omega_0$, em torno do qual estão distribuídos todos os tempos de relaxação da cerâmica. É feita então, uma aproximação no modelo, representando tanto todos os grãos, quanto todos os contornos de grãos, por apenas um elemento “RC” paralelo cada região.

Por outro lado, em um circuito RC usual não é possível simular a descentralização causada pela distribuição dos tempos de relaxação, porque sempre são utilizados capacitores ideais. Para que se possa simular este fenômeno é necessário substituir o capacitor ideal por outro elemento de circuito. Aqui será utilizado o chamado elemento de fase constante (CPE), que leva em consideração essa descentralização do semicírculo. O elemento de fase constante recebe esta designação porque sua impedância, $Z_{CPE} = A_0^{-1}(j\omega)^{-\psi}$, é caracterizada por possuir um ângulo de fase $(j)^{-\psi}$ que é constante para qualquer valor de ω . Substituindo agora a impedância do capacitor pela do CPE chega-se à seguinte equação para a impedância desse novo arranjo “RC”:

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^\psi} \quad (2.27)$$

onde o parâmetro ψ está relacionado com a largura da função distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio e assume assim valores entre zero e um. Quando $\psi = 1$, a Equação (2.27) é reduzida à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores $\psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ .

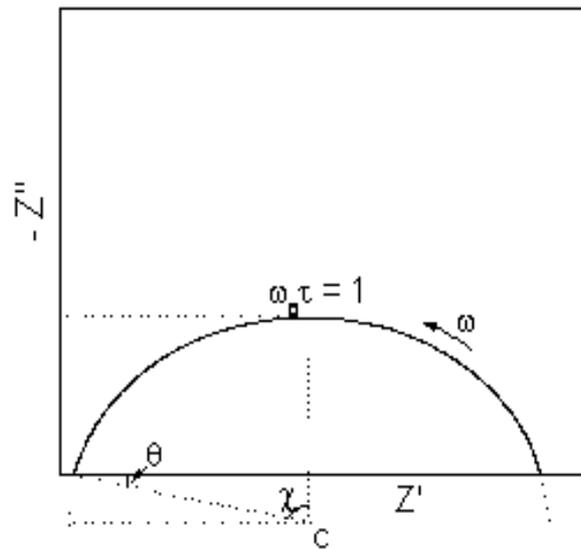


Figura 2.10 - Diagrama de impedância com semi-círculo descentralizado de um ângulo θ .

Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo, dessa forma, os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos. De uma maneira geral, o arco correspondente aos contornos de grãos aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto que, a contribuição intra-grão é observada na região de frequências mais altas.

A partir dos valores de resistência, obtidos no ajuste dos dados experimentais, é possível calcular a resistividade elétrica, a qual em sistemas cristalinos é termicamente ativada e obedece à lei de Arrhenius:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e ρ_0 é a resistividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln \rho$ em função de $1/T$ [2].

■ *Materiais e Métodos*

3.1 - O Método sol-gel protéico

O método sol-gel proteico foi escolhido por ser uma rota úmida de baixo custo e com pequeno impacto ambiental. A principal característica desse método químico é a utilização da água de coco como precursor polimérico em lugar dos alcóxidos convencionais. A água de coco é constituída por diversas proteínas que por sua vez são formadas de dezenas de aminoácidos que podem ancorar os íons precursores formando longas cadeias poliméricas, semelhantes às do processo sol gel convencional [31]. Os aminoácidos têm as propriedades compatíveis com as necessidades do processo sol-gel convencional e, além de serem solúveis em água, podem reagir tanto com materiais básicos quanto ácidos, formando sais orgânicos, não se volatilizam, e sofrem reação de polimerização. No processo sol-gel proteico, o nitrogênio do aminoácido alanina possui um par de elétrons livres que podem receber o íon H^+ do grupo carboxila, permitindo que alanina adquira a propriedade química de um anfótero e possibilitando a posterior complexação e polimerização da solução (Figura 3.1) [10,11].

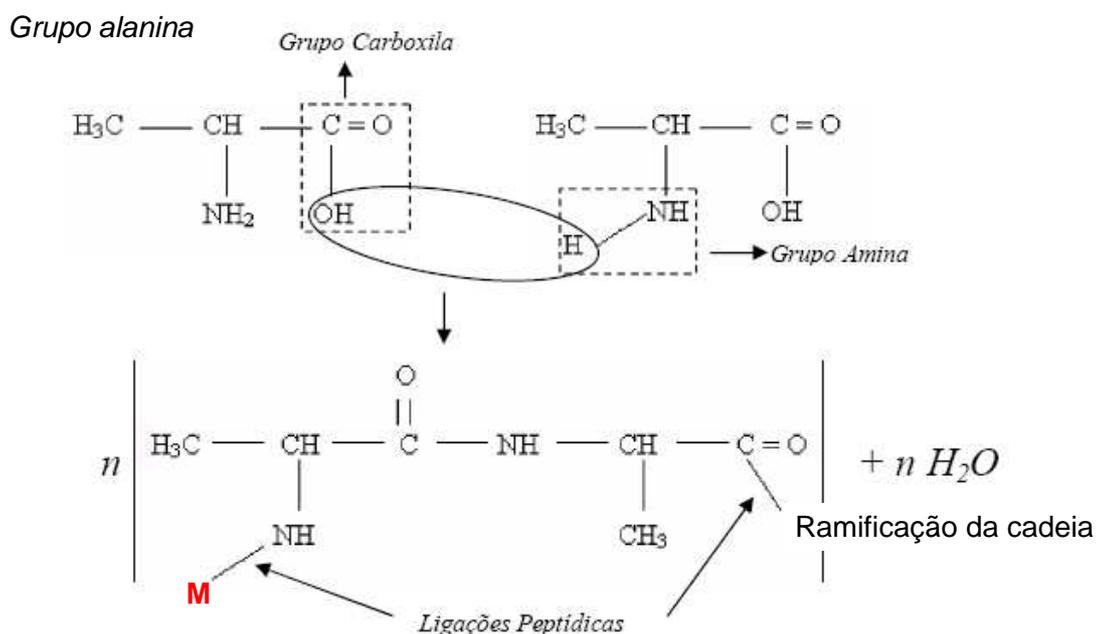


Figura 3.1 - Esquema ilustrativo das reações envolvidas durante a síntese o pelo método Sol gel protéico.

Com o objetivo de diminuir os efeitos dos sais minerais provenientes da água de coco nas propriedades do material produzido, utilizamos uma pequena quantidade de água de coco (0.1g/ml) em relação ao pó final produzido. Os precursores utilizados na preparação dos pós de $BaTiO_3$ e $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ estão listados na Tabela 3.1. As massas foram pesadas em uma balança analítica (Marte AY220) de acordo com suas razões

estequiométricas para obtenção do BaTiO_3 e do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$. O processo de produção consistiu basicamente na dissolução dos precursores em água destilada, sob agitação, na seguinte ordem: primeiro o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, depois $\text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (para o BCT), e por último o TiCl_3 , após esse processo é adicionada a água de coco filtrada na concentração desejada, e assim obtém-se a formação do sol. Em seguida a solução é então aquecida, ainda sob agitação, até que ocorra a sua desidratação. Em seguida o produto resultante desse processo é homogeneizado em um almofariz, para então ser pré-calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Esta primeira calcinação teve como objetivo retirar a maior parte da matéria orgânica. Após essa etapa, o pó resultante foi novamente homogeneizado em almofariz e colocado para calcinar a uma temperatura suficiente para eliminação do restante da matéria orgânica e formação da fase. Por fim, o pó calcinado foi prensado uniaxialmente em formas cilíndricas de 4 mm de diâmetro até atingir uma densidade a verde de aproximadamente 60% para o BCT e 64% para o BT.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na produção dos pós.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de Bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Merck	99
Cloreto de cálcio dihidratado	$\text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98
Tricloreto de Titânio	TiCl_3	Neon	99

3.2 - Termogravimetria

Em um ensaio de termogravimetria (TG) a massa da amostra, em uma atmosfera controlada, 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 [2]. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliar e identificar os processos de decomposição térmica, determinando a quantidade e as temperaturas em que ocorrem. As medidas de TG utilizadas foram feitas na solução precursora do BCT após a secagem a $100^\circ\text{C}/24\text{h}$, seguindo uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e em atmosfera de ar sintético ($\text{O}_2/\text{N}_2 - 1/4$).

3.3 - Análise Térmica diferencial

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação

endotérmica) energia. Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura a taxa constante. A curva de DTA registra as diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência inerte padrão em função da temperatura da fonte de calor. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a picos e vales nas curvas de DTA. As medidas de DTA foram realizadas simultaneamente com as medidas de TG, sob as mesmas condições descritas na seção anterior.

3.4 - Sinterização

O processo de sinterização de um corpo cerâmico tem como objetivo formar um corpo sólido com alta resistência mecânica a partir do pó compactado. A força motriz para o processo de sinterização é o decréscimo da energia livre de superfície, que ocorre via a diminuição da área superficial das partículas, através da eliminação da interface sólido/gás (porosidade) [32].

Nesse trabalho foi utilizada a sinterização em forno elétrico convencional e as condições de sinterização utilizadas foram determinadas a partir de resultados da literatura [2], monitorando como fator de qualidade a densidade relativa dos corpos produzidos. É importante ressaltar que o forno no qual foram realizados os ensaios de sinterização, foi construído no laboratório da Universidade de São Paulo campus São Carlos, ele permite-nos alcançar temperaturas até 1500 °C, com boa precisão (± 5 °C) e boa exatidão.

Para a sinterização, os pós calcinados 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 4 mm de diâmetro. Após a prensagem, as amostras foram aquecidas à taxa de 2 °C por minuto até 400 °C por 30 minutos, para eliminação do ligante orgânico, e em seguida, foi iniciado o processo de sinterização em forno elétrico de atmosfera aberta seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até a temperatura de patamar. Para todas as amostras foram testadas várias temperaturas entre 1250 °C e 1400 °C/4h.

3.5 - Medidas de densidade

As medidas de densidades foram realizadas de duas formas distintas. Para as cerâmicas a verde (não sinterizadas), utilizamos o método geométrico, que basicamente

consiste em medir a dimensão das amostras e suas massas e a partir daí calcular a densidade:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Já para a medida de densidade das cerâmicas sinterizadas, utilizamos o método de imersão de Arquimedes. Este método baseia-se no princípio de Arquimedes, que diz que quando um sólido está imerso em um fluido, age sobre este sólido uma força, denominada empuxo, de direção vertical e sentido de baixo para cima cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado. Considerando que estamos tratando de materiais porosos, é possível chegar a uma expressão para a densidade do material como sendo:

$$\rho_s = \frac{m_{sec}}{m_{um} - m_{sub}} * \rho_l \quad (3.2)$$

Onde ρ_s é a densidade da amostra, m_{sec} sua massa seca, m_{um} a massa úmida, m_{sub} a massa submersa e ρ_l a densidade do líquido na temperatura em que foi efetuada a medida [33].

Para as medidas de densidades das cerâmicas sinterizadas, seguimos a norma da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Inicialmente medimos a massa seca. Depois o corpo cerâmico foi colocado em imersão em água destilada por pelo menos 2 horas a uma temperatura de 100°C, em seguida mantido na imersão, porém a temperatura ambiente por no mínimo 24 horas, tendo como objetivo o preenchimento dos poros abertos, com a água. Para a medida da massa úmida, o excesso de água na superfície do corpo foi retirado utilizando um papel úmido. Finalmente, a massa submersa foi medida utilizando um aparato comercial para medidas de densidade da Marte (modelo AY220).

3.6 - Difractometria de raios X

A análise da estrutura cristalina foi realizada utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X, da ordem de 10^{-8} cm, é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre os planos cristalinos, de modo que os raios X podem ser difratados pelos cristais de forma análoga à difração de luz por uma grade óptica. No difratômetro, um feixe monocromático de raios X é produzido através da interação de elétrons acelerados e um alvo de cobre. Considere dois raios X monocromáticos, com comprimento de onda λ , incidentes segundo um ângulo θ , e refletidos por planos cristalinos paralelos distanciados de d (Figura 3.2). A interferência entre os raios refletidos será construtiva, dando origem a um pico no padrão de

difração, sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a $n\lambda$. Esta diferença de trajetórias é $2.d.\text{sen}\theta$. Deste modo, a condição para interferência construtiva é dada pela expressão $\lambda = 2d\text{sen}\theta$, que é chamada de lei de Bragg.

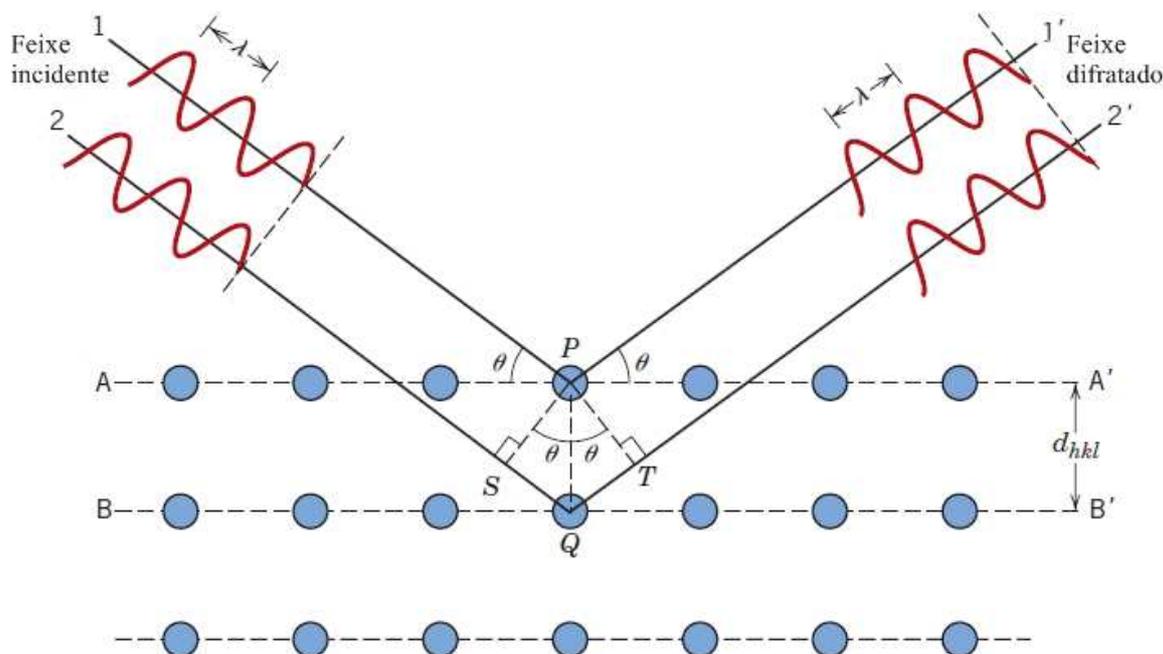


Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da incidência do feixe de raios-X sobre os planos cristalinos.

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

3.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica consiste basicamente na utilização de um feixe de elétrons, gerado por efeito termiônico em um filamento de tungstênio, que é colimado através de lentes que geram campos magnéticos direcionando esse feixe para a amostra. A interação do feixe de elétrons com o material a ser investigado gera diversos efeitos, cada um sendo responsável

por um tipo de análise. Em nosso caso, foram utilizados os elétrons secundários para a formação das imagens [34].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise microestrutural das cerâmicas sinterizadas, auxiliando, dessa forma, no entendimento de fenômenos físicos dependentes de parâmetros como morfologia e tamanho médio de grãos, podendo ainda ser utilizada com técnica auxiliar na identificação de fases secundárias. As medidas de MEV foram realizadas no Núcleo de Engenharia de Materiais e no CMNano (Modelo do equipamento) ambos na Universidade Federal de Sergipe.

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, com o auxílio do software *Image-pro express*. Utilizando essa ferramenta foi possível realizar a contagem dos grãos manualmente, e todo o procedimento foi realizado de acordo com as normas da ASTM [35]. De acordo com norma, em materiais onde não há direção preferencial de crescimento de grãos, é necessário um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos três regiões distintas, e em seguida é montado um histograma da contagem versus o tamanho do grão, cujo máximo da curva em um ajuste gaussiano ou *lognormal* representa o valor médio dos grãos, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos [2].

3.8 - Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos sinterizados, dois tipos de medidas foram realizadas: i) variando a temperatura e mantendo a frequência constante a 1kHz; e ii) mantendo a temperatura constante e variando a frequência.

No primeiro caso, o objetivo foi estudar as transições de fase dos materiais determinando a temperatura de Curie, a constante dielétrica na faixa de temperatura analisada e o tipo de transição que ocorre no material (1° ou 2° ordem). As medidas foram realizadas durante o resfriamento.

No segundo caso, o objetivo foi o estudo de efeitos associados a heterogeneidades, como por exemplo, contornos de grãos, efeitos de interface eletrodo-amostra e fases espúrias, além das propriedades intrínsecas do material associadas a efeitos de frequência. Para esses casos a medida à frequência fixa gera poucas informações, e sua interpretação

torna-se em parte ambígua [36]. Os princípios da espectroscopia de impedância foram discutidos no capítulo anterior (seção 2.4).

Para realização das medidas elétricas, nas duas situações, as cerâmicas sinterizadas foram polidas com lixa d'água 2000, e em seguida limpas por ultra-som de banho com álcool. Após a limpeza, as amostras foram secas a 100 °C e receberam eletrodo de tinta de platina em suas faces paralelas. Após a aplicação do eletrodo, as cerâmicas foram tratadas termicamente a 700 °C, para eliminar o solvente e cristalizar o eletrodo.

Os corpos cerâmicos foram submetidos a uma tensão alternada com amplitude de 1V, fornecendo como resposta a corrente e a diferença de fase δ entre a tensão e a corrente. Para tanto foi utilizado uma ponte dielétrica Sorlatron 1296A acoplado a um analisador de impedância Solartron 1260 ambos ligados a um microcomputador utilizado para a gravação dos dados. Os dados foram analisados utilizando o formalismo da constante dielétrica de acordo com a eq. (2.13).

As medidas foram realizadas sob condições isotérmicas, variando a frequência de excitação no intervalo de 0,01 Hz a 10 MHz sob uma tensão alternada de amplitude de 1 V, para temperaturas entre 40°C a 500°C seguindo intervalos de aproximadamente 30°C. Para garantir uma melhor qualidade nas medidas realizadas em cada temperatura, sempre foi esperado tempo suficiente para que houvesse a melhor estabilidade do nosso aparato experimental referente a tal temperatura.

■ *Resultados e Discussões*

4.1 - Síntese e sinterização

Para a síntese dos pós de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ foi utilizado o método Sol-Gel Proteico, que utiliza a água de coco em lugar dos alcóxidos convencionais (seção 3.1). O processo de produção consistiu basicamente na dissolução dos precursores em água destilada, sob agitação, na seguinte ordem: primeiro o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, depois $\text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (para o BCT), e por ultimo o TiCl_3 , após esse processo é adicionada a água de coco filtrada na concentração desejada, e assim obtém-se a formação do sol. Em seguida a solução é então aquecida, ainda sob agitação, até que ocorra a sua desidratação. Em seguida o produto resultante desse processo é homogeneizado em um almofariz, para então ser pré-calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas..

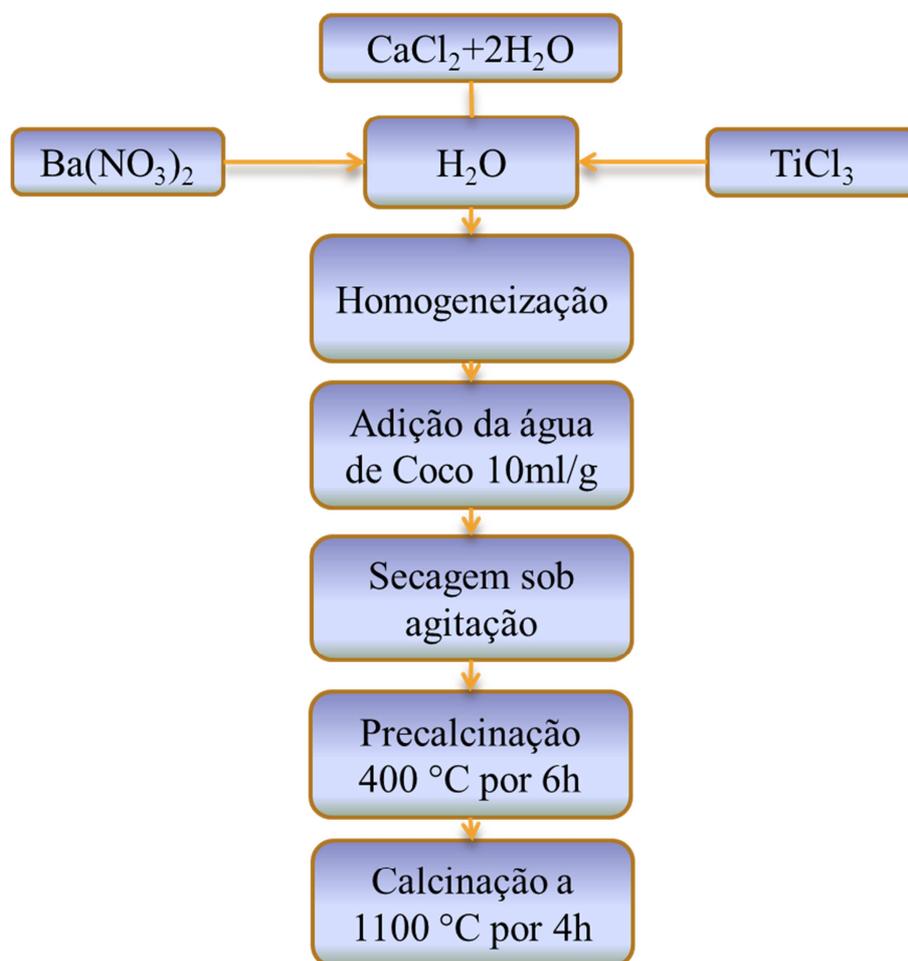


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de produção dos materiais.

Na Figura 4.2 podem ser observadas as curvas de DTA/TG da solução precursora para obtenção do BT após secagem a $100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$. Como pode ser visto, há vários processos de decomposição, os quais são basicamente atribuídos à desidratação da resina e posterior decomposição com eliminação de matéria orgânica.

No primeiro estágio de decomposição tem-se a presença de um pico endotérmico acompanhado por uma perda de massa em torno de 45%, que ocorre devido à eliminação de água absorvida não evaporada durante a secagem a 100 °C, além de reações de condensação e posterior desidratação devido aos grupos hidroxila. No segundo estágio (de ~500 °C a ~700 °C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 40% com a presença de um pico exotérmico relacionado com reações de combustão com a quebra das cadeias orgânicas provenientes da água de coco, e sua posterior eliminação. Observando agora em detalhe a curva de DTA (detalhe na Fig. 4.2), é possível ver a presença de pelo menos dois picos endotérmicos entre 925 °C e 950 °C, acompanhados por uma pequena perda de massa (cerca de 2%). Estes eventos são provavelmente associados à formação da fase cristalina desejada e eliminação ou decomposição de elementos provenientes da água de coco. Em resumo, para a obtenção da fase cristalina desejada estes resultados sugerem uma calcinação acima de 950 °C. Neste trabalho foi optado por realizar a calcinação a 1100°C.

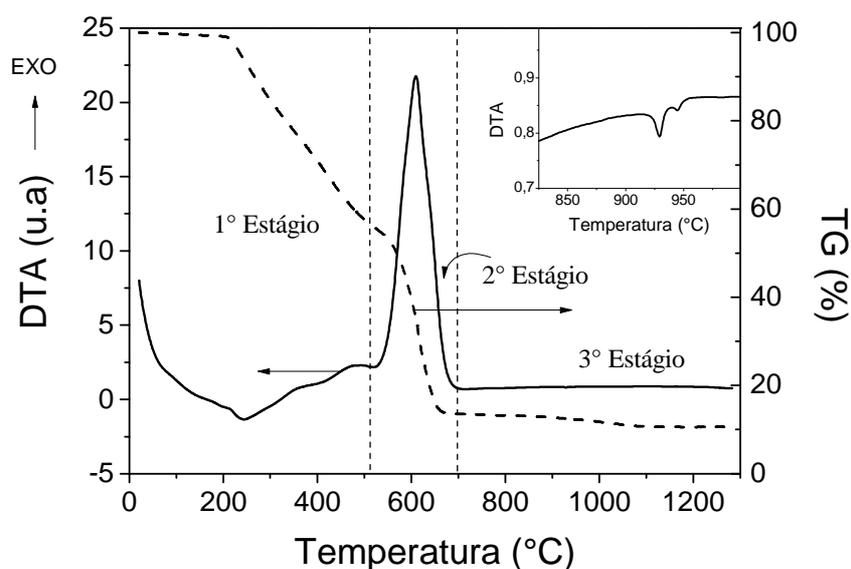


Figura 4.2 - Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do BaTiO₃ após secagem a 100 °C/2h.

Na Figura 4.3a e b são mostrados, respectivamente, os difratogramas de raios X dos pós do BT e BCT calcinados a 400 °C por 6h e a 1100 °C por 4h e para a cerâmica sinterizada a 1350 °C/4h. Como pode ser visto, os pós calcinados a 400 °C apresentam diversas fases intermediárias, que após a calcinação a 1100 °C por 4h reagem formando um material com a fase majoritária desejada. Este comportamento já era esperado e concorda com os resultados observados nas medidas de análise térmica (Figura 4.2). Além disso, para

o BCT, é observada a presença da fase CaTiO_3 . Como mencionado anteriormente, problemas difusionais durante a síntese do BCT com segregação da fase CaTiO_3 são comuns e tem sido frequentemente observados na literatura, motivo este que gera diferentes limites de solubilidade a depender do método de síntese [2,6,8,37]. Como solução são comumente utilizadas elevadas temperaturas e/ou métodos distintos de síntese. No presente caso, como pode ser visto na mesma figura, após a sinterização a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h as cerâmicas apresentaram fase cristalina única.

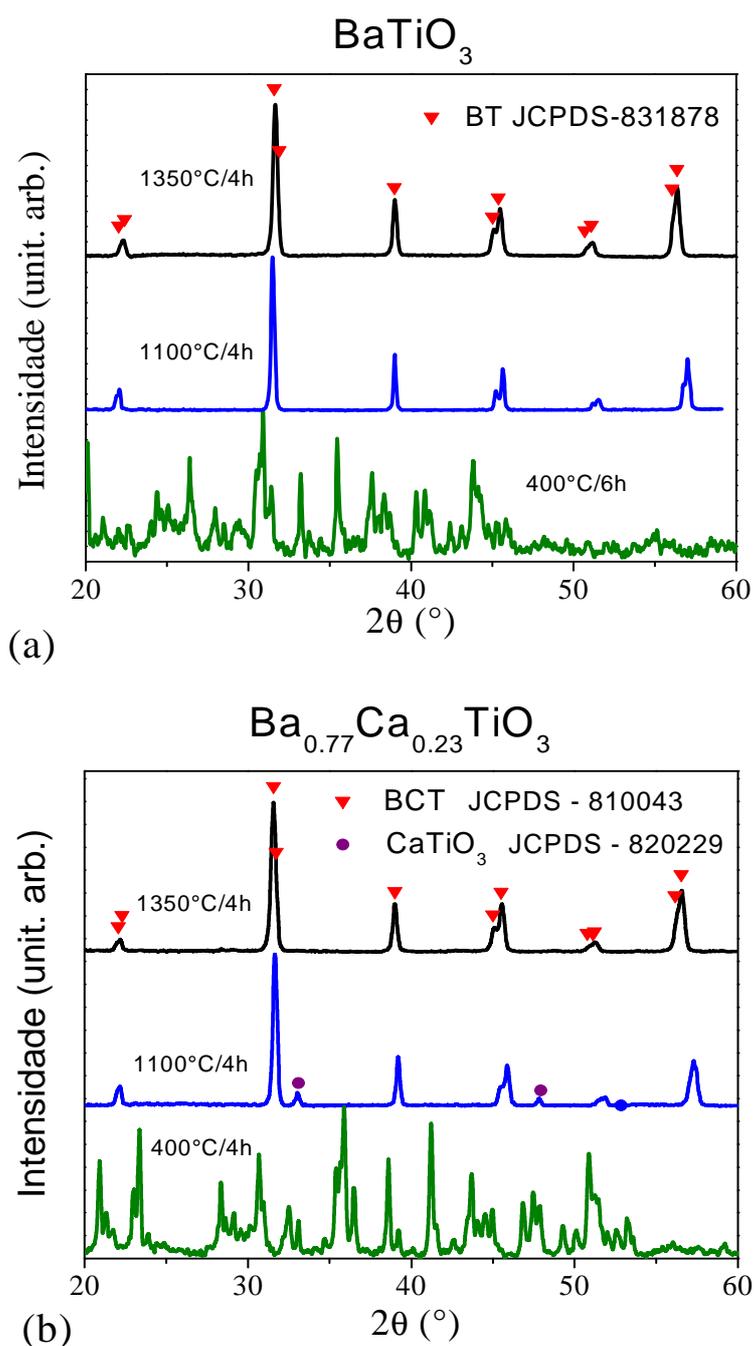


Figura 4.3 - Difratogramas de Raios X dos pós e das cerâmicas de BT (a) e BCT (b) em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar.

Após a calcinação a 1100 °C/4h, os pós foram separados em dois lotes: O primeiro foi somente homogeneizado em almofariz de ágata, prensado e sinterizado; e o segundo foi submetido à lavagem simples com água destilada sob agitação, centrifugado, e depois também homogeneizado em almofariz de ágata, prensado e sinterizado. A etapa de lavagem se deu com o intuito de tentarmos diluir quaisquer tipos de impurezas presentes no material na forma de sais.

Para verificar se realmente a lavagem influenciou de forma direta nas características dos pós, foram realizadas medidas de TG (Fig. 4.4) dos lotes lavados e não lavados. Claramente pode-se observar que a amostra não lavada apresenta uma perda de massa, cerca de 2%, a partir de 900°C e se estende até aproximadamente 1300°C, enquanto que a amostra lavada estabiliza para temperaturas superiores a 400 °C. É bastante conhecido que a água de coco apresenta, além das proteínas, diversos sais minerais como, por exemplo, a base de K e Na, que são solúveis em água. Dessa forma, é possível que a dissolução desses sais e sua consequente eliminação durante o processo de lavagem expliquem a perda de massa observada nas amostras não lavadas. Como será visto mais a frente, este procedimento foi de fundamental importância para obtenção de cerâmicas densas e com boa qualidade microestrutural.

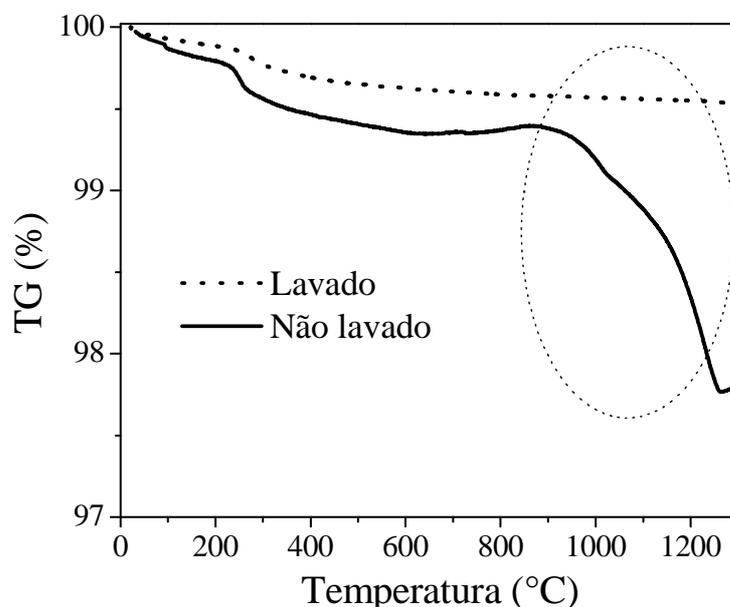


Figura 4.4 - Curva de TG para os pós de BCT não lavados e lavados.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de densidade das amostras sinterizadas a partir dos dois lotes produzidos. Analisando esses resultados é evidente a diferença entre

os dois lotes, ou seja, as cerâmicas sinterizadas a partir do pó que passou pela etapa de lavagem apresentaram densidades relativas bem mais altas, cerca de 25% maior. Portanto, baseado nos resultados de termogravimetria e densidade podemos sugerir que o aumento na densidade relativa está associado à eliminação de impurezas provenientes da água de coco, e solúveis em água.

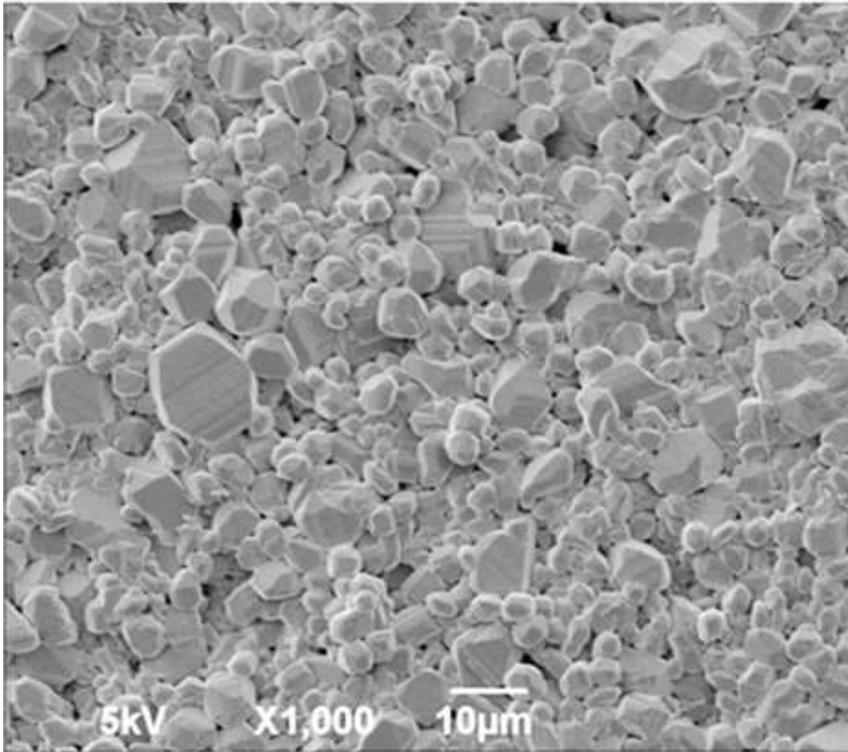
Tabela 4.1 – Densidades relativa das cerâmicas sinterizadas em porcentagem.

Material	Lavada	Não Lavada
BT	94 ± 2	78 ± 2
BCT	90 ± 2	78 ± 2

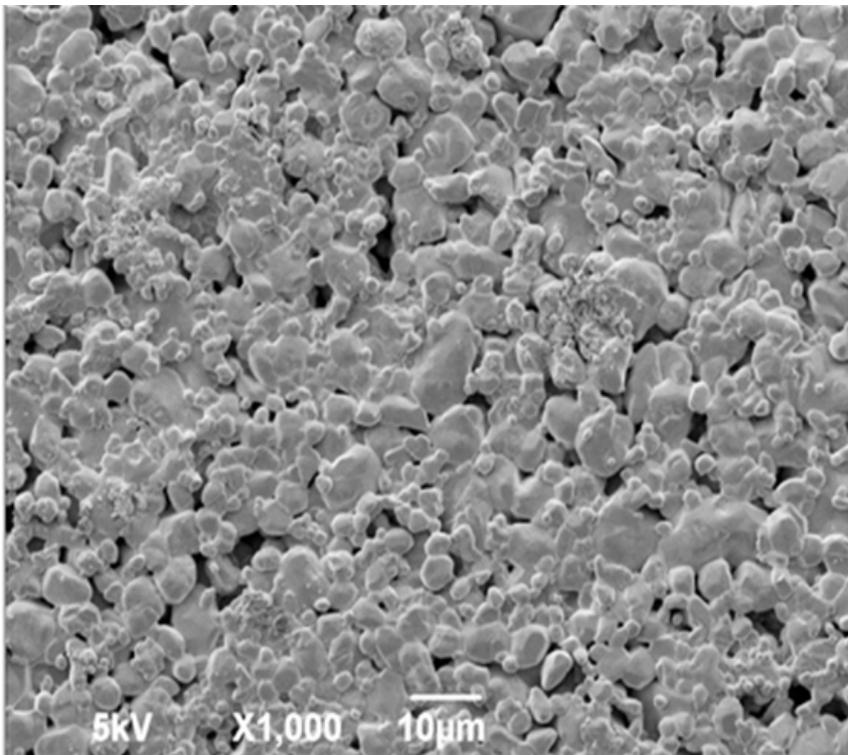
Na Figura 4.5 são mostradas imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BT (Fig. 4.5a e 4.5b) e BCT (4.5c e 4.5d) sinterizadas a partir dos pós lavados e não lavados, respectivamente. É possível notar a grande diferença de morfologia entre as cerâmicas, onde as amostras lavadas apresentam uma maior definição dos grãos e boa homogeneidade de tamanho, são também mais densas e possuem grãos com geometria facetada. Enquanto que as amostras não lavadas são bastante porosas e possuem distribuição heterogênea de tamanho e forma dos grãos.

Ainda com relação às imagens de MEV, na cerâmica de BCT lavada (Fig. 4.5.c) é válido observar a presença de estruturas na forma de “filetes” que foram geradas durante o processo de sinterização. Esta estrutura pode estar associada a uma segunda fase, não identificada nos resultados de difração de raios X (Fig. 4.3b). Mais adiante abordaremos seus efeitos em maior detalhe.

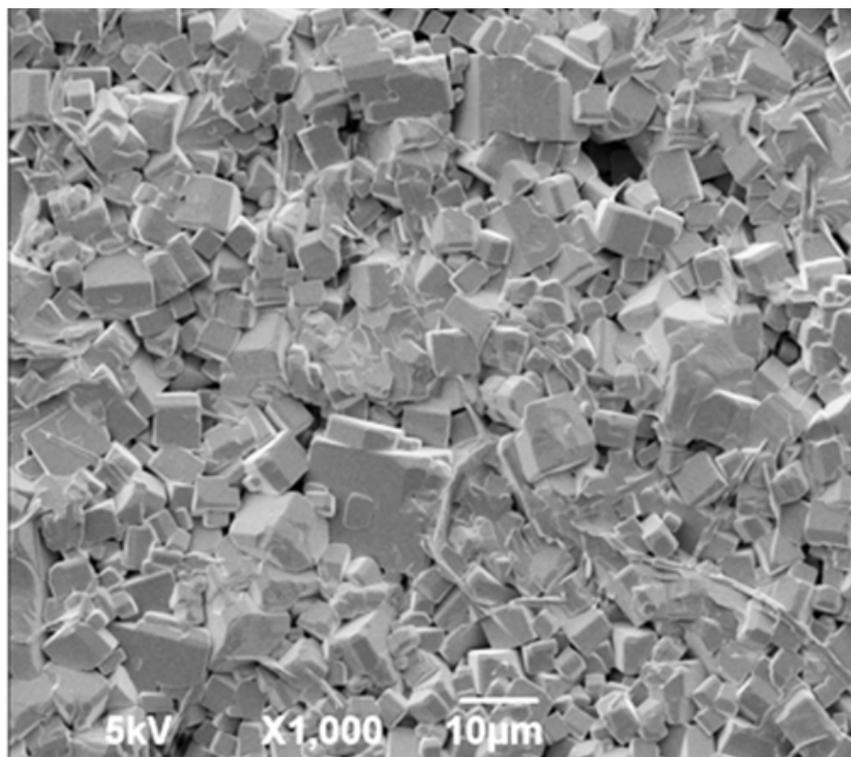
A determinação do tamanho médio de grãos das cerâmicas sinterizadas foi estimada por meio das imagens de MEV, como discutido na seção 3.7. Na Figura 4.6 são apresentados os histogramas de contagem de grão *versus* tamanho para o BT (Fig. 4.6a) e o BCT (Fig. 4.6b) lavados. Foram ajustadas curvas do tipo lognormal para descrever o comportamento da distribuição, onde o valor máximo corresponde ao valor médio e a meia largura a meia altura corresponde a distribuição de tamanho de grãos. Fazendo esta análise obtivemos os seguintes tamanhos médios de grãos: $(3,5 \pm 2,5)$ μm para o BT e $(4 \pm 3,5)$ μm para o BCT.



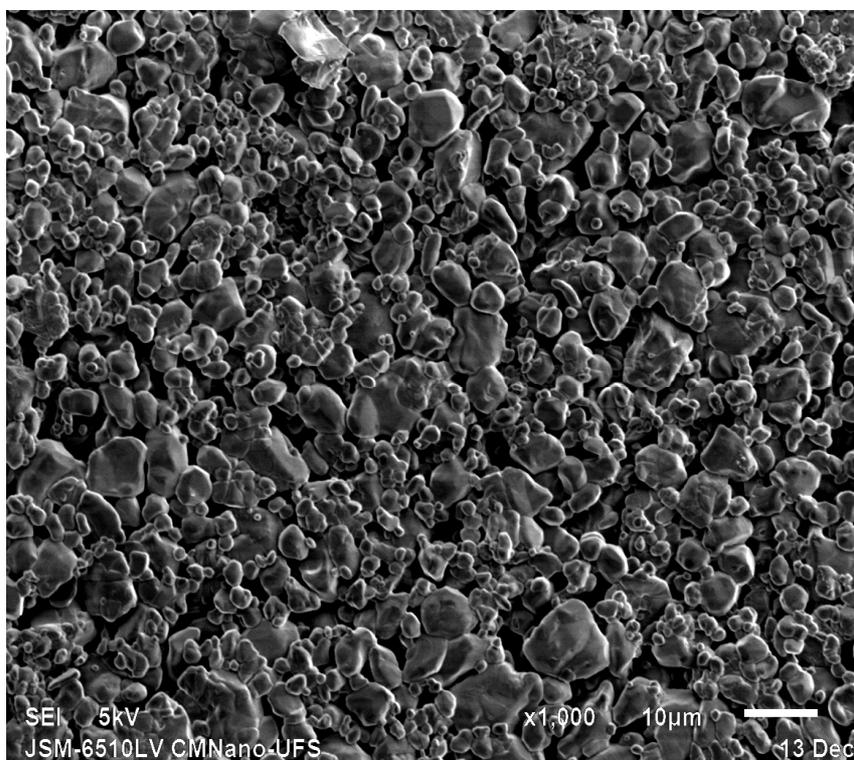
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C/4h; (a) BT lavado, (b) BT não lavado, (c) BCT lavado, (d) BCT não lavado.

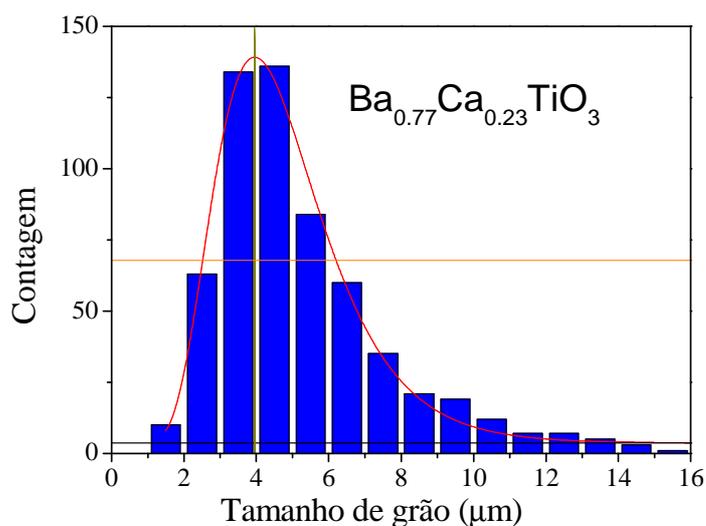
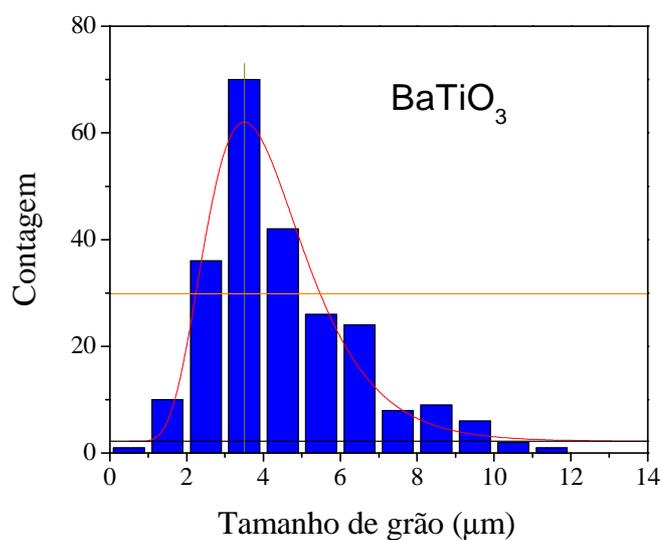


Figura 4.6 - Histogramas de contagem de grão versus tamanho de grãos do BT (a) e BCT (b).

4.2 - Caracterização dielétrica

4.2.1 - Comportamento dielétrico

Na Figura 4.7 estão presentes as curvas de constante dielétrica do BT e do BCT em função da temperatura, realizadas de duas formas distintas: i) durante o resfriamento com taxa de aproximadamente 1,5 °C/min (medida dinâmica) mantendo a frequência fixa de

1KHz; e ii) mantendo a temperatura fixa (durante o ciclo de resfriamento – medida estática) e variando a frequência.

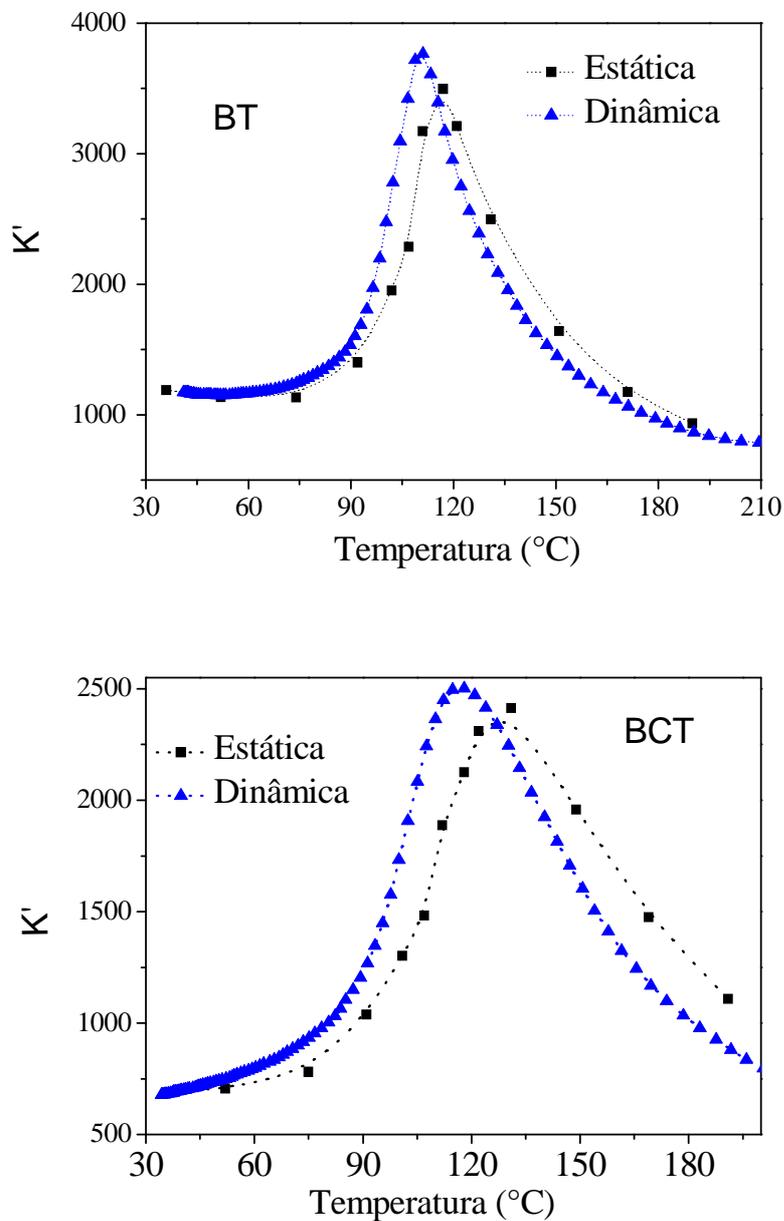


Figura 4.7 - Curvas de constante dielétrica em função da temperatura para as cerâmicas de BT (a) e BCT (b) medidas de duas formas distintas, mantendo a temperatura constante e variando a temperatura com frequência fixa. As linhas são apenas guias para os olhos.

Ainda com relação às curvas da Figura 4.7, pode ser observado que para ambos os materiais existe uma pequena diferença na intensidade da constante dielétrica e na temperatura de Curie (T_c) quando comparadas as duas formas de medida. Essa diferença é já esperada, devido principalmente à influência da taxa de resfriamento referente à medida contínua, como Tiwari e col. [6] citam em seu artigo. Porém, se as curvas de

permissividade forem deslocadas pela diferença da temperatura de Curie entre a medida dinâmica e a medida estática (Figura 4.8), pode ser visto que o perfil das curvas se mantém praticamente inalterado para ambos os materiais. Com esta análise é possível mostrar que as curvas de constante dielétrica medidas das duas formas são bem semelhantes, e ao mesmo tempo pudemos verificar quais são suas diferenças. No decorrer do trabalho será utilizada uma ou outra forma de análise a depender do objetivo do estudo.

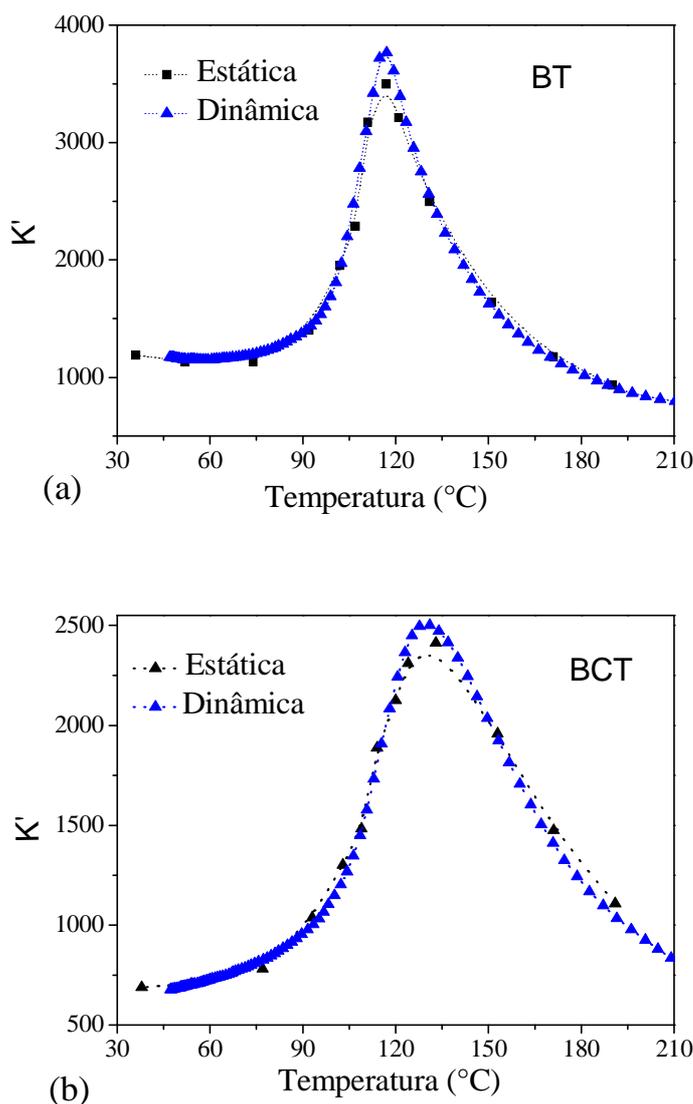


Figura 4.8 - Curvas normalizadas para os valores de T_c da medida estática. (a) BT e (b) BCT.

Comparando agora o perfil das curvas de permissividade do BT e BCT (Fig. 4.8), podemos ver que no BCT a transição de fase F-P ocorre de forma bem mais suave se comparada com o BT que apresenta um pico estreito. Isso leva a crer que temos um comportamento do tipo difuso no BCT, ou seja, o material passa de forma gradativa para a

fase paraelétrica. Luan e col. [21] associaram o surgimento da transição de fase difusa no BT à redução do tamanho de grãos em escala manométrica, o que não é o nosso caso.

Krishna e col. [38], estudando a diferença causada pela utilização de dois métodos de síntese na produção do BCT, observam que para o material produzido por reação de estado sólido, a transição de fase era definida, já quando produzido por uma rota semi-úmida a transição era difusa. Eles atribuíram essa diferença ao fato de que no material produzido via rota seca, por não haver uma boa homogeneidade, ocorre a formação de regiões fora de estequiometria forçando então a entrada do Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} ; já para o material produzido via rota semi-úmida essas regiões não aparecem, de forma que todo o Ca^{2+} entra por completo no sítio do Ba^{2+} . Já Zhuang e col. [5] que produziram o BCT variando a concentração e o sítio de ocupação do cálcio, propuseram que a transição de fase difusa pode ser resultado da ocupação íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} , mesmo quando em pequenas quantidades. É importante observar que essas duas hipóteses são contraditórias e que apesar de vários trabalhos relatarem uma transição de fase definida e outros difusa, ainda não se tem uma explicação conclusiva. Atualmente a hipótese mais aceita é a segunda, uma vez que transformações mais significativas são observadas quando a dopagem é feita no sítio “ferroativo”, ou seja, o sítio do Ti [39]. Portanto, o que é possível observar, é que a síntese pelo método Sol-gel proteico propicia a obtenção de cerâmicas de BCT com transição de fase difusa.

Considerando as medidas estáticas, foram obtidos valores para o BT de $T_c = 117^\circ\text{C}$ e $k' = 1200$ à temperatura ambiente, e para o BCT $T_c = 131^\circ\text{C}$ e $k' = 680$. No caso do BT os valores de T_c observados estão de acordo com alguns presentes na literatura [2,40,41] que estão em torno de 120°C . Enquanto que para o BCT são observados valores de T_c desde 117°C [2] a 130°C [3,7,8,42], é possível ver que o valor obtido neste trabalho é um pouco mais elevado, porém está em boa concordância com o valor obtido por Jayanthi e Kutty [8] que foi de aproximadamente 130°C .

Na Figura 4.9 é ilustrada a perda dielétrica ($Tg\delta$) em função da temperatura para ambas as amostras. Como pode ser visto, para o BT a transição ocorre a 117°C com um pico acentuado na curva, porém no BCT esta transição não é tão pronunciada, sendo característico para uma transição de fase difusa. A partir desse gráfico também é possível ver que os valores de $Tg\delta$ se apresentam menores para o BCT, fato este que também foi observado por Silva [2]. Na Tabela 4.2 tem-se um resumo dos valores de k' e $Tg\delta$ à temperatura ambiente e T_c para ambas as amostras.

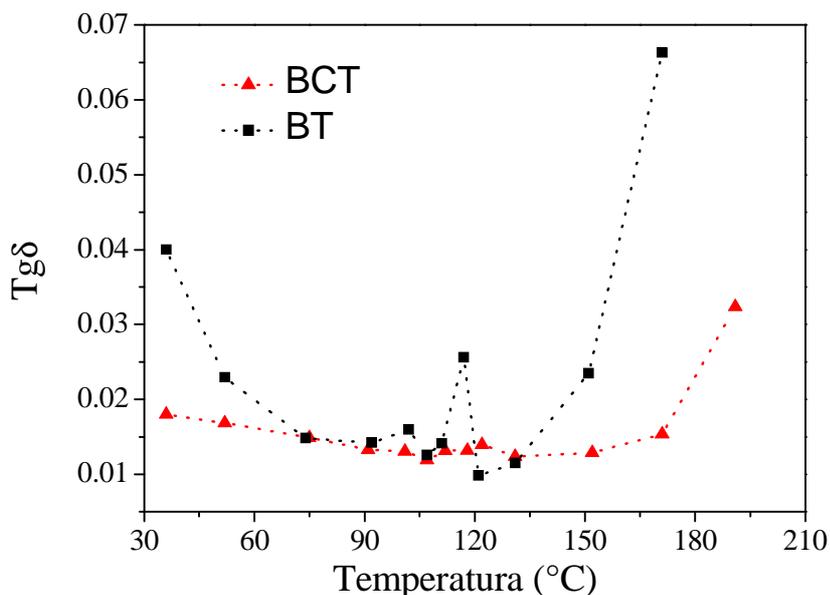


Figura 4.9 - Perda dielétrica em função da temperatura. As linhas são apenas guias para os olhos.

Tabela 4.2 - Valores de ϵ' e $Tg\delta$ à temperatura ambiente, e T_c .

Amostra	$Tg\delta$ (RT - %)	k' (RT)	T_c (°C)
BT	4.0 ± 0.4	1200 ± 100	117 ± 3
BCT	1.8 ± 0.4	680 ± 80	131 ± 3

Um fato relatado na literatura é que materiais que apresentam uma transição de fase difusa normalmente apresentam um comportamento do tipo relaxor [43], ou seja, dependência da temperatura de Curie com a frequência. Na Figura 4.10 apresentamos as curvas de constante dielétrica do BCT em função da temperatura para três frequências distintas. Como pode ser visto, apesar de ser observada uma transição de fase difusa, o BCT não apresenta um comportamento do tipo relaxor.

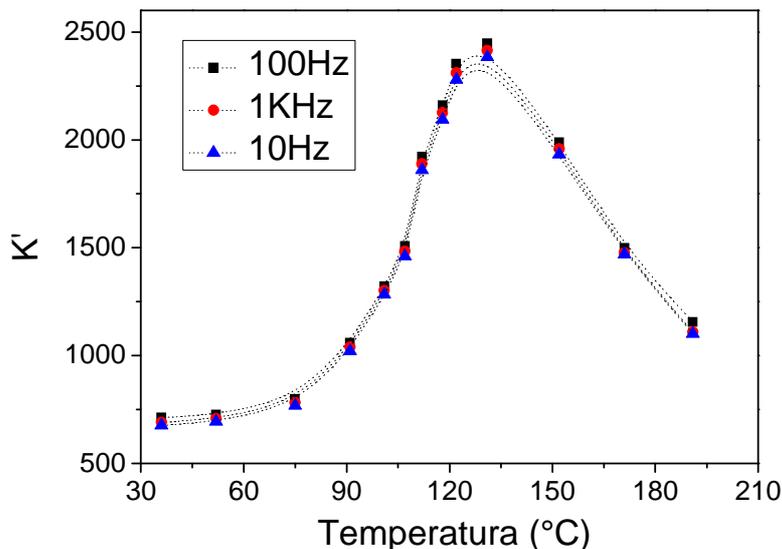


Figura 4.10 - Curvas da constante dielétrica a várias frequências, em função da temperatura.

4.2.2 - A lei de Curie-Weiss

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, é possível utilizar quaisquer curvas para analisar o comportamento da constante dielétrica, por medidas estáticas ou dinâmicas, sendo que a diferença entre elas ocorre apenas no valor da temperatura de Curie. Dessa forma, para a análise do comportamento de Curie-Weiss serão utilizadas as medidas dinâmicas normalizadas para T_c da medida estática.

Com o objetivo de analisar a validade da lei de Curie-Weiss, são construídos gráficos do inverso da constante dielétrica em função da temperatura (Fig. 4.11). Como pode ser visto, os dois materiais seguem a lei de Curie-Weiss, como é esperado para materiais ferroelétricos, porém apresentando regiões de linearidade diferentes, para o BT essa região ficou entre 117 °C e 205 °C e para o BCT entre 156 °C e 230 °C. Este fato está associado à questão do BCT apresentar uma transição de fase do tipo difusa, o que significa que nas proximidades da temperatura de transição o material não segue a lei de Curie-Weiss. Para a obtenção das chamadas temperaturas de Curie-Weiss (T_0) é feita uma extrapolação da reta ajustada até interceptar o eixo das temperaturas em T_0 (Temperatura de Curie-Weiss). Na Tabela 4.3 têm-se os valores de T_c , T_0 e ΔT (diferença entre T_c e T_0) para ambas as amostras. Como se pode observar, existe uma diferença relativamente elevada entre as temperaturas.

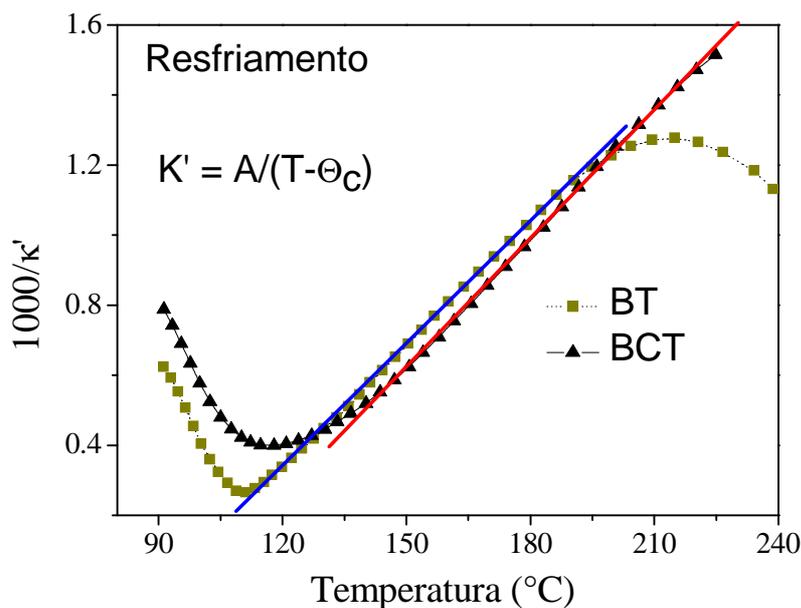


Figura 4.11 - Gráfico do inverso da constante dielétrica em função da temperatura. Verificação da lei de Curie-Weiss.

De acordo com Ricinchi e col. [40], para materiais que apresentam transição de primeira ordem, a temperatura de Curie-Weiss é em torno de 20°C menor que a temperatura de Curie, como pode ser visto também no presente trabalho. Além disso, para materiais cerâmicos, esse desvio de T_0 com relação a T_c também é influenciado por fatores adicionais como, porosidade, tamanho de grão e impedância do contorno de grão [36]. Hiroset e West' [36] mostraram que mesmo quando é utilizada a aproximação mais simples (capacitores e resistores ideais em paralelo) para simular o sistema (grão e contorno de grão), existe na região de altas frequências (frequentemente associada ao grão) a influencia do contorno de grão no valor da constante dielétrica, dessa forma colaborando na divergência entre os valores das temperaturas T_c e T_0 .

Tabela 4.3 - Valores de T_c , T_0 e ΔT para os dois materiais.

Amostra	T_c (°C)	T_0 (°C)	ΔT (°C)
BT	117 ± 3	97 ± 3	20 ± 3
BCT	131 ± 3	114 ± 3	17 ± 3

Para analisar a divergência que ocorre da lei de Curie-Weiss em temperaturas elevadas, é feita a análise da constante dielétrica em função da frequência para algumas temperaturas (Fig. 4.12). Considerando que a região de altas frequências é referente a permissividade do grão e a de baixas frequências refere-se a do contorno de grão, veja que

entre elas existe uma faixa de dispersão que separa essas duas regiões, faixa esta que recebe a influencia tanto do grão quanto do contorno. Levando em conta o fato de que as medidas foram realizadas à frequência fixa de 1KHz, observa-se que a depender da temperatura essa frequência fica situada em alguma das regiões descritas acima, ou seja, a partir de uma certa temperatura, a frequência de 1KHz começa a se localizar para região de dispersão, dessa forma passando a ser influenciada por efeitos do contorno de grão (que é não ferroelétrico), gerando assim um desvio da lei de Curie-Weiss. É fácil ver a partir da Figura 4.12 que para o BCT este fenômeno ocorre em temperaturas mais elevadas que para o BT, estando assim de acordo com as medidas realizadas à frequência fixa.

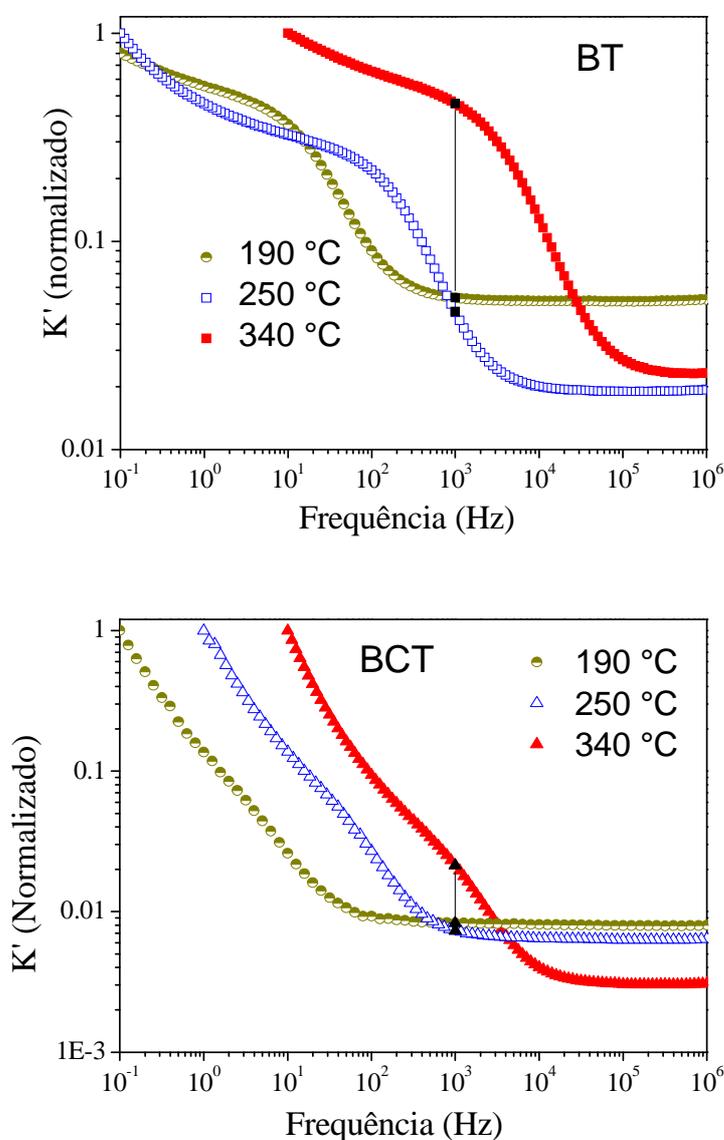


Figura 4.12 - Gráfico da constante dielétrica em função da frequência para várias temperaturas. Ilustrando a mudança de região da frequência de 1KHz.

4.3 - Caracterização elétrica

Nesta seção será feita a apresentação e análise dos resultados obtidos para as medidas de espectroscopia de impedância realizadas acima da temperatura de Curie. Na Figura 4.13 são apresentados dois espectros de impedância ilustrativos, nestas curvas a frequência aumenta da direita para a esquerda e os dados experimentais estão representados pelos pontos cheios.

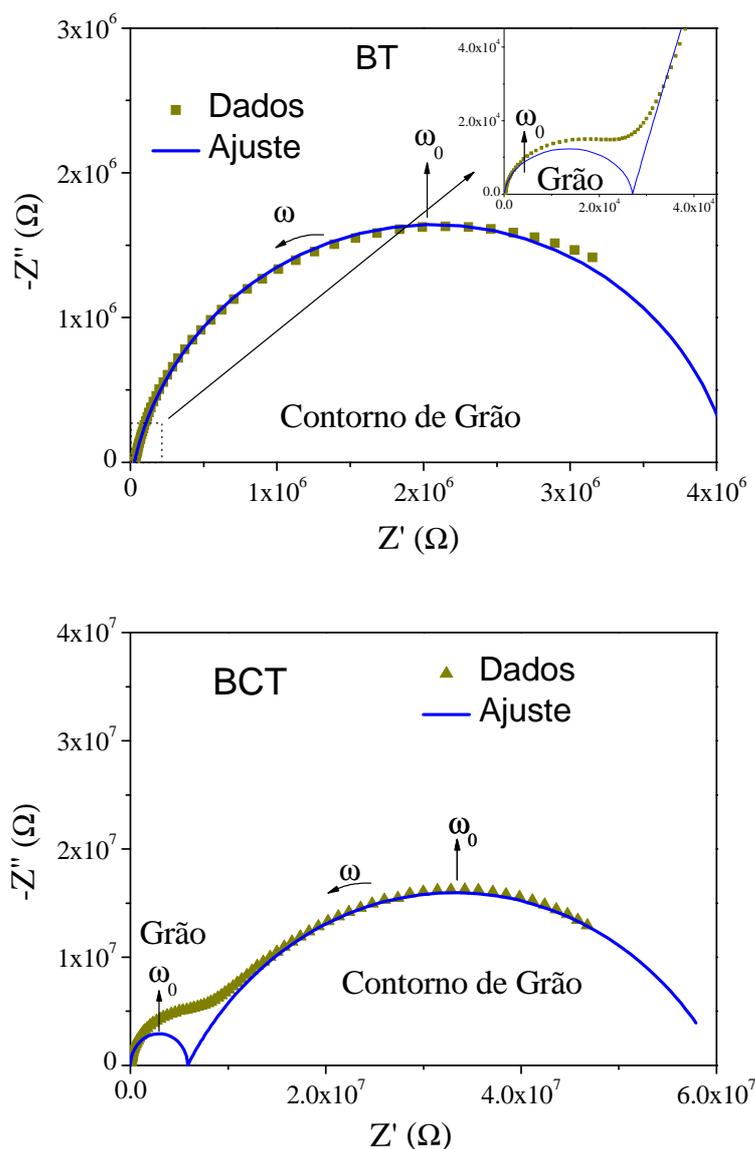


Figura 4.13 - Diagramas complexos ilustrativos para ambos os materiais estudados, medidos à temperatura de 340°C , com tensão aplicada de 1V.

A frequência de relaxação (ω_0) de cada região é caracterizada pelo ponto de máximo em cada semicírculo. As linhas representam os dados obtidos através da simulação, que foi realizada de acordo com o modelo descrito na seção 2.4.3, na qual representamos a

microestrutura da nossa cerâmica por dois circuitos em séries, compostos cada um por um resistor e um elemento de fase constante (CPE) ligados em paralelo, que representam cada região da cerâmica (Figura 4.14). É importante lembrar ainda que para baixas frequências a influência da interface eletrodo/superfície da amostra prejudica o ajuste dos dados experimentais nesta região, entretanto não houve prejuízo para nossa análise. Essas medidas foram realizadas como descrito na seção 3.8.

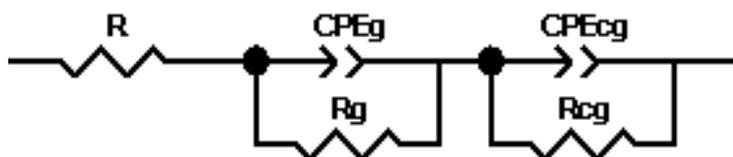
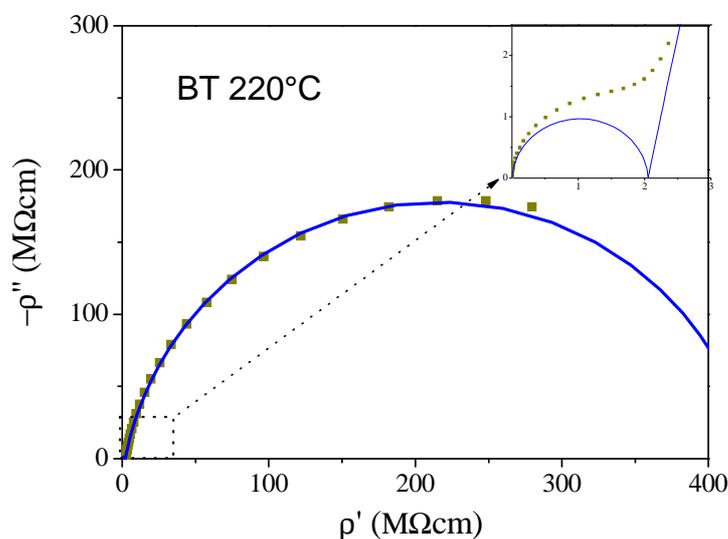


Figura 4.14 - Circuito equivalente utilizado para simulação dos dados experimentais.

Na Figura 4.15 apresentamos os diagramas de impedância para o BT e o BCT medidos a 220 °C e 340 °C. Nestes gráficos, os valores foram corrigidos pelo fator geométrico de cada amostra. Claramente podemos observar uma dependência da resistividade com a temperatura (ver também Tabela 4.4). Dizemos então que a resistividade é termicamente ativada, e é utilizando este fato que mais adiante conseguiremos obter as energias de ativação dos mecanismos de condução dominante em cada região. Também pode ser visto que as resistividades tanto do grão quanto do contorno de grão foram maiores para o BCT quando comparadas com as do BT, para todas as temperaturas. E ainda a contribuição do grão para a resistividade total das amostras apresentou-se muito mais acentuada no BCT que no BT.



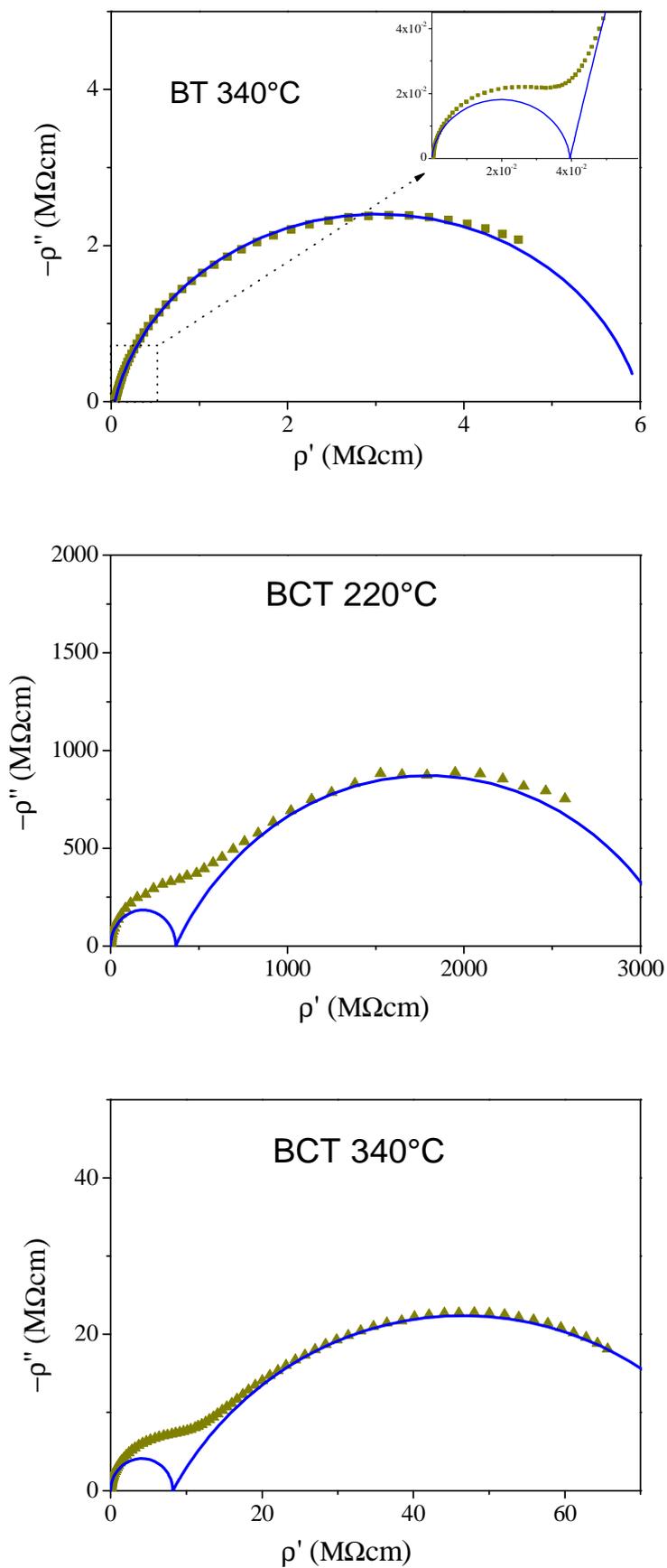


Figura 4.15 - Diagramas complexos para o BT e o BCT medidos a 220°C e a 340°C, ilustrando as regiões de grão e contorno de grão.

Silva [2] observou que a resistividade total no BCT diminui cerca de 2 ordens de grandeza em amostras com 5 mol% de Ca, quando comparada com o material puro (BT), e permanece praticamente constante para concentrações até 23 mol%. Ele propõe ainda, de acordo com seus resultados, que esse fato ocorre devido à ocupação dos íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} , dessa forma a compensação de cargas ocorre por vacâncias de O, havendo assim uma redução na resistividade do material. Esta hipótese corrobora com o trabalho realizado por Zhang e col. [44], em que os autores estudando os efeitos da adição do cálcio por meio de medidas de condutividade DC sob variação da pressão parcial de O, observaram que à medida que se adiciona cálcio na matriz, existe um aumento na condutividade, tornando-se mais evidente em amostras com excesso de Ca, nas quais a probabilidade de entrada do Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} é maior.

Tabela 4.4 - Valores das resistividades para os dois materiais.

T (°C)	ρ_g (M Ω cm) BT	ρ_g (M Ω cm) BCT	ρ_{cg} (M Ω cm) BT	ρ_{cg} (M Ω cm) BCT
220	2,05E6	3,68E8	4,28E8	2,85E9
340	3,96E4	8,19E6	5,96E6	7,67E7

Por outro lado, se o Ca^{2+} entrar somente no sítio do Ba^{2+} não há necessidade de compensação de cargas, não havendo dessa forma redução da resistividade. Adicionalmente, tem sido observado que a adição de Ca^{2+} somente no sítio do Ba^{2+} causa uma contração da cela unitária e aumenta a entalpia de redução [6, 44], quando comparado com o BT puro, diminuindo portanto a perda de O durante a produção do material e aumentando a resistividade. Baseando-se nestas observações, podemos propor que em nossas amostras que o Ca^{2+} entra somente (ou quase totalmente) no sítio do Ba^{2+} , causando dessa forma um aumento da resistividade quando comparada com a do BT. Esta hipótese é reforçada pelo fato de termos encontrado uma temperatura de Curie mais elevada para o BCT do que para o BT, já que estudos na literatura [Erro! Indicador não definido.,5,6] que supõem a entrada do cálcio no sítio do titânio observam um T_c menor no BCT do que BT.

Para a determinação das energias de ativação dos processos condutivos nas regiões de grão e de contorno de grão foram utilizados dois procedimentos distintos:

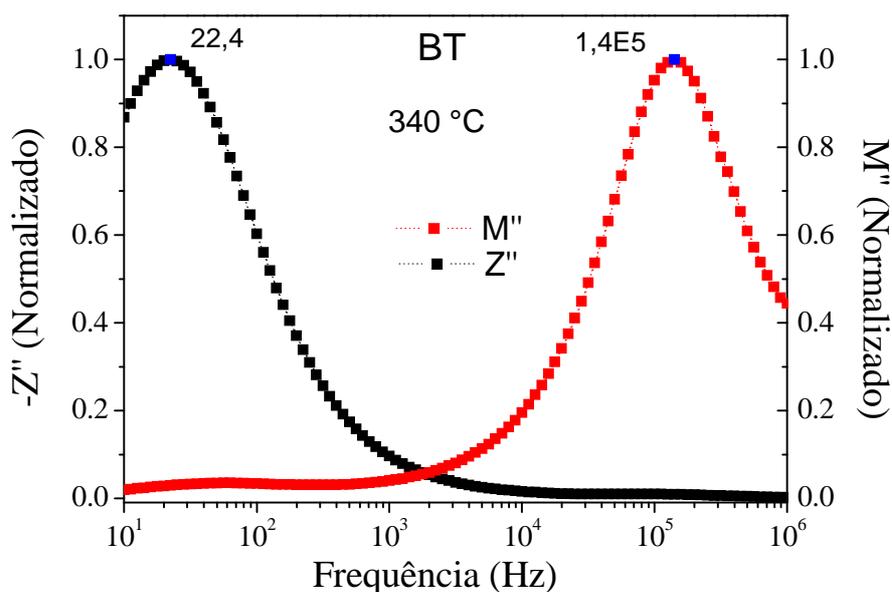
1. No primeiro, da forma tradicional, utilizando o modelo de *brick-layer* (seção 2.4.3) e os dados do espectro de impedância como apresentados na Figura (4.15).
2. No segundo método, a energia de ativação a partir da frequência de relaxação média de cada região da cerâmica, grão e contorno de grão [45,46]. Para a obtenção das frequências de relaxação, foram utilizados os formalismos do módulo elétrico (M) e impedância (Z). Estes dois formalismos foram escolhidos devido a maior facilidade de visualização da distribuição das frequências de relaxação: A curva de Z'' facilita a verificação da região de baixas frequências, ou seja, a região de contorno de grão, e a curva de M'' facilita a verificação a altas frequências, região de grão.

Nos dois casos as grandezas possuem uma dependência do tipo Arrhenius:

$$X = x_0 e^{\pm E_a/kT} \quad (4.1)$$

Onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, x_0 é valor da grandeza (ρ ou ω) quando $T \rightarrow \infty$.

O segundo método pôde ser aplicado devido aos dois materiais apresentarem tempos de relaxação bem distintos para cada uma das regiões, como pode ser visto na Figura 4.16, tornando-se possível observar os processos separadamente, sem a necessidade de um ajuste teórico para a deconvolução das curvas.



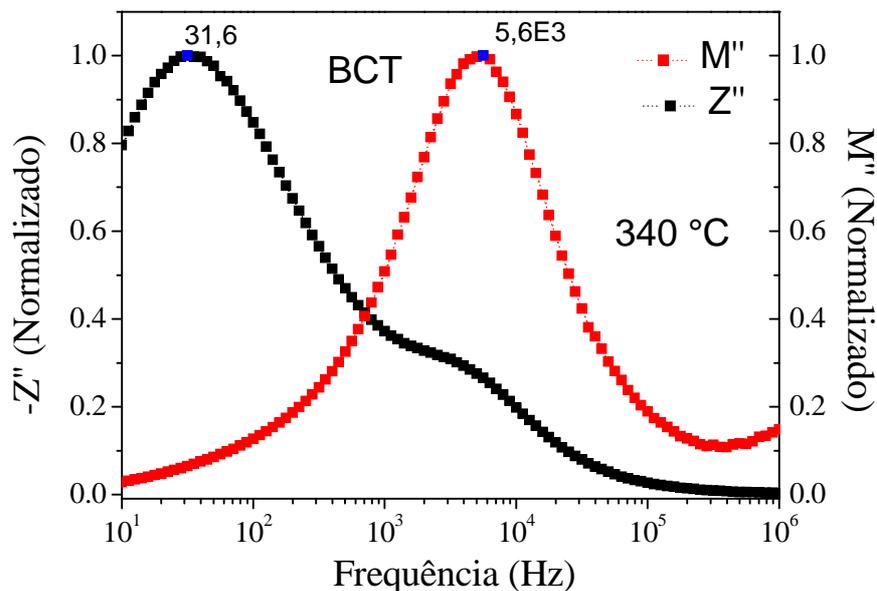
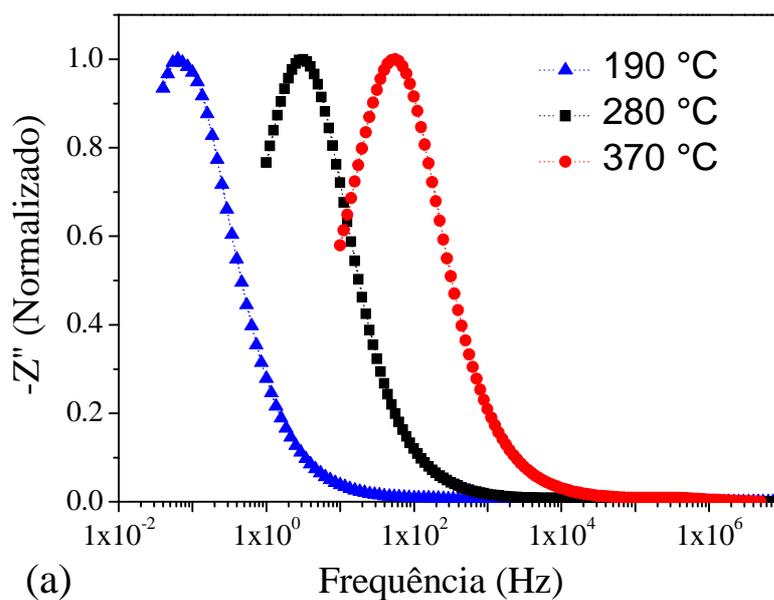


Figura 4.16 - Espectros de frequências de ambos os materiais nos formalismos da impedância e do módulo elétrico à temperatura de 340 °C.

Na Figura 4.17 são apresentados os espectros de Z'' e M'' do BT em função da frequência para três temperaturas. É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, a frequência de relaxação (ponto de máximo nas curvas) se desloca para regiões mais altas, tornando evidente a sua dependência térmica. Estas mesmas medidas foram realizadas para o BCT e o mesmo comportamento foi observado.



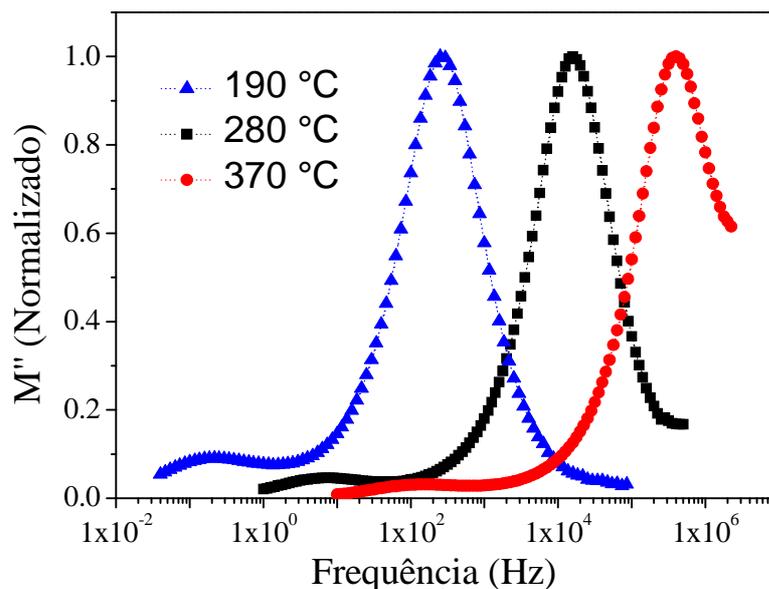


Figura 4.17 - Comportamento de Z'' e M'' em função da frequência para várias temperaturas para o BT.

Na Figura 4.18 estão mostrados os gráficos do logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura (Fig. 4.18a), e do logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura (Fig. 4.18b), para os dois materiais. É possível observar um comportamento linear para todas as curvas, e dessa forma foi possível determinar as energias de ativação de cada região (grão e contorno de grão). Na Tabela 4.5 são apresentados os valores das energias de ativação para as regiões de grão e contorno de grão para o BT e o BCT determinadas pelos dois métodos, além de valores de referência obtidos na literatura. Comparando inicialmente, os valores obtidos pelos dois métodos, podemos observar que há pequenas variações, considerando as incertezas, bem como se comparadas as regiões de grão e contorno de grão.

Comparando agora os valores de energia de ativação obtidos no presente trabalho com aqueles presentes na literatura [2,47], é possível ver que para ambos os materiais as energias de ativação são menores, sendo esta diferença mais evidente na região de contorno de grão, possivelmente por ser a região com maior concentração de defeitos proveniente das impurezas oriundas da água de coco. Particularmente no caso do BCT, também se pode observar que a energia de ativação obtida para a região de grão foi semelhante à observada por Silva [2], porém quando a mesma região é analisada para o BT, vemos que houve uma redução significativa da energia de ativação. Em ambos os casos, os valores de E_a continuam dentro da faixa aceitável para mecanismos de condução por vacância de O, ~ 1.0 - 1.2 eV [36,43,48].

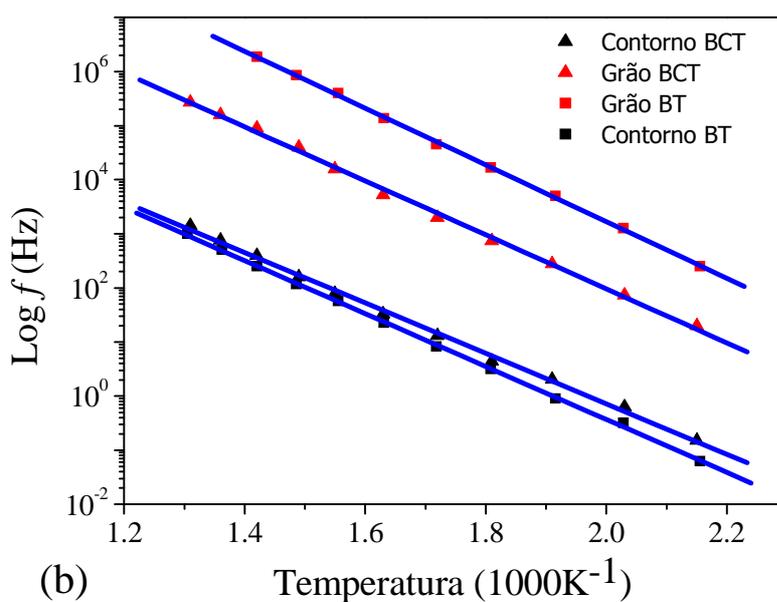
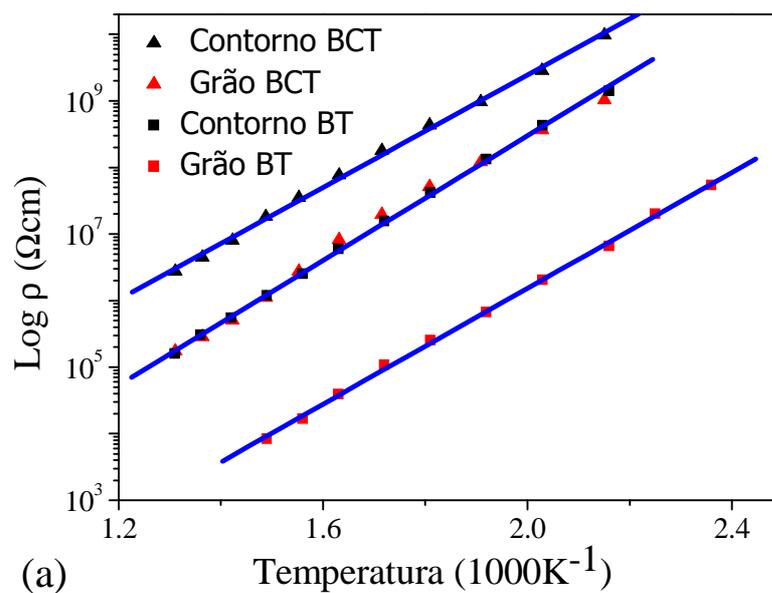


Figura 4.18 - Comportamento de Z'' e M'' com a frequência para várias temperaturas para o BT.

Tabela 4.5 - Valores das energias de ativação em eV, para os dois materiais.

Método	E_{aCg} BT	E_{aCg} BCT	E_{ag} BT	E_{ag} BCT
ρ	$0,91 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,05$	$0,84 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,07$
ω	$0,96 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,04$
Ref. 2	$1,33 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,03$	$1,15 \pm 0,02$
Ref. 47	1,55		1,30	
Ref. 36	1		0,87	

Finalmente, com base em nesses resultados, é possível propor ainda que as impurezas oriundas da água de coco provocaram alterações mais significativas na região de grão no BT e na região de contorno de grão nas duas amostras, gerando um possível mecanismo de compensação de cargas por vacância de O, aumentando dessa forma a condutividade nestas regiões e aumentando a perda dielétrica, como discutido anteriormente. Por outro lado, essas impurezas pouco tem influenciado na temperatura de transição do material, provavelmente por ocuparem regiões intersticiais ou o sítio do Ba²⁺, que como discutido, não é o sítio ferroativo.

■ *Conclusões*

Pós de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de bário e cálcio ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$) foram sintetizados com sucesso por meio do método Sol-Gel protéico. As cerâmicas sinterizadas apresentaram uma boa densidade relativa ($94 \pm 2\%$) para o BT e para BCT de ($90 \pm 2\%$), com boa homogeneidade microestrutural e tamanho de grãos por volta de ($3,5 \pm 2,5$) μm e ($4 \pm 3,5$) μm respectivamente. Ficou evidente que a etapa de lavagem dos pós antes da sinterização é de grande importância para a obtenção de corpos densos e com boa homogeneidade microestrutural, resultando em um aumento em torno de 25% na densidade relativa das cerâmicas sinterizadas após a lavagem.

É observado ainda um aumento na temperatura de Curie para o BCT, com a presença da transição de fase difusa, enquanto que para o BT essa transição foi definida e houve uma leve diminuição em T_c . No entanto, não houve variação considerável nos valores de ϵ' para o BCT, quando comparado com valores da literatura, já no BT houve uma pequena diminuição desse parâmetro. Essa modificação foi acompanhada por um aumento no fator de perda para o BT e na condutividade de ambas as regiões. Enquanto que no BCT a mudança mais relevante foi na condutividade do contorno de grão, provavelmente devido a maior concentração de defeitos gerados por algumas impurezas oriundas da água de coco.

A determinação das energias de ativação dos processos condutivos nas regiões de grão e de contorno de grão foi feita seguindo dois procedimentos distintos: i) utilizando o modelo de brick-layer; ii) utilizando a frequência de relaxação média de cada região da cerâmica, grão e contorno de grão. A partir dos dois métodos foram obtidos valores de energia de ativação com boa concordância entre si, e pequenas variações entre as regiões de grão e contorno de grão. Em ambos os casos, os valores de E_a (entre 0,83 a 1,02 eV) continuam dentro da faixa aceitável para mecanismos de condução por vacância de O.

Finalmente, com base em nos resultados, é possível supor que as impurezas oriundas da água de coco provocaram alterações na região de grão no BT e na região de contorno de grão nas duas amostras, gerando um possível mecanismo de compensação de cargas por vacância de O, aumentando dessa forma a condutividade nestas regiões e aumentando também a perda dielétrica.

Por meio da interpretação dos dados de impedância foi possível propor algumas complementações no modelo de Silva [2], que descreve o processo de condutividade no BCT. E ainda a partir destas análises, e com base nos modelos discutidos, é possível

concluir que na síntese pelo método sol gel protéico existem fortes indícios de que o íon de Ca^{2+} ocupa exclusivamente o sítio do Ba^{2+} na matriz do titanato de bário.

■ Referências Bibliográficas

-
- [1] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall et al., *J. Appl. Phys.*, **96**, 7492 (2004).
- [2] R.S. Silva, “*Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq X \leq 0.30$) sinterizadas a laser*”, tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Dezembro/2006.
- [3] T. Mitsui and W.B. Westphal, *Phys. Rev.*, **124**, 1354 (1961).
- [4] Y.H. Han, J.B. Appleby, D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 96 (1987).
- [5] Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, D.M. Smith, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1329 (1987).
- [6] V.S. Tiwari, N. Singh and D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1813, (1994).
- [7] T. Mazon, A.C. Hernandez, et al., *J. Appl. Phys.*, **97**, Art. No. 104113 Part 1, (2005).
- [8] S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B*, **110**, 202 (2000).
- [9] R.S. Silva, M.I.B. Bernardi, A.C. Hernandez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **42**, 173 (2007).
- [10] M. Macedo, “*Processo de Fabricação de Camadas Finas Oxidas Utilizando a Água de Coco Processada (ACP)*”, INPI 9804719-1.
- [11] M. Macedo, J.M. Sasaki, “*Processo de Fabricação de Pós Nanoparticulados*”, INPI 0203876-5.
- [12] D.A. Berlincourt and F. Kulesar, *J. Acoust. Soc. Am.* **24**, 709, (1952).
- [13] M.C. McQuarrie and F.W. Behnke, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 539, (1954).
- [14] S.F. Lin and I.N. Lin, *J. Mater. Sci.* **26**, 491, (1991).
- [15] J. S. Guerra, “*Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*”, tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [16] A. J. Moulson, J. M. Herbert “*Electroceramics*” John Wiley & Sons., Englad (2003).
- [17] F. K. Hennings, B. S. Schreinemacher, H. Schreinemacher, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2777–82, (2001).
- [18] P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, *Ceram. International* **28**, 283–92, (2002).
- [19] M. B. Parka, C. D. Kimb, S. K. Leec, N. H. Choa, *Appl. Surf. Sci.* **190**, 416–21, (2002).
- [20] H. Xu, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 203–05, (2003).
- [21] W. Luan, L. Gao, J. Guo, *Ceram. International.* **25**, 727-29, (1999).
- [22] G. Arlt, D. Hennings, G. de With *J. Appl. Phys.* **58**, 1619, (1985).
- [23] V. Buscaglia et al, *Phys.B.* **70**, 024107, (2004)
- [24] D. Kolar and M. Trontelj, “*Sintering 85, Proceedings of the Sixth World Round Table Conference on Sintering*”, Hercebeg-Novi 1985, Plenum Press, New York, (1987).
- [25] V.S. Tiwari, D. Pandey and P. Groves, *J. Phys. D – Appl. Phys.* **22**, 837, (1989).
- [26] S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* **110**, 202, (2000).
- [27] H. M. Nussenzveig, “*Curso de Física Básica 3 Eletromagnetismo*” Edgard Blucher (1997)

-
- [28] J.R. McDonald, “*Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems*”, John Wiley & Sons., New York, USA (1987).
- [29] D.L. Chinaglia, G. Gozzi, R.A.M. Alfaro, R. Hessel, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **30**, 4504 (2008).
- [30] R.K. Dwivedi, D.Kumar e O. Parkash, “*Grain boundary relaxation in $Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}CrO_3$ ceramics: impedance and modulus spectroscopy*”, *British Ceramic Transactions* **102**, 1, (2003).
- [31] P.J.B.Montes, “*Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras*”, tese de doutorado, DFI-UFS, São Cristóvão, SE (2009).
- [32] A.G.P. Silva, C.A. Júnior, *Cerâmica* **44**, n. 289 (1998)
- [33] I. O. Mazali, “*Determinação de densidade de sólido pelo método de Arquimedes*”, Laboratório de química do estado sólido, UNICAMP
- [34] A. M. Maliska, “*Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*”, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens, UFSC.
- [35] 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).
- [36] N. Hiroset and A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1633-1641, (1996).
- [37] M. Ceh, D. Kolar, *Mat. Res. Bull.* **29**, 269 – 275 (1994)
- [38] P.S. F. Krishna, D. Pandey, V. S. Tiwari, R. Chakravarthy and B. A. Dasannacharya, *Appl. Phys. Lett.* **62** (3), 1993.
- [39] A.A. Bokov, *Ferroelectrics*, **131**, 49, (1992).
- [40] D. Ricinchi, V. Tura, L. Mitoseriu, and M. Okuyama, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1601, (1999).
- [41] N. Baskaran, A. Ghule, C. Bhongale, R. Murugan, and H. Chang, *J. Appl. Phys.* **91**, 10038, (2002).
- [42] N. Baskaran and H. Chang *Mat. Chem. Phy.* **77**, 889–894 (2002)
- [43] J.-C. M’Peko, “*Alcance y Posibilidades de la Espectroscopia dieléctrica em el Estudio y Caracterización de Materiales Ferroelétricos*”, Tese de doutorado, FF-DFA Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba, (1998).
- [44] X.W. Zhang, Y.H. Han, M. Lal and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 100, (1987).
- [45] Ved Prakash, S.N. Choudhary, T.P. Sinha, *Physica B* **403**, 103-108, (2008).
- [46] R.M Neagu, E. Neagu, N. Bonanos, P. Pissis, *J. Applied Physics* **88**, 6669-6677, (2000).
- [47] X. Guo, C. Pithan, C. Ohly, C.-L. Jia, J. Dornseiffer, F.-H. Haegel, R. Waser *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082110 (2005).
- [48] M. Cherry, M.S. Islam and C.R.A. Catlow, *J. Sol. Stat. Chem.* **118**, 125, (1995).